

STADT DER WISSE • VERSTÄNDNIS • MIT DEN

FACHEN • WISSEN • SICHERHEIT

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades
eines Dr. rer. nat.

Verfasser von
Dipl. - Chem. Eduard E o v e r l a
aus Bielefeld

Verlag von

Diesverleghende Arbeit wurde am Kaiser - Wilhelm
Institut für Medizinische Forschung in Berlin a. d. W. auf
Anregung von Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Hermann F I S C H E R
mit dem Titel des Instituts ausgeführt.

Herrn Aufwandsverwalter Dr. Hermann F I S C H E R
spreche ich für alle Unterstützung und bereitwillige Beratung
meinem verehrlichen Institut aus.

Diesbezügliche ich Herrn Prof. Dr. Ing. G. F A S C H E R
als Referenten für die der Arbeit mitgetragene Literatur.

Bei der Durchführung der Versuche wurde ich von Herrn
Dr. Ferdinand V I E H M A N N in hervorragender
Weise unterstützt. Dem ihm bis ich an Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
<u>Schrifttum</u>	
a) Allgemeines	3
b) Das System $Fe - C - O$ ohne Berücksichtigung einer Bildung höherer Eisencarbid	5
c) Zur Frage einer Bildung höherer Carbid bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen	9
d) Magnetochemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Kohlung von Eisen	13
e) Zusammenfassung des Schrifttums	15
<u>Experimenteller Teil</u>	
<u>A. Chemische Untersuchungen</u>	
<u>I. Die Kohlung von Eisen - Katalysatoren im Rahmen ihrer Vorbehandlung zur Mitteldrucksynthese</u>	<u>16</u>
1. Untersuchung von unter verschiedenen Bedingungen gekohlten Eisen - Katalysatoren durch Säurerersetzung	18
a) Freier Kohlenstoff	20
b) Gebundener Kohlenstoff	24
2. Der Sauerstoffgehalt des gekohlten Katalysators	31
3. Hydrierender Abbau eines formierten Eisen - Katalysators	36
Zusammenfassung I	39
<u>II. über das Verhalten von Eisen - Katalysatoren während der Mitteldrucksynthese</u>	<u>39</u>
1. Untersuchungen über den Einfluss des carbidischen Kohlenstoffs auf die Umsetzleistung von Eisen - Katalysatoren	39
2. Die Abscheidung von freiem Kohlenstoff am Eisen - Katalysator	45
Zusammenfassung II	48
<u>B. Magnetochemische Untersuchungen</u>	
I. Beschreibung einer magnetischen Waage	50
II. Verversuche	53
III. Zur Frage der Bildung kohlenstoffreicher Eisencarbid	55
<u>IV. Untersuchungen über die Kohlung von Eisen - Katalysatoren</u>	<u>64</u>
a) Kohlung von Eisenoxyd	65
b) Kohlung eines alkalisierten Eisen - Katalysators	68
c) Kohlung eines kupferhaltigen, alkalisierten Eisen - Katalysators	69

	Seite
V. Das Verhalten von Eisen - Katalysatoren bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen	74
a) Mitteldrucksynthese	74
b) Hochdrucksynthese	81
VI. Der Einfluss des Carbidgehaltes auf die Umsatzleistung von Eisen - Katalysatoren	97
VII. Zur Frage des Fischer - Tropach - Prozesses	101
Besprechung der Versuchsergebnisse und Zusammenfassung	103
Schrifttum	108

Anhang 1: Kurvenbilder zu den magnetischen Untersuchungen.

E i n l e i t u n g

Ihre ersten Arbeiten zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Eisen - Katalysatoren führten Franz Fischer und H. F. O. P. e. A. an alkalisierten Eisensphären durch. Sie erhielten bei etwa 100 at und 350 - 450° ein Gemisch verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen, das sog. Synthol. Bei der Normaldrucksynthese verwandten Franz Fischer und H. Tropsch aktivere, beispielsweise durch Zersetzung von Eisennitrat hergestellte Katalysatoren, denen zur Erhöhung der Aktivität verschiedene Stoffe wie Kupfer, Mangan oder Alkali zugesetzt wurden. Mit diesen Katalysatoren wurden bei Atmosphärendruck je ein Wassergas 30 - 40 g flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe erhalten. Bei Verwendung von Eisenfällungskontakten benutzten Franz Fischer und seine Mitarbeiter in den Jahren 1934 - 36 die Ausbeuten auf etwa das Doppelte erhöhen, bei einer maximalen Lebensdauer der Katalysatoren von 4 - 6 Wochen. Im Gegensatz hierzu erhielten Franz Fischer und H. Fichter bei der Mitteldrucksynthese an Eisen - Katalysatoren (1937 - 1946) Ausbeuten von 130 - 150 g flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen je Mol $CO + H_2$ - Gemisch bei einer Lebensdauer des Katalysators von vielen Monaten bis zu mehreren Jahren. Die wesentlichen Merkmale dieses Verfahrens bestehen in einer geeigneten Vorbehandlung (Formierung) der durch Fällung hergestellten Eisen - Katalysatoren mit CO - haltigen Gasen bei Atmosphärendruck oder noch niedrigeren Drücken und einer Durchführung der Synthese bei etwa 10 - 30 at. Bei einem besonders aktiven Katalysator wird die Formierung beispielsweise mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 375° und die darauf folgende Synthese mit Wassergas bei 15 at und Temperaturen von 210 bis 250° durchgeführt.

Durch den Vergleich der sog. Formierung unterscheiden sich die von Franz Fischer und H. Fichter bei der Mitteldrucksynthese verwendeten Eisen - Katalysatoren grundsätzlich von Kobalt - und Nickel - Katalysatoren. Während die beiden letzteren durch eine Reduktion mit Wasserstoff in einen für eine Synthese von Kohlenwasserstoffen geeigneten Zustand versetzt werden können, ist dies bei den

Von Franz Fischer und H. Fiedler verwendeten Hilfs-Katalysa-
teren nicht der Fall. Mit Wasserstoff bis verbrauchten Mengen
sowie bis zur H₂O - Menge über die nur ...

Auftreten zunächst keine Bedeutung bei. Nach Boudnard ¹⁴⁾ wird die Reaktion $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C} + 39 \text{ Cal}$ durch die Oxyde des Eisens beschleunigt. Schenck und Zimmermann ¹⁵⁾ nehmen an, daß hierzu lediglich das freie Metall, besonders in fein verteiltem Zustande, befähigt ist. Solange genügend CO vorhanden ist, dient das Eisen nur als Katalysator, während es sich nach Überschreitung der $\text{CO} : \text{CO}_2$ Gleichgewichtskonzentration an der Reaktion beteiligt.

In mehreren Untersuchungsreihen befaßt sich Schenck ¹⁶⁾ eingehend mit den Oxydations-, Reduktions- und Kohlungegleichgewichten des Systems $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$ im Temperaturbereich $500 - 1100^\circ$. In der festen Phase können nebeneinander auftreten Fe_3O_4 , FeO , Fe , Fe_3C und C . Feste Lösungen der Eisenoxyde untereinander werden als Wüstit und metallähnliche Lösungen von Oxydul in Eisenmetall als Oxoferrit bezeichnet. Die Kohlungegleichgewichte wurden, im Gegensatz zu den Oxydations- und Reduktionsgleichgewichten, druckabhängig gefunden, da mit der Kohlungsreaktion eine Änderung der Zahl der Gasmoleküle verbunden ist. Die Beteiligung des Zementits an der Gleichgewichtseinstellung tritt schon unterhalb 400° in Erscheinung, während der freie Kohlenstoff erst bei 560° die Oxyde des Eisens zu reduzieren beginnt.

Im Hinblick auf die Wirkung von Aktivatoren in Hochkatalysatoren ist die Feststellung von Bedeutung, dass Oxyde die Gleichgewichtslage zwischen Gas und Festkörper verschieben können.

Schenck gibt seine Gleichgewichtsuntersuchungen in der folgenden schematischen Abb. 1 wieder:

Abb. 1

Gleichgewichte in der Gasphase des Systems $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$

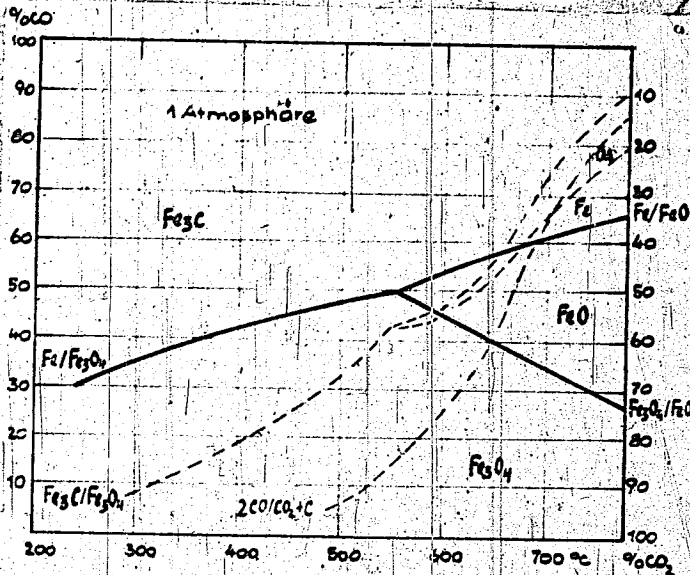


Abb 1 Gleichgewichte in der Gasphase
des Systems Fe - C - O
nach Schenk.

An diesem Gleichgewichtsdigramm ist bemerkenswert, daß die untere Existenzgrenze des FeO bei 560° liegt. Bereits aus den Arbeiten Chaudreau¹⁷⁾ war bekannt, daß dieses Oxyd unterhalb 560° zerfällt: $4 \text{ FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$.

Ebenso gibt Schnocke¹⁸⁾ an Hand neuerer Arbeiten eine quantitative Darstellung des Systems Fe - C - O ohne Berücksichtigung einer Bildung höherer Carbide.

Nach Tutiya¹⁹⁾, der Kohlenoxyd (in Eisendraht und Eisenpulver ersetzt), vorweg kompaktes Eisen nur einen ganz geringen katalytischen Einfluss ausüben. Mit steigender Versuchsdauer nimmt die katalytische Wirkung stark ab, wobei das Eisen in Carbid übergeht, während die Fe - Linien im Röntgenogramm verschwinden. Eisen wirkt also hiernach nicht selbst als wirksamer Katalysator, sondern sein Carbid, dessen Bildung bei der Berührung von Fe und CO gleichzeitig neben der CO - Spaltung vor sich geht:



Ebenso hält Frans Fischer²⁰⁾ eine Carbidbildung bei der katalytischen Zersetzung von CO an Eisen für wesentlich. Die Carbidbildung ist nach seiner Feststellung mit einer Treibwirkung des C verbunden, so daß sich das als Katalysator verwendete Eisen langsam in C "auflöst". Dieser günstige Einfluß des Eisen-Carbides werde durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff wieder aufgehoben, da dieser die Kristalle einhüllt.

Im Gegensatz hierzu betont Baußlich²¹⁾ mehrfach die Wirkung von metallischem Eisen als Katalysator. Er kommt in mehreren Untersuchungen zu der Ansicht, daß die Abscheidung von C unmittelbar aus dem CO erfolge. Auf Grund theoretischer Überlegungen erscheint die CO-Spaltung als ein Sonderfall der Adsorptionskatalyse an metallischem Eisen.

In neuerer Zeit gestaltet eine Arbeit von Kerber²²⁾, Wiener undlicher das Bild des thermischen CO-Zerfalls an Eisen klarer. Die genannten Autoren untersuchten die CO-Spaltung an Weichseisenpulver und Gemischen von Weichseisenpulver mit Graphit und Zementit (in Form von Reichseisenpulver). Die Untersuchungen erstreckten sich auf ein Temperaturgebiet von 300 - 1200°, wobei in strömendem CO gearbeitet wurde. Weichseisenpulver bewirkte erst um 900° eine starke Zersetzung des CO, die aber, verglichen mit den Gleichgewichtskonzentrationen der Boudouard'schen Kurve, nicht auf katalytischer Wirkung des Bodenkörpers, sondern auf chemische Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und Eisen zurückgeführt wird. Beimengungen von Graphit beeinflussten diese Wirkung von Weichseisenpulver bodenkörperseitig nicht. Wurde dem Katalysator aber Zementit zugesetzt, so zeigte sich zwischen 500 und 600° ein steil ausgeprägter Höchstwert der CO₂-Bildung, dessen Betrag von der Menge des eingesetzten Katalysators abhing. Stahlproben wirkten wegen ihrer bedeutend kleineren wirksamen Oberfläche viel weniger zersetzend als pulverförmige oder gepresste Bodenkörper.

Aufschlußreich sind die Ergebnisse mit verschiedenen Bodenkörpern bei isothermem Reaktionsverlauf. In Gegenwart zementithaltiger Reichseisenpulver ergab sich sofort nach Erreichung der Halte temperatur ein hoher CO₂-Gehalt, der einem Endwert von etwa 65% CO₂ zustrebte. Im Gegensatz hierzu war bei den Versuchen mit Weichseisenpulver immer erst eine Anlaufzeit von mehreren Stunden erforderlich, bis der CO₂-Gehalt dem gleichen Endwert zustrebte.

e) Zur Frage einer Bildung höherer Carbide bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen.

Hilpert und Diekmann²³⁾ untersuchten den Verlauf der C - Abscheidung an Fe₂O₃ bei etwa 800°. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die CO - Spaltung durch das Eisencarbid Fe₃C katalysiert wird. Durch Aufschmelzung dieses Carbides sollen sich C - reichere Carbide, wie Fe₂C oder FeC, bilden, die unter C - Abscheidung zerfallen. In dem Verhalten von bei 900° abgeschreckten und bei 200 - 600° angelassenen Fe₃C bei der Säureersetzung glauben die Verfasser eine Stütze für ihre Theorie zu finden.

Die magnetische Untersuchung der gekühlten Produkte ergab einen Curiepunkt bei 200°^{*)}. Allerdings schwanken die damaligen Angaben über den magnetischen Umwandlungspunkt des Eisencarbides Fe₃C noch stark, so daß die genannten Autoren über die Einheitlichkeit ihres Produktes in Zweifel sein mußten.

In einer Abhandlung über die CO - (CO₂ - Gleichgewichte bei der CO - Spaltung an Eisen vertritt auch Falcke²⁴⁾ die Theorie von Hilpert und Diekmann über die Bildung höherer Eisencarbide, ohne jedoch experimentelle Unterlagen hierfür zu bringen.

Rein hypothetischen Charakter hat auch die Stellungnahme von Johann²⁵⁾ zur Bildung von Ferrcarbiden im Sinne von Hilpert und Diekmann. Diese Ferrcarbide sollen sich durch einen hohen C - Dampfdruck auszeichnen, woraus sich ihre hohe Reaktionsfähigkeit erklärt. Ihr Auftreten bei der Benzolsynthese nach Fischer - Tropach wird als wahrscheinlich bezeichnet.

Im Gegensatz zu den vorerwähnten Autoren können Franz Fischer²⁶⁾ und H. Bahr die Bildung eines höheren Eisencarbides experimentell begründen: Aus ihren Kohlungekurven ermitteln sie den carbidischen C auf graphischem Wege und gelangen so zur Formel Fe₃C₄. Bei Auswertung der Versuchsergebnisse setzen sie allerdings das an Wasserstoff gebundene Eisen als FeO in Rechnung. Lagern gelangen sie durch hydrierenden Abbau des gekühlten Eisenpräparates bei 400° zu der Formel Fe₂O. Dieser Befund wird auf die Temperaturbeständigkeit des Carbides Fe₃C₄ zurückgeführt, das bei höheren Temperaturen in Sinne folgender Gleichung zerfallen soll:



*) als magnetischer Umwandlungspunkt (Curiepunkt) wird stets der Wendepunkt der Magnetisierungskurve bestimmt.

Auch Mittasch und Knaa²⁷⁾ können die Bildung eines höheren Fe - Carbides durch experimentelle Unterlagen wahrscheinlich machen. Durch Einwirkung eines $H_2 - H_2O$ - Gemisches auf $Fe(OH)_2$ bei 400° erhielten sie ein Carbide, dem sie die Formel Fe_2O zuschreiben. Die Verbindung soll sehr rasch in ein Gemisch von Fe, Fe_2O und O übergehen. Beim Zersetzen mit H_2SO_4 bei 50° wurde ein Gemisch von 75 % H_2 und 25 % KW, als CH_4 berechnet, erhalten.

Eingehender verfolgten Glund und Ritter²⁸⁾ die Bildung eines höheren Eisencarbides aus Eisenoxyd in strömendem CO bei niedrigen Temperaturen. Der Bodenkörper wurde bei 275° mit strömendem H_2 von Atmosphärendruck abgeant, wobei der carbidische Kohlenstoff als Nothan bestimmbar wurde. Aus ihren Entkohlungskurven schlossen sie auf ein Carbide der Zusammensetzung Fe_2O . Zum gleichen Ergebnis gelangten die genannten Verfasser, als sie aus ihren Kohlungskurven, die den gemessenen, in die feste Phase übergegangenen Kohlenstoff enthalten, den elementar abgeschiedenen Kohlenstoff auf graphischen Wege eliminierten. Danach werden von 100 Teilen Fe 10 - 12 Teile Kohlenstoff gebunden. Behr und Jessen²⁹⁾ fanden bei der Nachprüfung der Arbeit von Glund und Ritter, daß der Entkohlungstemperatur größte Sorgfalt zu widmen ist; der freie Kohlenstoff der Eisenoxyd - Präparate wird nach ihrer Feststellung bereits bei 280° hydriert, während der an reinem Eisen abgeschiedene Kohlenstoff erst von 320° ab mit Wasserstoff reagiert. Bei den Entkohlungsversuchen mit Wasserstoff wurden stets 7 - 8 % carbidischer Kohlenstoff gefunden. Fe war also immer mehr O hydriert worden, als dem O - Gehalt des Zementits entspricht, aber doch weniger als dem Carbide Fe_2O entsprechen würde. Hingegen konnte metallisches Eisen bei 225° bis zu der für Fe_2O erforderlichen Grenze aufgekehrt werden, worauf weiterer Kohlenstoff nicht sehr aufgenommen wurde. Bei höheren Kohlungstemperaturen erhielten Behr und Jessen wieder Produkte mit 7 - 8 % carbidischen Kohlenstoff, während bei Temperaturen über 400° dessen Menge auf den Gehalt des Fe_2O abnahm.

Das Auftreten eines höheren Eisencarbides beim CO - Zerfall an Eisenkatalysatoren wird von Tatya³⁰⁾ vermutet. Nach diesen Forscher ist die Verbindung bei niedrigen Temperaturen sogar alleiniges Endprodukt der Kohlung von Fe_3O_4 , Fe_2O , FeO und Fe wurden nicht gefunden. Bei $280 - 320^\circ$ ergab die CO - Reduktion von Fe_3O_4

ein Gemisch von Fe_2O und Fe_3O_4 , wobei die Menge des Zementits mit steigender Temperatur auf Kosten des höheren Carbides zunimmt. Von Bedeutung für die in der vorliegenden Arbeit zu behandelnden Fragen ist die Feststellung, daß das Carbid Fe_3C bei 270° nicht nur von Fe und seinen Oxyden gebildet wird, sondern auch bei der CO - Spaltung an Fe_2O entstehen kann.

In einer eingehenden Arbeit befaßt sich D. Hofmann⁵¹⁾ mit der Bildung von Kohlenstoff, Eisenoxiden und Eisencarbiden bei der Kohlungsreaktion. Verfasser findet, daß bei Überleiten von vollkommen sauerstoff - freiem Kohlenoxyd über reines, aus Eisenspannscharbenyl dargestelltes Eisen bis 560° im Bodenkörper stets Fe_2O_3 , neben Kohlenstoff, Zementit und sehr geringen Eisensmengen auftritt. Zwischen 560° und 655° enthält der Bodenkörper überwiegend FeO neben Kohlenstoff, sehr wenig Zementit, Eisen und Fe_2O_3 . Die Oxyde wurden durch Röntgenanalyse und Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Bodenkörpers nachgewiesen. Oberhalb 655° konnten keine Oxyde mehr gefunden werden, dagegen stets Zementit. Sauerstofffreie Bodenkörper konnten unter 655° nur bei sehr großer Strömungsgeschwindigkeit erhalten werden.

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird das durch die Kohlungsreaktion gelieferte Kohlendioxyd so schnell weggeführt, daß seine Konzentration unter dem Wert für die Eisen - Eisencarbidsynthese bzw. Eisen - Eisencarbids Gleichgewichte bleibt. Hofmann konnte dann im Bodenkörper nur Eisen und Zementit finden.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß stets, wenn Kohlenstoff abgeschieden wird, Zementit im Bodenkörper vorhanden ist. Dagegen erscheint eine Kohlenstoffabscheidung durch Zementitverfall, zumindest bei Temperaturen bis 450° , ausgeschlossen, da sich Zementit bei dieser Temperatur in einer Stickstoffatmosphäre nicht zersetzt. Auch eine rein katalytische Beschleunigung der Reaktion $2 CO = CO_2 + C$ hält der Verfasser für unwahrscheinlich. Die Eigenschaften des bei niedriger Temperatur aus Kohlenoxyd an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffs, insbesondere die Größe seiner Kristallite gegenüber dem bei derselben Temperatur aus Benzindampf durch rein thermischen Zerfall abgeschiedenen Elementkohlenstoff, lassen vielmehr vermuten, daß die Kohlenstoffabscheidung unter geringerer Überhitzung aus einem primär gebildeten Eisencarbid erfolgt.

Diese Annahme findet eine Stütze weiterhin darin, daß der Verfasser bei der Röntgenanalyse der Bodenkörper von Eisen -

d) Magnetochemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Kohlung von Eisen.

Nachdem die Magnetochemie, um deren Entwicklung sich besonders V. Klemm verdient gemacht hat, durch grundlegende Fortschritte in theoretischer und experimenteller Hinsicht mit Erfolg zur Lösung von Konstitutionsfragen herangezogen worden war, erschien es aussichtsreich, mit Hilfe dieses Verfahrens auch Einblick in die Kohlung von Eisenkatalysatoren zu gewinnen.

Auch in praktischer Hinsicht von Bedeutung sind die Untersuchungen an ferromagnetischen Material, die mit Erfolg zur Bestimmung von Zementit, besonders in Gemischen mit Eisen und Eisenoxiden, herangezogen wurden. Von älteren Arbeiten soll hier neben der bereits erwähnten Arbeit Hilbert's die Eisen- und Zementitbestimmung in NH_3 -Katalysatoren durch Hittlisch und Kuss³⁵⁾ genannt werden. Aus dem Verlauf der Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur gelang es, die Bildung von Fe_3C neben Fe bei der Zersetzung komplexer Eisencyanide nachzuweisen. Mehr im Rahmen der Färbung von Eisenkontakten liegen die magnetischen Untersuchungen der Kohlungsprodukte von Eisenkatalysatoren durch Kürber, Wiener und Fischer. Aus der Magnetisierungskurve, die einen Wendepunkt oberhalb 250° zeigt, schlossen die Verfasser auf Zementitbildung. Die katalytische Wirkung dieses Carbid bei der CO -Spaltung wird durch die Feststellung wahrscheinlich gemacht, daß seine Menge im Bodenkörper trotz starker C-Abscheidung konstant bleibt. Sie lassen jedoch die Frage offen, ob die C-Ausscheidung über höhere Carbide oder unmittelbar aus dem CO erfolgt. Eine Bildung weiterer Carbide war am Magnetisierungsverlauf nicht zu erkennen. Weiter ergaben die magnetischen Untersuchungen der Kohlung von Fe-Pulver bei 500° , daß dieses bis auf einen Rest von 3,5 % in Fe_3C übergeführt wird.

In neuerer Zeit haben Lange³⁶⁾ und Mathiessens magnetochemische Verfahren erfolgreich zur Untersuchung von Stählen herangezogen und entwickelt. Mit Hilfe einer geeigneten magn. Saugung³⁷⁾ wurden Sättigungsmagnetisierungen mit großer Genauigkeit bestimmt, so daß die quantitative Bestimmung des Carbid- und Ferrit-Gehaltes in Stählen ohne weiteres möglich ist.

Als interessante Variation magnetischer Untersuchungsmethoden sei noch ein von Westerhoff³⁸⁾ angegebenes Verfahren angeführt, das in einer Arbeit über Änderungen magnetischer Eigen-

schaften von Katalysatoren bei heterogener, katalytischen Prozessen angewandt wird.

Das Prinzip besteht darin, daß der ferromagnetische Kontakt einen Teil eines elektr. Schwingungskreises bildet, der mit einem zweiten Schwingungskreis von konstanter Frequenz gekoppelt ist. Jede Änderung der Permeabilität des Katalysators macht sich in einer Änderung der Selbstinduktion und damit der Frequenz seines Schwingungskreises bemerkbar.

Die in dieser Arbeit durchgeführten magnetischen Untersuchungen beziehen sich auf Eisen und seine ferromagnetischen Verbindungen. Die bekannten magnetischen Umwandlungspunkte sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Tafel 1

Curiepunkte von Eisen und seinen ferromagn. Verbindungen

Substanz	Umwandlungspunkt	Beobachter	Jahr
Fe	750°	P. Curie	1894
	785°	Jensen	1914
	765°	Henda	1914
	768°	Lange	1938
Fe ₃ O	180°	Wologdine	1909
	215°	Henda	1917
	215°		1928
	215°	Hittach	1928
	210°	Famman	1922
	205°	Lange	1938
Fe ₃ O ₄	570°	Huggitt	1928
	570°	Ishiyama	1917
	575°	Fakagi	1915
	569°	Kathira	1938
Fe ₂ O ₃ (kubisch)	500°	Hilpert	1909
	650°	Abraham	1925
	600°	Chevallier	1927
	675°	Huggitt	1928
		Chandren	
K ₂ OFe ₂ O ₃	150°	Hilpert	1909
CaOFe ₂ O ₃	455°	Forestier u. Chandren	1925

e) Zusammenfassung des Schrifttums.

Während die Kenntnis der beim CO - Zerfall an Fe und seinen Oxyden zwischen Bodenkörper und Gasphase sich einstellenden Gleichgewichte als gesichert gelten darf, sind die Auffassungen hinsichtlich des Reaktionsverlaufes am Bodenkörper nicht einheitlich. Für eine kritische Betrachtung der verschiedenen Versuchsergebnisse erscheint es zweckmässig, die Kohlungsreaktion bei hohen (oberhalb 900°), mittleren und niederen Temperaturen (Temperaturbereich bis 320°) zu unterscheiden. Das mittlere Temperaturgebiet ($400 - 500^{\circ}$) ist durch eine starke C - Abscheidung ausgezeichnet, während bei niederen Temperaturen die Bedingungen für eine Carbidbildung günstig liegen. Im Temperaturgebiet unterhalb 900° ist die Auffassung einer katalytischen Wirkung des eisenhaltigen Bodenkörpers allgemein. Zwei Theorien sind hier zu unterscheiden: Erstens die Theorie einer Oberflächenskatalyse des Kontakteisens und zweitens die Auffassung einer Zwischenbildung unbeständiger höherer Eisencarbid, aus deren Zerfall der elementar abgeschiedene Kohlenstoff hervorgeht. Bei der Theorie einer reinen Kontaktkatalyse ist nach einer Auffassung das Eisencarbid, nach einer anderen das metallische Eisen der Träger der katalytischen Wirksamkeit. Die Theorie der reaktionsvermittelnden höheren Eisencarbid, zunächst eine rein hypothetische Annahme, gewann an Wahrscheinlichkeit, als die röntgenographischen Untersuchungen von bei niedrigerer Temperatur mit CO behandelten Eisenpräparaten das Auftreten unbekannter Interferenzlinien ergaben. Auch der durch Wasserstoffabbau solcher Eisenpräparate bei niedrigen Entkohlungstemperaturen gefundene hydrierte Kohlenstoff läßt die Bildung höherer Eisencarbid als Fe_3C vermuten. Wenn demnach auch Anzeichen für eine Bildung solcher Carbid bestehen, so können die genannten Befunde doch nicht als Beweise für die Existenz bestimmter Verbindungen gelten. Z.B. ist in Betracht zu ziehen, daß sich im Bodenkörper durch Einlagerung eines Eisengitters aktivierter Kohlenstoff befindet, der von Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen so Methan hydriert wird. Einer weiteren Klärung bedarf die Frage, ob es sich bei den bei niederen Temperaturen gewonnenen Produkten um ein einheitliches Carbid handelt, oder ob sich Gemische verschiedener Eisen - Kohlenstoff - Verbindungen nebeneinander bilden. So lange hierüber keine Klarheit besteht, ist es nicht möglich, aus Kohlung- und Entkohlungskurven Carbidformeln abzuleiten. Die

Die bisherigen magnetischen Untersuchungen, die den Nachweis der Zementitbildung beim CO - Zerfall an Fe erbrachten, haben über die Bildung weiterer Carbide und über den Verlauf der Kohlung keinen Aufschluss erbringen können.

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die empirisch aufgefundenen Bedingungen für die Durchführung der Fischer - Tropfah - Synthese an Eisen - Katalysatoren theoretisch zu begründen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird das Verhalten von Eisen - Katalysatoren während des Formierungs - und Syntheseverganges durch Säureserzsetzung, hydrierenden Abbau und thermomagnetische Untersuchungen festgestellt. Nach Kenntnis der Vorgänge am Katalysator wird versucht, einen Zusammenhang zwischen dessen chemischer Zusammensetzung und seiner Leistung bei der Benzinsynthese aufzufinden, wobei über Bildung von Carbiden besonders Augenmerk geschenkt wird. Gleichzeitig soll an Hand der Ergebnisse der Reaktionsmechanismus des Fischer - Tropfah - Prozesses erörtert werden. Eine weitere Fragestellung bezieht sich auf die Bildung von freiem Kohlenstoff an Eisen - Katalysatoren bei ihrer Verbehandlung (Formierung) und während der Mitteldrucksynthese.

Experimenteller Teil.

A. Chemische Untersuchungen.

I. Die Kohlung von Eisenkatalysatoren im Rahmen ihrer Verbehandlung für die Mitteldrucksynthese.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Kohlungsreaktion an Eisenkontakten. In dem zweiten Teil wird das Verhalten der Eisenkontakte während der Kohlenwasserstoffsynthese untersucht. Der dritte Teil behandelt magnetische Untersuchungen auf dem Gebiete des Formierungs - und Syntheseverganges.

Zur Untersuchung dienten im ersten Teil dieser Arbeit ausatsfreie Eisenkontakte, die in der üblichen Weise durch Fällen einer Eisennitratlösung in der Hitze mit Soda hergestellt wurden. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Kaliumcarbonat alkalisiert und anschließend in Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die Korngröße betrug nach dem Aussehen 1 - 5 mm. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde eine größere Kontaktmenge hergestellt.

Die Eisen - Katalysatoren wurden in einem normalen Aluminiumblechofen bei 325° mit Kohlenoxyd behandelt. Dieser als Forderung bezeichnete Vorgang ist neben der Methode der Fällung und der Art der Zusatzstoffe von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirksamkeit des Katalysators.

Der Aluminiumblechofen (Abb. 2) besteht aus einem Aluminiumblechblock, in dem sich ein innen mit Kupfer ausgekleidetes eisernes Rohr befindet. Dieses Rohr wurde für Versuche bei erhöhten und verminderten Drücken verwendet, durch einen Temperaturregler wird die Versuchstemperatur auf 1° genau konstant gehalten.

Der Kontakt wurde in einer Menge, die 10 g Eisen entspricht, in einem Eisenschiffchen auf eine Schichtlänge von 30 cm verteilt und in die Mitte des Kontaktrohrs gebracht. Nachdem die gesamte Apparatur mit Kohlenoxyd ausgespült war, wurde bei 0,1 at Gasdruck aufgezogen. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Aluminiumblechblock mit nassen Tüchern abgekühlt, so daß die Temperatur in wenigen Minuten unter 200° sank. Durch diese Maßnahmen wurde sowohl während des Aufheizens, als auch während des Abkühlens eine nennenswerte gasförmige Kohlungreaktion verhindert.

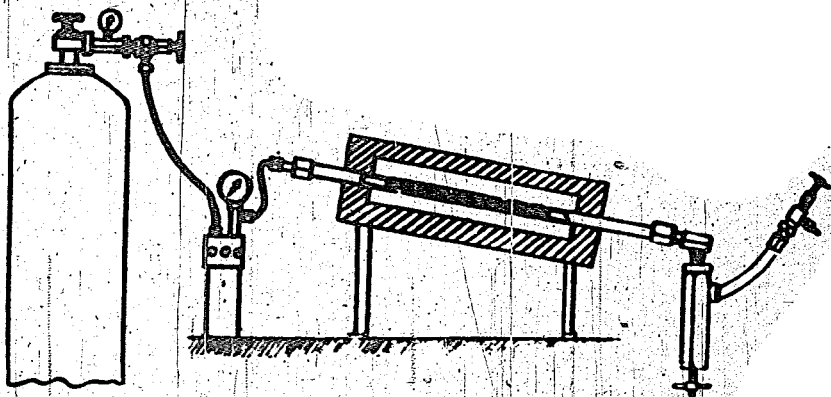


Abb. 2

Apparatur für Kohlungsversuche an Eisenkatalysatoren.

Die formierten Eisenkontakte sind stark pyrophor, durch Benetzen mit Wasser verlieren sie diese Eigenschaft. Deshalb wurde in das abgekühlte Kontaktrohr ausgekochtes, destilliertes Wasser gesaugt, worauf sich der Kontakt ohne Gefahr an die Luft bringen liess.

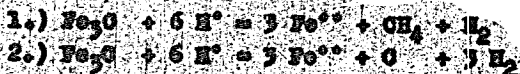
Die Aufbewahrung geschah in verschlossenen Flaschen unter ausgekochtem, destilliertem Wasser. Da sich bei hochaktiven Kontakten nach einiger Zeit eine Wassersteifentwicklung bemerkbar machte, war es notwendig, die formierten Eisenkontakte unmittelbar nach der Formierung zu untersuchen.

Es sollte zunächst der Kehlungsvergange während der Formierung in Abhängigkeit von den verschiedenen Kehlungsbedingungen und dann auch die Veränderung der Zusammensetzung des Katalysators während der Synthese untersucht werden. Im Zusammenhang mit der Frage des Reaktionsmechanismus der Synthese von Kohlenwasserstoffen interessierte, vor allem die Frage der Bildung von Carbiden.

1. Untersuchung von unter verschiedenen Bedingungen gekehlten Eisenkatalysatoren auf Kohlenwasserstoffe.

Da in der Literatur eine Reihe von Hinweisen zu finden sind, nach welchen es möglich ist carbidischen von elementarem Kohlenstoff unter Einhaltung gewisser Bedingungen durch Säuresersetzung des Carbidgehaltigen Materials zu trennen, wurde zunächst eine derartige Arbeitsweise angewandt. Die vorbehandelten Fe-Kontakte wurden in der in Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur mit Salzsäure versetzt. Hierbei entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffe die vom carbidischen Kohlenstoff herrühren, während die Menge des zurückbleibenden elementaren Kohlenstoffs dem in Kontakt in freies Zustande vorliegenden Kohlenstoff entsprechen soll.

Über das Verhalten des Eisencarbides Fe_3C gegenüber Säuren liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor. Nach Hilpert³⁹⁾ wird der Zementitkohlenstoff in Stählen durch die Einwirkung von starken Säuren vollkommen hydriert. Die kohlenstoffhaltigen Abscheidungen bei der Zersetzung bei 200 - 600° angelassener Stähle werden auf den Zerfall kohlenstoffreicher Carbide zurückgeführt. Hahnack und Stencher⁴⁰⁾ zeigten, daß die Säuresersetzung des Zementits nach zwei verschiedenen Reaktionen verlaufen kann :



Der Reaktionsverlauf wird von der Stärke der Säure, der Temperatur und der Konzentration der Ferrionen bestimmt. Während vollständige Abscheidung des Kohlenstoffs nach Reaktion 2) durch schwache Säuren in Gegenwart einer hohen Konzentration an Ferrionen erfolgt, wird die Intensität der Wasserstoffentwicklung und damit die Reaktion 1) durch heisse, starke Säuren bei niedriger Konzentration an Ferrionen begünstigt. Insbesondere nach einer Arbeit von Hittesch⁽¹⁾ und Russ ist man berechtigt, anzunehmen, daß die Säuresersetzung eines bei 1550° dargestellten Eisensulfids bei Einhaltung der erforderlichen Reaktionsbedingungen nach Gleichung 1) geleitet werden kann.

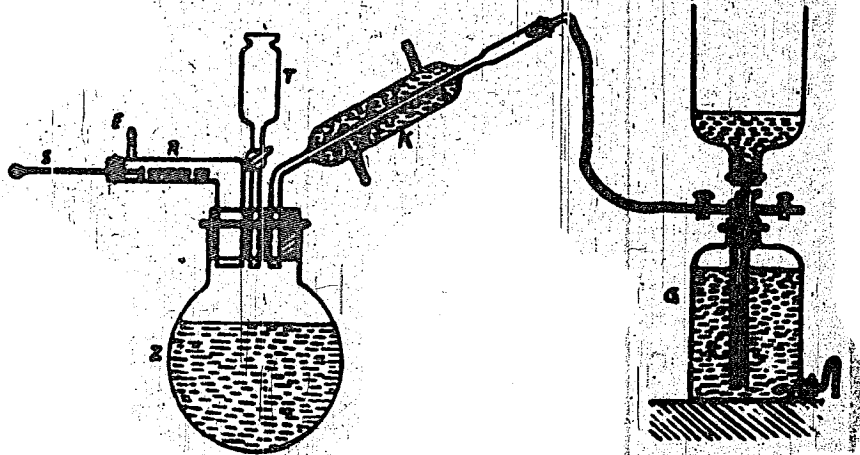


Abb. 3

Versuchsordnung zur Säuresersetzung von Eisenkatalysatoren

In dem in Abb. 3 wiedergegebenen, für die vorliegenden Versuche verwendeten Versuchskolben N befand sich 1 Liter 5-normale Salzsäure, die im Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt wurde. Der Kontakt wurde in Gleichhüpfchen gefüllt, die in das Glasrohr R gebracht wurden. Durch den Schieber S wurden die kontaktgefüllten Hüpfchen nacheinander, in den Versuchskolben gestossen. Diese Anordnung entspricht den Bedingungen der Säure-

Zersetzung des Sementits, wie, sie von Schanok festgestellt wurden. Es wurde die Bildung einer schädlichen Perleonen - Konzentration verhindert und für einen ausreichenden Überschuß an Säure gesorgt, da die angewandte Eisenmenge nur zwei bis drei Gramm betrug. Für die Beurteilung der quantitativen Verhältnisse muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die Zersetzung stets sehr rasch vor sich ging, sie war meist in wenigen Sekunden beendet. Nach beendeter Zersetzung wurde der Zersetzungskolben durch destilliertes Wasser aus dem Tropftrichter F bis nahe an die Mündung der Einleitungsrohre gefüllt und das Reaktionsgas mit Stickstoff (Einleitungsrohr B) in den Gasometer G gespült.

Das Gas enthielt neben dem aus Spulen verwendeten Stickstoff Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe in wechselnden Mengen. Durch Verbrennung der Kohlenwasserstoffe wurde der aus dem Eisen - erbidlen durch Säuresersetzung hydrierte Kohlenstoff als Kohlen - dioxyd bestimmt. Ihr wird in folgenden als gebundener Kohlenstoff bezeichnet. Der bei der Säuresersetzung von mit Kohlenoxyd be - handelten Eisenkontakten stets vorhandene elementare Kohlenstoff wurde von der Eisenausscheidung abfiltriert, getrocknet und verbrannt. Der Rückstand enthielt geringe Eisenmengen, die auch durch lange Säurebehandlung nicht zu entfernen waren. Das Eisen wurde titri - metrisch bestimmt.

a.) Dreier Kohlenstoff.

Bei der Säuresersetzung mit Kohlenoxyd verhandelter Eisenkontakte wird neben gebundenem Kohlenstoff stets elementarer Kohlenstoff gefunden. In folgenden wurde die Menge dieses elemen - taren Kohlenstoffs in Abhängigkeit von verschiedenen Kollungabe - dingungen untersucht. Als erstes wurde der Einfluss der Strö - mungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds auf die Kohlenstoffabschei - dung festgestellt. Es wurden jeweils über die 10 g Eisen ent - sprechende Kontaktmenge bei 325° und 0,1 at Kohlenoxyddruck, den Normalbedingungen der Fernleitung, 100 Liter Kohlenoxyd geleitet, das zuvor 2 Fässer mit Natronkalk und Aktivkohle passierte, um Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe aus dem Gas herauszunehmen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe bringt Tafel 2.

Tafel 2

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die
Abscheidung von elementarem Kohlenstoff

Versuchstemperatur :	325°
Druck	0,1 at
Eisenmenge	10 g

Versuch Nr.	Strömungsgeschwin- digkeit Liter je Stunde	Kohlungsdauer Stunden	Kohlenstoff g
1	100	1	0,56
2	40	2,5	0,95
3	4	15	2,21

Tafel 2 zeigt, daß mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit, d.h. mit zunehmender Berührungsdauer die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff zunimmt. Ähnliches kann festgestellt werden, wenn man bei gleichbleibendem Durchsatz (Ltr. CO/g Eisen und Stunde) bei verschiedenen Drucken arbeitet. Je niedriger der Druck desto niedriger ist die Aufenthaltsdauer des Kohlenoxyds am Kontakt und desto gering er auch die Kohlenstoffabscheidung. Bei einem Vergleichsversuch zu Versuch 3) der Tafel 2, bei welchem die Kohlenoxydbehandlung nicht bei 0,1 at, sondern bei 1 at durchgeführt wurde, wurden anstelle von 2,21 g Kohlenstoff 4,32 g Kohlenstoff je 10 g Eisen erhalten.

Tafel 3 bringt den Einfluss der Normaltemperatur auf die Kohlenstoffabscheidung.

Tafel 3

Der Einfluss der Temperatur auf die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff.

CO - Durchsatz : 4 Ltr. je Stunde und 10 g Fe
 Druck : 0,1 at
 Kohlungsdauer : 25 Stunden

Versuch Nr.	Versuchtemperatur C	Kohlenstoff g
1	175	0,00
2	225	0,07
3	275	0,89
4	325	2,21
5	425	10,02

Bei 175° findet noch keine Kohlenstoffabscheidung statt, der Kontakt war jedoch vollkommen schwarz gefärbt. Es findet bereits bei Temperaturen unterhalb 200° die Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 statt. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des

abgeschiedenen Kohlenstoffe zu und erreicht bei 425° 10,02 g Kohlenstoff je 10 g Eisen.

Bei Versuchstemperaturen bis zu 325° wurde der Kohlenstoff in grobkörniger, harter Form erhalten, während er bei 425° als russartiges, feines Pulver anfiel. Nach H. Hofmann sind die verschiedenen Eigenschaften des bei steigenden Temperaturen dargestellten Kohlenstoffs bedingt durch die Lagerung der Einzelkristallite und ihre mit steigender Darstellungstemperatur regelmäßig zunehmende Größe.

Tafel 4 bringt den zeitlichen Verlauf der Kohlenstoffabscheidung.

Tafel 4

Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit von der Zeit.

CO - Durchsatz : 40 ltr. je Stunde und 10 g Eisen

Druck : 0,1 at

Versuchstemperatur: 325°

Versuch Nr.	Kohlungsdauer Minuten	Kohlenstoff g
1	4,5	0,017
2	9	0,11
3	18	0,28
4	37,5	0,41
5	75	0,49
6	150	0,95
7	600	1,83
8	1500	3,23

Wie Versuch 1 der Tafel 4 zeigt, kann schon bei einer Kohlungszeit von 4,5 Minuten eine Kohlenstoffabscheidung nachgewiesen werden. Während der bei kurzen Kohlungszeiten abgeschiedene Kohlenstoff in voluminöser, flockiger Form erhalten wird, erscheint er bei längerer Kohlungszeit körnig und hart.

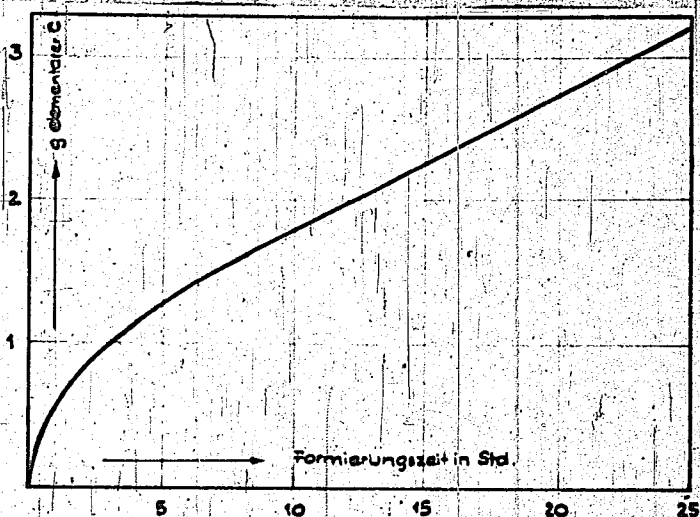


Abb. 4 Abscheidung von elementarem C in
Abhängigkeit von der Formierungszeit.

Abb. 4 gibt die in Tafel 4 erhaltenen Ergebnisse graphisch wieder. Nach etwa 2,5 Stunden erreicht die Abscheidungsgeschwindigkeit einen konstanten Wert, die Kohlenstoffabscheidung ist der Kehlungszeit proportional. Auch nach 25 stündiger Kehlungszeit, nachdem 1000 Liter Kohlenoxyd über den Kontakt geströmt sind, macht sich noch kein Nachlassen der Kohlenstoffabscheidung bemerkbar.

Nachdem die Zerfallreaktion des Kohlenoxyds unter verschiedenen Bedingungen von Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Druck und Kehlungsdauer an einem aktiven Benzinkatalysator untersucht worden war, wurde der Einfluss von Benzinkatalysatoren verschiedener Wirksamkeit auf die Kohlenstoffabscheidung festgestellt. Drei Bismekatalysatoren verschiedener Herkunft wurden je 2,5 Stunden bei 325° und 0,1 at mit 40 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde und 10 g Eisen behandelt. Nach dieser Verbehandlung wurden Teilproben dieser Kontakte auf ihren Gehalt an elementarem Kohlenstoff untersucht. Der Kontakt 2 7 enthält nach die zur Zeit je 10 g Eisen 0,81 g elementarem Kohlenstoff, der Kontakt 2 4 1,07 g Kohlenstoff und der Kontakt 2 3 1,75 g Kohlenstoff (Tafel 5). Bei der Synthese (15 at, 235°) ergaben alle drei Kontakte an ersten Be-

Betriebstag befriedigenden, d.h. 80 - 90 %igen Kohlenoxydumsatz. Während jedoch der Umsatz bei den Kontakten Z 7 und Z 4 nach 6 bis 10 Tagen absinken begann, blieb die Aktivität des Kontaktes Z 3 auch nach 35 Tagen Betriebsdauer völlig unverändert.

Tafel 5

Abhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung von der Wirksamkeit des Bensen - Katalysators.

CO - Durchsatz : 40 Ltr. je Stunde und 10 g Eisen
 Druck : 0,1 at
 Kehlungsdauer : 2,5 Std.
 Versuchstemperatur : 325°

Kontakt	Kohlenstoff	Abfall der Aktivität nach Tagen	Betriebsdauer
Z 7	0,61	6 - 10	
Z 4	1,07	6 - 10	
Z 3	1,75	Nach 35 Tagen noch volle Umsatzleistung.	

b) Gebundener Kohlenstoff

Der formierte Kontakt wurde in derselben Apparatur wie bei der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Kohlenstoffbestimmung ersetzt. Das Sersetzungs gas wurde quantitativ in den Gasometer gespült, und seine Gasmenge auf Normalbedingungen umgerechnet. In einer Probe wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Herausnahme mit konz. Schwefelsäure und der bei der Kontaktser - setzung sich entwickelnde Wasserstoff und die gesättigten Kohlen - wasserstoffe durch stufenweise Verbrennung bestimmt. In einer zweiten Probe wurden die gesamten Kohlenwasserstoffe mit Sauer - stoff an einem Kupferoxydkontakt bei heller Rotglut verbrannt und das Verbrennungs - Kohlendioxyd bestimmt.

Das eine etwaige Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe nicht zu schlechten Ergebnissen führte, ergab sich aus folgendem Ver - such:

Der Gesamtkohlenstoff eines formierten Kontaktes wurde einerseits durch Säureersetzung und andererseits durch Verbrennung in Sauerstoffstrom bestimmt. Im Falle der Säureersetzung ergab die Summe aus dem elementar abgetrennten Kohlenstoff und dem durch Verbrennung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe erhaltenen

Kohlenstoff 0,448 g je g Eisen. Die aus der Verbrennung des Kontaktes in Sauerstoffstrom erhaltene Kohlenstoffmenge betrug 0,423 g für ein Gramm Eisen. Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten befriedigend.

Zur Untersuchung der Carbidbildung unter verschiedenen Formierungsbedingungen wurde derselbe Weg wie bei der Kohlenstoffabscheidung eingeschlagen. Die 10 g Eisen entsprechende Kontaktmenge wurde in einem normalen Aluminiumblechofen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, Temperaturen, Drucken und Zeiten mit strömendem Kohlenoxyd behandelt. Gleichseitig wurde das Carbidbildungsvorgängen von Kontakten verschiedener Herkunft festgestellt.

Tafel 6

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Bildung von gebundenem Kohlenstoff.

CO - Druck : 0,1 at
 Versuchstemperatur : 325°
 Eisensmenge : 10 g

Versuch Nr.	Strömungsgeschwindigkeit ltr. je Std.	Kohlendauer Stunden	geb. Kohlenstoff g
1	100	1	0,263
2	40	2,5	0,436
3	3	25	0,434

Aus Tafel 6 geht hervor, daß die Strömungsgeschwindigkeit sich auf die Bildung von geb. C in gleichem Sinne wie auf die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff auswirkt (vgl. Tafel 2). Während jedoch der geb. C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 ltr. je Stunde nahezu einen Höchstwert erreicht hat, nimmt die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff weiterhin stark zu (Tafel 2, Versuche 2 und 3).

In der folgenden Versuchsreihe wird die Bildung von geb. Kohlenstoff bei verschiedenen Versuchstemperaturen dargestellt.

Tafel 7

Abhängigkeit des geb. Kohlenstoffs von der Kahlungstemperatur.

CO - Durchsatz = 4 Ltr. je Std. und 10 g Eisen
 Druck : 0, 1 at
 Kahlungsdauer : 25 Std.

Versuch Nr.	Versuchstemperatur ° C	gebildeter Kohlenstoff g
1	175	0,003
2	225	0,004
3	275	0,398
4	325	0,454
5	425	0,017

Bei 225° ist die Menge des geb. C noch sehr gering, nach 25 -stündiger Kahlungszeit liefert ein Eisenkontakt bei dieser Temperatur 0,004 g C je 10 g Eisen bei der Säuresersetzung.

Bei einer Kahlungstemperatur von 275° steigt die Menge des geb. C sprunghaft an, nach 25 -stündiger Kahlung ergab die Säuresersetzung 0,398 g C je 10 g Eisen. Bei 325° erreicht die Menge des geb. C einen Höchstwert von 0,454 g je 10 g Eisen. Bei einer Kahlungstemperatur von 425° fällt die geb. C - Menge wieder steil ab, wie Versuch 5 zeigt, wurden bei dieser Temperatur nur 0,017 g je 10 g Eisen gefunden.

Es ergibt sich hieraus die Tatsache, daß nur in einem verhältnismäßig engen Temperaturgebiet die Kahlung des Katalysators zur Bildung beträchtlicher Mengen an geb. C bei der Säuresersetzung führt. Die diesem geb. C entsprechende Carbidbildung erreicht somit im Gegensatz zur Bildung von freiem C bei 325° einen Höchstwert.

Abb. 5 bringt die Bildung von geb. C in Abhängigkeit von der Kahlungstemperatur graphisch. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Menge des geb. C bei 275° steil ansteigt und nach Erreichung des Höchstwertes wieder steil abfällt. Im Gegensatz hierzu steigt die Bildung von elementarem Kohlenstoff in untersuchten Temperaturgebiet mit steigender Temperatur stetig an.

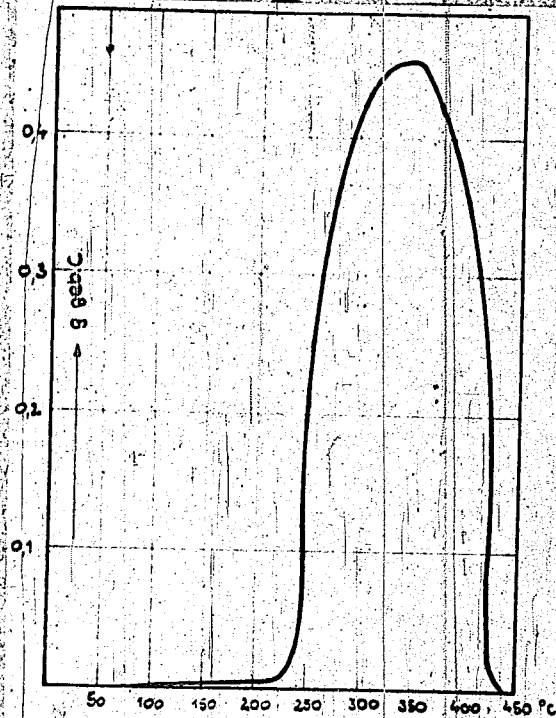


Abb. 5 Einfluss der Temperatur auf die Carbidbildung von Eisenkatalysatoren.

Tafel 8 bringt die Abhängigkeit der Bildung von gebundenem C von der Einwirkungsdauer des CO. Die erste Spalte der Tafel enthält die Reaktionszeit. Die Spalten 1 und 2 bringen die bei der Sauerstoffsersetzung gefundenen Mengen an gebundenem und freiem C. Spalte 4 enthält die entwickelte H_2 -Menge in cm³, Spalte 5 bringt das Volumen des bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe entstandenen CO_2 . Die 6. Spalte enthält das Verhältnis der Volumina von H_2 und CO_2 . Weiterhin bringt die Tafel die Gesamtzusammensetzung des bei der Kontaktirersetzung sich entwickelnden Gasgemisches.

Tafel 8

Abhängigkeit des gebundenen C von der Kohlungszeit.

Strömungsgeschwindigkeit : 40 Ltr. CO /Std.
 Temperatur : 325°
 Druck : 0,1 at
 Eisenmenge : 10 g

Kohlungszeit Minuten	geb. C g	freies C g	Analyse des Gärsetzungsgases:					Gärsetzungsgas:				
			H ₂ ccm	CO ₂ ccm	H ₂ %	CO ₂ %	alk %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	N ₂ %
4,5	0,001	0,017	---	---	---	---	5,0	0,0	0,8	0,4	19,1	
9	0,002	0,11	2,6	2,9	0,9	1	5,4	0,0	1,0	1,4	27,7	
18	0,019	0,28	72	39,4	2,0	1	0,6	2,0	0,0	6,2	85,7	
37,5	0,085	0,41	333	159	2,1	1	1,3	1,4	0,0	21,1	71,5	
75	0,201	0,49	775	374	2,1	1	2,9	1,2	0,0	38,6	57,5	
150	0,436	0,95	1950	813	2,4	1	4,3	0,7	0,0	57,5	32,4	
600	0,454	1,83	2110	844	2,5	1	3,6	1,7	0,0	33,7	34,8	
1500	0,457	3,23	2110	855	2,5	1	1,7	1,2	0,0	34,0	37,1	

Tafel 8 lässt erkennen, daß bereits nach einer Kohlungszeit von 4,5 Minuten nachweisbare Mengen an gebundenem und freiem C entstehen. Doch bleiben diese Mengen auch nach 9 Minuten noch gering. Nach einer Kohlungszeit von 75 Minuten ergab die Sauerstoffersetzung 0,201 g gebundenen und 0,49 g freien C. Die Wasserstoffmenge betrug 775 ccm je 10 g Eisen. Nach einer Kohlungszeit von 150 Minuten erreichte der Kohlungsgrad nahezu einen Endwert. Bei einer Verlängerung der Kohlungszeit auf 1500 Minuten stieg die Menge an gebundenem C nur sehr von 0,436 auf 0,457 g, der entwickelte H₂ von 1950 ccm auf 2110 ccm je 10 g Eisen. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Bildung von gebundenem C bei der Sauerstoffersetzung nach etwa 2 1/2 Stunden Kohlungszeit ihren Höchstwert erreicht hat. Die Carbidbildung des Katalysators ist also nach dieser Zeit praktisch beendet. Nach Erreichung des konstanten Wertes findet selbst nach 25-stündiger Kohlungszeit, nachdem 1000 Ltr. CO über den Katalysator geströmt waren, keine weitere Bildung von gebundenem C bzw. Carbid mehr statt. Eine längere Kohlungszeit würde sich sogar schädlich auswirken, da durch die

die fortgesetzte nebenher verlaufende Abscheidung von freiem C die aktiven Stellen verdeckt werden.

In die Spalte 6 der Tafel 8 ist das Volumenverhältnis von Wasserstoff zur Verbrennungs - Kohlensäure der Kohlenwasserstoffe eingetragen. Nach den gewählten Zersetzungsbedingungen müsste die Säurezeretzung des Bementits quantitativ im Sinne der beiden Gleichungen verlaufen :



Hiernach kann das Volumenverhältnis $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ niemals grösser als 2 : 1 werden. Da nach Tafel 8 bei erschöpfender CO - Behandlung ein Verhältnis von 2,5 : 1 erreicht wird, kann für diesen H_2 - Überschuss zunächst eine Bildung von freiem Eisen bzw. unvollständige Carbidbildung verantwortlich gemacht werden. Die Klärung wird an Hand der magnetischen Untersuchungen erörtert werden.

Abb. 5 bringt die aus den Versuchen entsprechend Tafel gefundene Abhängigkeit der Bildung von gebundenem C von der Kohlengedauer graphisch.

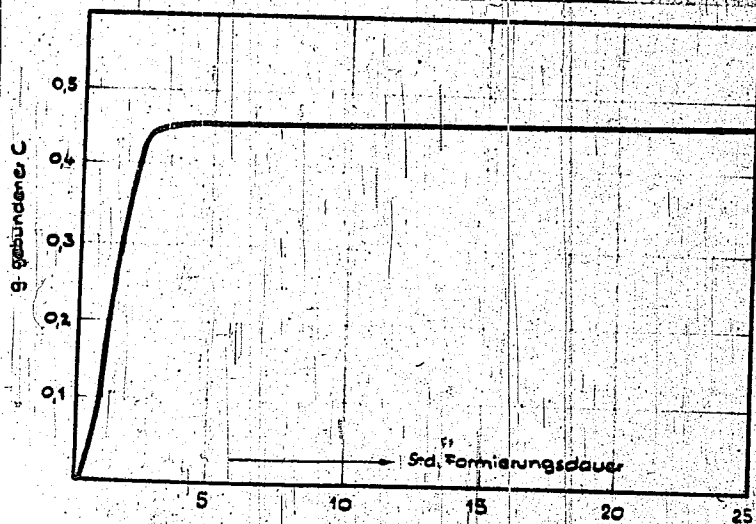


Abb. 6 Carbidbildung bei der Formierung eines Eisenkatalysators.

Wie ein Vergleich der Abb. 6 und 4 zeigt, macht sich die Beendigung der Bildung von gebundenem C auch an der Abscheidung von freiem C bemerkbar. Die C - Abscheidung verläuft nach Erreichung des konstanten Carbidgehaltes linear, während sie in der Aufkühlungsperiode einer anderen Funktion folgt.

Eine Untersuchung der Frage des Einflusses des CO - Druckes (Tafel 9) ergab, daß eine Steigerung des Druckes eine Verminderung des gebundenen C zur Folge hat entgegen dem Verhalten des freien C.

Tafel 9

Einfluss des Druckes auf die Bildung von gebundenem C.

Strömungsgeschwindigkeit :	4 ltr. CO/Std.		
Temperatur :	325 °		
Kühlungsdauer :	25 Std.		
Eisenmenge :	10 g		
Kontakt Nr.	CO - Druck at	gebundener Kohlenstoff g	H ₂ ccm
1	0,1	0,45	2220
	1,0	0,34	1570
	15,0	0,10	540
2	0,1	0,50	2530
	15	0,33	1920

Zur näheren Charakterisierung der aus den Eisencarbidern durch Säuresersetzung entwickelten Kohlenwasserstoffe wurde deren C - Zahl bestimmt. Zu diesem Zweck wurden in einer Probe die gesamten Kohlenwasserstoffe verbrannt und als Verbrennungs - CO₂ bestimmt. Von diesem Wert wurde das Volumen des Verbrennungs - CO₂ der gesättigten Kohlenwasserstoffe abgezogen. Diese Differenz, die dem Volumen des Verbrennungs - CO₂ der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entspricht, wurde durch das Volumen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dividiert. In analoger Weise wurde die C - Zahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe bestimmt.

In Tafel 10 sind die bei verschiedenen langer Kohlungsdauer eines Katalysators erhaltenen C - Zahlen wiedergegeben.

Tafel 10

Die C - Zahl nach verschiedenen Kohlungszeiten.

Kohlungszeit Std.	C - Zahl der gesättigten KW	C - Zahl der ungesättigten KW
1 1/4	2,2	4,7
2 1/2	1,7	4,5
10	1,9	4,3
25	1,7	—

In Tafel 10 ist die hohe C - Zahl des ungesättigten KW auffallend. Danach ist auch die Gegenwart von C₅ - Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich. Die C - Zahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist im Gegensatz hierzu recht niedrig. Ein Einfluß der Kohlungszeit läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen.

2. Der Sauerstoffgehalt des gekohlten Katalysators.

Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung formierter Eisen - Kontakte war es notwendig, ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen. Unter den Bedingungen der Vorbehandlung des Katalysators sind als feste Phasen bekannt :



Zwischen diesen Komponenten treten in Gegenwart eines CO/CO₂ - Gemisches folgende Umsetzungen ein :



Zunächst wurde festgestellt, wieviel CO₂ das zur Formierung (Kohlung) verwendete CO am Ende der Vorbehandlung des Katalysators enthält. Tafel 11 bringt den Gehalt des Formierungsgases an CO und CO₂ nach verschiedenen Zeiten.

Tafel 11

CO₂ - CO - Gehalt des Endgases bei der Formierung.

Strömungsgeschwindigkeit :	4 Ltr. CO/Std.	
Temperatur :	325 °	
Druck :	0,1 at	
Formierungsdauer Minuten	CO ₂ %	CO %
25	53,2	27,7
55	38,5	50,0
75	39,8	50,1
119	40,5	50,1
165	40,2	50,6
305	32,6	58,1
365	28,2	61,6
425	25,2	66,7
605	11,6	80,5
1380	6,2	84,8
1500	5,9	85,5

Gemäss Tafel 11 erreicht die Gaszusammensetzung nach 24 Std. einen konstanten Endwert von 5,9% CO₂ und 85,5% CO. Bei dieser Gaszusammensetzung ist bei einer Versuchstemperatur von 325° nur Fe bzw. Fe₃O₄ beständig, wie das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Fe - O - CO zeigt.

Die CO₂ - CO - Werte des Kehlungsendgases entsprechen einer Gaszusammensetzung, wie sie am Ende der 30 cm langen Katalysatorschicht in Erscheinung tritt. In Richtung des Gaseintritts nimmt der CO₂ - Gehalt stetig ab, so daß diese Kontaktschichten noch weiter im Beständigkeitsgebiet des freien Eisens und Eisencarbides liegen.

In Abb. 7 ist der Verlauf des CO₂ - Gehaltes des Kehlungs- endgases graphisch dargestellt.

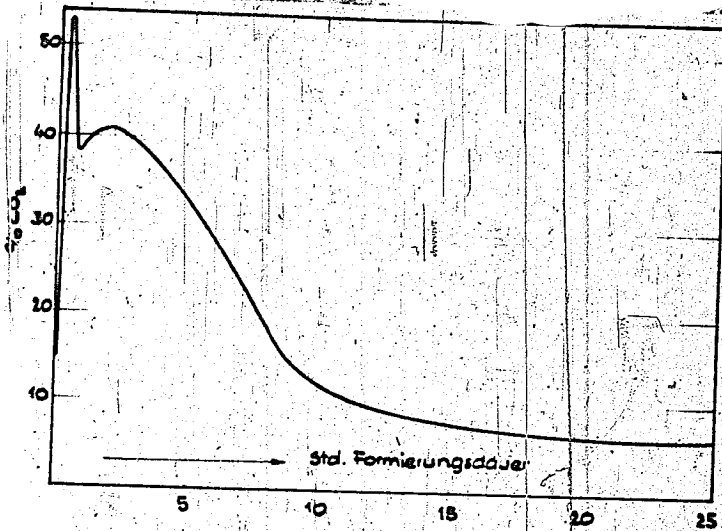


Abb. 7 CO₂ - Gehalt des Endgases bei der Formierung.

Im Verlaufe der ersten 45 Minuten steigt der CO₂ Gehalt steil an und fällt ebenso steil wieder ab bis auf einen Wert von 18,5%. Diese starke CO₂ - Bildung entspricht der Reduktion des Fe₂O₃ zu Fe₃O₄. Der CO₂ - Gehalt steigt nun wiederum und erreicht nach 2 Stunden Kohlunngszeit ein zweites Maximum mit 40,5% CO₂. Dieser Kurvenverlauf entspricht der Reduktion von Fe₃O₄ zu Fe und der damit einsetzenden Kohlunngsreaktion (bei hoher Strömungsgeschwindigkeit tritt die Kohlunng schon nach wenigen Minuten ein). Mit Beendigung der Reduktion und der Carbidbildung nähert sich der CO₂ - Gehalt einem konstanten Wert. Es findet nur noch Spaltung des CO statt.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts wurde der Kontakt bei 250° in einem sauerstofffreien Stickstoffstrom getrocknet. Das Kontaktschiffchen befand sich hierzu in einem Hartglasrohr, das von einem elektrischen Ofen beheizt wurde. Nach dem Trocknen wurde bei 600° mit Wasserstoff reduziert. Der Wasserstoff wurde zuvor durch eine auf 400° erhitze Kupferspirale von Sauerstoff befreit. Zur Entfernung von Feuchtigkeit wurde das Gas durch mehrere Trockentürme

Zur Entfernung von Feuchtigkeit wurde das Gas durch mehrere Trockentürme geleitet, die mit CaCl_2 gefüllt waren. Das durch Reduktion der Eisenoxyde gebildete Wasser wurde in einem mit CaCl_2 beschickten U-Rohr absorbiert und durch Auswiegen bestimmt. Der reduzierte Kontakt wurde zur Eisenbestimmung bis zum Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung mit Salzsäure behandelt. In Filtrat wurde das Eisen titrimetrisch bestimmt.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde der O_2 -Gehalt eines nicht gekohlten Eisenoxydpräparates bestimmt. Der analytische Befund ergab 0,3570 g Fe und 0,1648 g Sauerstoff. Von 100 g Eisen wurden somit 42,5 g Sauerstoff gebunden, in $\text{Oxyd Fe}_2\text{O}_3$ werden von 100 g Eisen 43,0 g Sauerstoff gebunden. Damit ist gleichzeitig erwiesen, daß der durch Fällung aus Eisennitratlösung hergestellte Katalysator nach dem Trocknen fast nur freisetztiges Eisen in Form von H_2O_2 bzw. dessen Hydraten enthält.

Der Verlauf der Reduktion eines Eisenskatalysators wurde durch Bestimmung des Sauerstoffgehaltes nach verschiedener Kehlungs-dauer festgestellt.

Tafel 12

Der Sauerstoffgehalt eines Eisenskatalysators in Abhängigkeit von der Kehlungs-dauer.

Strömungsgeschwindigkeit :	40 Ltr./CO/Std.
Kehlungs-temperatur :	325°
Druck :	0,1 at
Kehlungs-dauer Minuten	g Sauerstoff je 100 g Eisen
0	42,60
9	30,95
37	18,95
150	0,59
600	0,45
1500	0,39

Der niedrige Sauerstoffgehalt bei länger gekohltem Kontakt fällt in Tafel 12 besonders auf. Am Ende der Kehlung liegt demnach nur noch 1 % des Eisens als Oxyduloxyd vor. Abb. 8

stellt den aus Werten der Tafel 12 erhaltenen Verlauf der Reduk-
tion durch Kohlenoxyd graphisch dar.

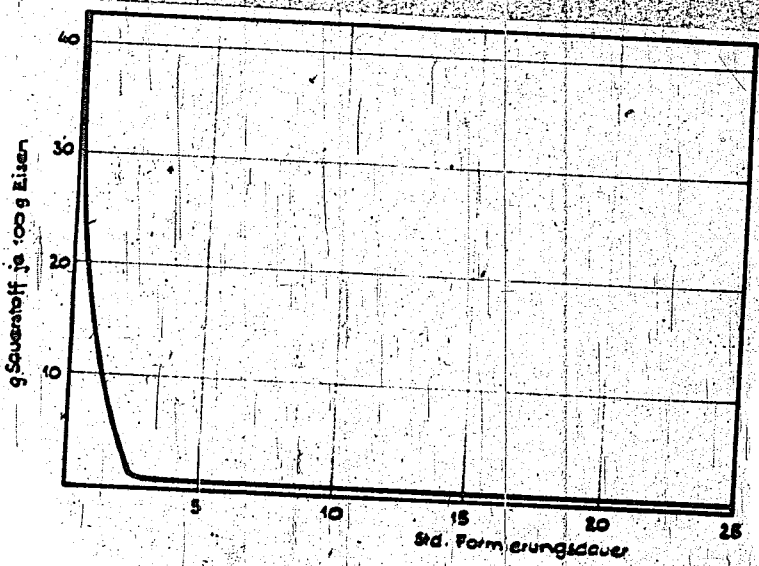


Abb. 8 Sauerstoffgehalt bei der Formierung
eines Eisenkatalysators.

Die Reduktion ist nach $2 \frac{1}{2}$ Std. Kohlenszeit praktisch
beendet. Dieses Verhalten kommt auch durch den gebundenen Kohlen-
stoff zum Ausdruck, der nach derselben Zeit einen Höchstwert er-
reicht hat (Tafel 9 und Abb. 6)

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des CO auf die
Reduktion von Eisenkatalysatoren wurde in analoger Weise wie bei
der Bestimmung des gebundenen und elementaren C dadurch festge-
stellt, daß jeweils 100 Ltr. CO bei verschiedenen Strömungsge-
schwindigkeiten über den Katalysator geleitet wurden. Die in
Tafel 13 gezeigten Ergebnisse wurden bei 325° und 0,1 at CO-
Druck erhalten.

Tafel 13

Verlauf der Reduktion bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

Strömungsgeschwindigkeit Ltr. CO/Std.	Kohlungszeit Std.	Sauerstoffgehalt Sauerstoff je 100 g Fe
40	2 1/2	0,59
4	25	1,26

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 Ltr. CO/Std. ergab der Katalysator nach 2 1/2 Std. CO - Einwirkung einen Sauerstoffgehalt von 0,59 g Sauerstoff je 100 g Eisen (Taf. 13). Wurde die Strömungsgeschwindigkeit auf 4 Ltr. CO je Stunde verringert, so enthielt der Katalysator nach 25-stündiger Kohlungszeit 1,26 g Sauerstoff je 100 g Eisen. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit hat bei der gleichen Gasmenge eine weitgehendere Reduktion zur Folge. Zur Erzielung eines weitgehend sauerstofffreien Bodenkörpers sind hohe Strömungsgeschwindigkeiten erforderlich.*)

2. Hydrogengerade Abbau eines forzierten Eisenskatalysators

Zur Lösung der Frage nach der Zusammensetzung der gebildeten Eisenkarbide erschien ein erschöpfende Abbau mit H_2 bei Atmosphärendruck geeignet. Diese Methode ist wiederholt zur Bestimmung des carbidischen C in gebildeten Eisenpräparaten herangezogen worden. Sie beruht darauf, daß die Hydrierung des carbidischen Kohlenstoffs zu Methan bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, als die des elementaren. Nach den Feststellungen von Bahr und Jansen wird freies C, das bei der Kohlung von Eisenoxiden entstanden ist, bereits bei 200° hydriert. Die genannten Verfasser, die bei höheren Temperaturen stets stark streuende Ergebnisse erhielten, fanden als günstigste Temperatur für die Hydrierung des carbidischen Kohlenstoffs $250 - 265^\circ$. Bei dieser Temperatur erscheint eine Hydrierung von freiem C ausgeschlossen, während die Hydrierung von carbidischem C noch mit ausreichender Geschwindigkeit verläuft.

*) Nach U. Hofmann läßt sich bei höheren Temperaturen und grossen Gasströmungsgeschwindigkeiten ein völlig sauerstofffreier Bodenkörper erhalten.

Ein saureisener Eisen - Kontakt wurde in Aluminium - Blockofen bei 325° 8 Stunden lang mit Kohlenoxyd behandelt (Strömungsgeschwindigkeit 40 Ltr./Std.), sodaß eine erschöpfende Carbid - bildung gemindert erschien. Nach der Aufkohlung wurde der Kontakt bei 263° mit Elektrolytwasserstoff bei gewöhnlichem Druck behandelt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,8 Ltr./Std. Das Gemisch von Wasserstoff und Methan wurde in einem Gasometer aufgefangen. Die Hydrierung wurde jeweils nach 24 Stunden unterbrochen und der aus dem Carbidabbaun entstehende Methankohlenstoff bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Wasserstoff - Methangemisch bei 280° solange über Kupferoxyd geleitet, bis die Hauptmenge des Wasserstoffes verbrannt war. Das Restgas wurde mit Kohlendioxyd über ein Dreiwegestück in einen weiteren Gasometer gespült. Aus einer Probe wurde nach Entfernung des zum Spülen verwandten Kohlendioxydes der CH_4 - Gehalt durch Verbrennung ermittelt.

Mittels dieses Verfahrens wird nicht nur eine grössere Sauerstoffigkeit durch die Anreicherung des Methans erreicht, es ist auch möglich, den seitlichen Verlauf der Hydrierung zu verfolgen, wie er in **Abb. 5** dargestellt ist.

Entkohlung eines ferrisierten Eisankontaktes.

Strömungsgeschwindigkeit :	0,8 Ltr./Std.
Temperatur :	263°
Fe :	10.060 g

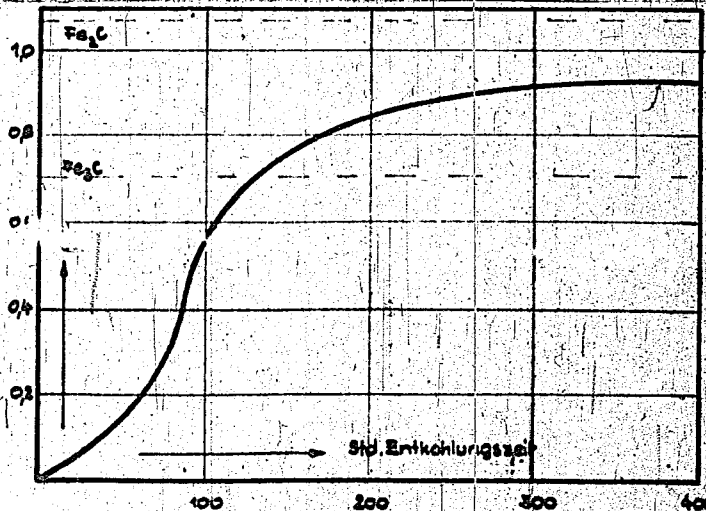


Abb. 5 Entkohlung eines ferrisierten Eisankontaktes.

Nach 408 Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Die durch die Wasserstoffbehandlung abgebaute Kohlenstoffmenge betrug 0,939 g (bezogen auf 10,060 g Eisen). Der entkohlte Kontakt wurde mit Salzsäure zersetzt. Das Zersetzungsgas enthielt keine Kohlenwasserstoffe, was als ein Beweis für die erschöpfende Hydrierung des carbidgeichen Kohlenstoffs gelten kann.

Der Kontakt enthielt 10,060 g Eisen und 0,048 g Sauerstoff, sodaß zur Carbidbildung 9,934 g Eisen zur Verfügung standen. Dieser Eisensmenge entsprachen 0,939 g Kohlenstoff. Hieraus würde sich ein Carbid mit 8,64 % Kohlenstoff ergeben. Dieser Kohlenstoffgehalt ist niedriger als er einem Carbid der Formel Fe_3C mit 9,71% Kohlenstoff entsprechen würden aber doch bedeutend höher als in dem Carbid Fe_2C mit 6,58% Kohlenstoff. Anschaulich werden diese Verhältnisse durch Abb. 9 dargestellt. Dort sind die entsprechenden Kohlenstoffwerte für Fe_2C und Fe_3C als Waagerechte eingetragen. Auf die Ordinate ist die durch Hydrierung abgebaute Kohlenstoffmenge aufgetragen, auf die Abszisse die Hydrierungszeit in Stunden. Die Entkohlungskurve verläuft demnach zwischen beiden Waagerechten, d.h. der Kohlenstoffgehalt verhält sich wie ein Gemisch von Fe_2C mit einem C-reicheren Eisencarbid.

Der von carbidgeichem C befreite Katalysator ergab bei der Säuresersetzung folgende Werte:

gebundenes C	elementares C	Wasserstoff	Eisen
0,00 g	1,40 g	3800 ccm	10 g

Der hohe H_2 -Gehalt erklärt sich aus dem Fehlen des gebundenen Kohlenstoffs, der zur Hydrierung einen beträchtlichen Teil des H_2 verbraucht. Bemerkenswert ist der niedrige Gehalt an freiem C. Ein unter gleichen Bedingungen gekohlter Kontakt liefert bei der direkten Säuresersetzung 1,6 - 1,8 g freies C je 10 g Fe (siehe Tafel 4), während nach dem Abbau mit Wasserstoff nur noch 1,4 g vorhanden sind. Die Frage der Ursache des Abweichens der nach den beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Werte wie auch die Frage der Bildung höherer Eisencarbidverbindungen werden in einem späteren Abschnitt behandelt.

Wie Abb. 9 zeigt, erreicht die Entkohlungsgeschwindigkeit bei 0,8 ltr. H_2 /Std. erst nach ca. 90 Std. ihren Höchstwert.

Zusammenfassung

Der Kehlunqsvorgang während der Formierung von Eisenkatalysatoren wurde mit Hilfe der Methode der Säuresersetzung verfolgt. Die Bildung von freiem C wird durch Temperaturerhöhung, Druckerhöhung und Steigerung der Aktivität des Katalysators begünstigt. Dagegen verreiht die Carbiddildung nach einer relativ kurzen Formierungszeit einen Endwert, der sich durch einen niedrigen Sauerstoff - Gehalt des Kontaktes zu erkennen gibt. Erschöpfende Carbiddildung findet nur bei niedrigen CO - Drucken in einem engen Temperaturbereich statt, dessen Optimum bei 325° liegt.

Oxydations - Reduktions - Gleichgewichtseinstellungen zwischen Gas und Bodenkörper finden nicht statt.

Ein formierter Eisen - Katalysator wurde mit H₂ von Atmosphären - Druck bei 265° bis zur Beendigung der Methanbildung reduziert. Die analytischen Werte ergeben eine Carbiddormel von Fe_{2,28} C. Die Methode der Säuresersetzung liefert dagegen nur halb so hohe Werte an gebundenem C. Ferner ergibt die Säuresersetzung der gekühlten Katalysatoren einen Wasserstoff - Überschuss gegen - über der berechneten Menge.

II. über das Verhalten von Eisenkatalysatoren während der Mitteldrucksynthese.

1.) Untersuchungen über den Einfluss des carbidischen Kohlenstoffes auf die Umsatzleistung von Eisenkatalysatoren.

In der Hinsichtung zu dieser Arbeit sind die beim Überleiten von Kohlenoxyd über die Metalle der Eisenqruppe entstehenden Gas - Carbide als die wahrscheinlichen Zwischenprodukte der Benzinsynthese angesehen worden. Nachdem die Bildungsbedingungen dieser Carbide an reinen Eisenkontakten studiert waren, wird in einem zweiten Teil ihr Verhalten unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoff - Synthese untersucht. Gleichzeitig soll die Abscheidung von Kohlenstoff während des Betriebes eingehend erörtert werden.

Zur Untersuchung dienten wieder unstaufreie, alkalisierte Eisenkontakte. Nachdem die formierten Kontakte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in Betrieb gewesen waren, wurden die in der in Abb. 3 dargestellten Zersetzungsapparatur zersetzt.

Da sich während des Betriebes am Kontakt nachscheidende Paraffine abscheiden, wurde vor der Zersetzung erschöpfend mit

Toluol extrahiert. Durch Auswaschen mit Methanol wurde der extra-
hierte Kontakt vom Toluol befreit und dann das Methanol durch
Wasser herausgewaschen.

Es war nun zunächst festzustellen, ob bzw. inwieweit
der Kontakt während der Extraktion und des Auswaschens Verände-
rungen erleidet. Zu diesem Zweck wurde ein Teil eines formierten
Kontaktes in normaler Weise zersetzt, während ein zweiter Teil vor
der Zersetzung einer Extraktion mit Toluol unterworfen wurde. Das
Ergebnis dieser beiden Zersetzungen bringt folgende Tafel:

Tafel 14

Der Einfluss einer Extraktion mit Toluol auf den Kontakt,

Behandlung	gebundener O g	elementarer O g	Wasserstoff cm ³
formiert	0,450	5,75	2104
nach der For- mierung 16 Std. m. Toluol extra- hiert	0,426	5,85	1945

Die Auswirkungen der Extraktion mit Toluol auf die Er-
gebnisse der Sphäreszerersetzung können als innerhalb der Fehlergrößen
liegend betrachtet werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß der
Kohlungsgrad, d.h. der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff und Oxydul-
oxyd in starkem Maße von der Art der Kühlung abhängt. Es war nun
wichtig, die Wirksamkeit dieser in verschiedener Weise formierten
Kontakte für die Kohlenwasserstoffsynthese festzustellen.

Tafel 15

Die Abhängigkeit der Leistungsdauer vom Druck bei der
Formierung.

CO-Druck bei der Formierung	CO-Umsatz
2 atm	nach 3 Wochen noch Höchst- ausbeuten,
15 atm	nach 3 Wochen vollständig abgefallen.

Aus Tafel 15 ist der Vorteil der Formierung bei niedrigen
Drücken gegenüber einer Formierung bei hohen Drücken ersichtlich.

Außerdem wird bei niedrigen CO - Drucken weniger freier Kohlenstoff abgeschieden. (Seite 21 Mitte).

Die Versuchsergebnisse der Tafel 7 brachten den großen Einfluss der Kohlengstemperatur auf die Tendenz des Katalysators zum Ausdrück, bei der Säurerersetzung gebundenen Kohlenstoff zu bilden. Tafel 15 bringt die Wirksamkeit von bei verschiedenen Temperaturen gealterten Eisenkatalysatoren für die Benzinsynthese.

Die Tafel enthält erstens die Formierungstemperaturen, die liegen im Bereich von 255 - 450°. In allen Fällen wurde die Formierung durch 24 Std. mit 4 Ltr. CO je 10 g Eisen und Stunde bei 0,1 at durchgeführt. Zweitens enthält die Tafel die Menge an gebundenem Kohlenstoff, die bei der Säurerersetzung der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Katalysatoren erhalten wurde, und zwar in g C je 100 g Fe. Drittens bringt die Tafel die Kontraktion in Prozenten, die nach verschiedenen Zeiten mit den Katalysatoren erhalten wurden. Unter Kontraktion wird hierbei die infolge der Umsetzung von CO und H₂ zu Kohlenwasserstoffen eingetretene Volumenverminderung des Gases verstanden. Sie wird durch Bestimmung des an den Umsetzungen nicht teilnehmenden H₂ vor und hinter dem Synthesofen gemessen. Die an Eisenkatalysatoren bei annähernd vollständigem CO - Umsatz maximal auftretende Kontraktion betrug etwa 55 %. Die Synthese wurde mit einem CO - H₂ - Gemisch durchgeführt, das CO und H₂ im Verhältnis 3 : 2 enthält. Je 10 g Eisen und Stunde strömten 4 Ltr. Synthesegas (bei 1 Atmsphärenndruck) über den Kontakt. Der Synthesedruck betrug 15 at, die Synthesetemperatur 235°.

Tafel 16

Der Einfluss der Formierungstemperatur auf die Leistungsdauer eines Eisenkontaktes.

Betriebsverhältnisse : 235°, 15 at.

Versuch Nr.	Formierungstemp. °C	geb. C je 100 g Fe	Kontraktion %
1	255	0,6	Anfangskontraktion über 50%, nach 2 Tagen Abfall
2	285	3,8	10 Tage über 50 %
3	305	4,2	24 Tage über 50 %
4	315	4,4	50 Tage über 50 %
5	325	4,6	1 Jahr über 50 %
6	355	4,2	20 Tage über 50 %
7	450	0,1	ca. 10 %, starke C - Abscheidung

Die Versuche der Tafel 16 zeigen, daß bei den Formierungstemperaturen von 225° und von 450° gänzlich ungeeignete Kontakte entstanden. Im ersteren Fall wurde zwar eine Anfangskontraktion von mehr als 50 % erreicht. Sie fiel jedoch schon nach 2 Betriebstagen ab, im letzteren Fall war der Kontakt weitgehend inaktiv. Beide Katalysatoren ergaben bei der Säuresersetzung nur sehr geringe Mengen an gebundenem O, nämlich 0,06 bzw. 0,01 g je 10 g Fe. Die übrigen Katalysatoren zeigten alle eine gute Anfangsaktivität, die Dauerleistung war aber sehr verschieden. Sie war am grüßten bei dem Katalysator, der auch bei der Säuresersetzung am meisten gebundenen Kohlenstoff ergab.

In weiteren Verläufe der Untersuchungen zur Klärung der Ursachen der verschiedenen Umsatzeleistung der einzelnen Katalysatoren wurden aktive Synthese-Katalysatoren (Formierung entsprechend Versuch 5 der Tafel 16) nach verschiedenen Betriebszeiten durch Säuresersetzung untersucht. Tafel 17 bringt 5 Versuche, bei welchen der Umsatz nach 7 bzw. 21 bzw. 112 Tagen noch auf voller Höhe war und bei denen jeweils Kontaktproben vor Beginn der Synthese und nach Beendigung des Versuches durch Säuresersetzung untersucht werden sind.

Tafel 17.

Die Säuresersetzung von aktiven Synthesekontakten nach verschiedenen Betriebszeiten.

Vers. Nr.	Betr. Zeit Tage	Kontr. %	gebund. O g/100 g Fe	H ₂ ltr./100 g Fe	O ₂ g/100 g Fe
1	0	4	5,04	25,2	0,59
	7	32	2,34	10,5	-
2	0	4	4,93	21,9	-
	7	33	3,53	14,7	-
3	0	4	4,14	17,9	-
	7	30	3,78	11,1	-
4	0	4	5,04	25,5	-
	21	32	3,01	14,4	-
5	0	4	4,23	15,5	-
	112	50	3,76	14,2	1,6

Stattliche Versuche zeigen, daß die Menge des bei der Säuresersetzung entstehenden geb. O bei den einzelnen Kontakten schon nach wenigen Synthesetagen stark abnahm, daß andererseits

der nach wenigen Tagen erreichte Wert für den gebundenen Kohlenstoff dann noch bei vielmönatigem Betrieb nicht mehr weiter absinkt. Der Katalysator, der vor Inbetriebnahme für die Synthese die größte Menge geb. C, nämlich 0,504 g je 10 g Fe, ergab, hatte schon nach 7 Tagen den niedrigsten Wert, nämlich 0,234 g (Versuch). Bei Versuch 2 und Versuch 3 fiel die geb. Kohlenstoffmenge von 4,94 bzw. 4,14 g je 100 g Fe auf 3,53 bzw. 3,78 g. Bei Versuch 4 ergab der Katalysator nach 21 Betriebstagen noch 3,01 g und bei Versuch 5 nach 112 Tagen noch 3,76 g gebundenem C.

Die bei der Säuresersetzung entstehende H_2 -Menge enthält die vorletzte Spalte der Tafel. Sie sinkt auch während der ersten Betriebstage ab und bleibt dann während langer Betriebszeiten grössenordnungsmässig auf gleicher Höhe.

Über den Sauerstoffgehalt ferrioxider und noch nicht für die Synthese verwendeter Katalysatoren wurde im Abschnitt über die Ferrisierung berichtet. Er betrug bei Versuch 1 0,59 g je 100 g Eisen. Nach 112 Tagen Betriebsdauer (Versuch 5) war er auf 1,8 g je 100 g Fe gestiegen. Der Katalysator ist also in Betriebsverlauf in geringer Masse oxidiert worden.

Zum Vergleich zu Tafel 17 bringt Tafel 18 Ergebnisse der Säuresersetzung von Katalysatoren, deren Aktivität aus verschiedenen Gründen bereits abgefallen war.

Tafel 18

Die Säuresersetzung von Katalysatoren, deren Umsatzleistung zurückgegangen war.

Vers. Nr.	Synthesebedingungen	Kontr. %	geb. C g/100 g Fe	H_2 lit./100 g Fe	O_2 g/100 g Fe
1	548 Betriebstage, CO-reiches Sy-Gas, 15 at Temp. entspr. Absinken der Kontr. allmählich bis 28% gesteigert.	50	2,00	3,9	15,8
2	150 Betriebstage, H_2 -reiches Sy-Gas, 15 at Temp. 210	35	1,00	4,2	15,7
3	21 Betriebstage, CO-reiches Sy-Gas, 15 at 235°, jedoch am Ende Überhitzung auf 400	40	0,16	-	19,6

Versuch 1 bringt die Ergebnisse der Säurezeretzung eines Katalysators, der durch 548 Tage in Betrieb war. Die Synthese wurde mit CO - reichem Synthesegas (3 CO : 2 H₂) bei 15 at durchgeführt. Die Synthesetemperatur betrug zunächst 235° und wurde infolge des langsamsten Inaktivwerdens allmählich gesteigert, derart, daß die Kontraktien von 50 % erhalten blieb. Die Endtemperatur war 285°. Die vor Inbetriebnahme des Versuches durchgeführte Formierung war ebenso wie bei den Versuchen 2 - 4 die normale (0,1 at CO, 325°). Die Menge des bei der Säurezeretzung erhaltenen gebundenen Kohlenstoffs betrug 2,0 g je 100 g Fe. Die bei der Säurezeretzung entstandene H₂ - Menge betrug 3,9 Ltr. je 100 g und der Sauerstoffgehalt des Katalysators 13,8 g je 100 g Fe. Sauerstoffgehalt und entwickelte H₂ - Menge zeigen, daß der Kontakt im Gegensatz zu den noch aktiven Katalysatoren der Tafel 17 weitgehend oxydiert war.

Das Gleiche gilt für die Versuche der Katalysatoren 2 - 4. Versuch 2 wurde mit H₂ - reichem Synthesegas (1 CO : 2H₂) durchgeführt. Da die Synthese bei Verwendung H₂ - reicher Gase schon bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann, betrug die Synthesetemperatur nur 210°. Je 100 g Fe war hier die Menge des bei der Säurezeretzung entstandenen geb. C auf 1,0 g abgesunken und der O₂ - Gehalt auf 15,7 g gestiegen. Bei Versuch 3 und 4 sind die Kontakte überhitzt worden. In beiden Fällen führte dies zu einem Absinken der Aktivität. Die Untersuchung der Katalysatoren ergab einen Rückgang der bei der Säurezeretzung entstandenen geb. C - Menge auf 0,16 bzw. 0,54 g und einen Anstieg der O₂ - Menge auf 19,6 bzw. 28,2 g.

Bei allen 4 Versuchen der Tafel war das Absinken der Aktivität mit einem Rückgang der gebundenen C - Menge und mit einem Ansteigen des O₂ - Gehaltes des Katalysators verbunden. (Bei zu hoher Synthesetemperatur scheint das im Reaktionsgas zu 50 % und mehr vorhandene CO₂ oxydierend auf den Katalysator zu wirken. Bei Versuch 2, bei dem mit H₂ - reichem Synthesegas und besonders niedrigen Temperaturen gearbeitet wurde, scheint das Reaktionswasser nach langen Betriebszeiten ebenfalls eine teilweise Oxydation des Katalysators bewirkt zu haben.)

Bei einer Reihe weiterer Katalysatoren, deren Aktivität abgefallen war, zeigten sich ähnliche Verhältnisse, nämlich ein starkes Absinken des bei der Säuresersetzung gefundenen geb. C auf 1 g je 100 g Eisen und darunter und gleichzeitig ein starker Rückgang der bei der Säuresersetzung entstehenden H_2 - Menge. (Im Abschnitt über die magnetischen Untersuchungen wird auf diese Vorgänge noch näher eingegangen werden)

2. Die Abscheidung von freiem Kohlenstoff an Eisenkatalysator.

Zu Beginn der Arbeiten über die Mitteldrucksynthese an Eisen - Katalysatoren und auch noch zu Beginn der vorliegenden Arbeit bereitete die Tatsache, daß sich an aktiven Eisen - Katalysatoren bei der Kohlenwasserstoff - Synthese freier C abscheidet, technische Schwierigkeiten. Es wurden demnach Zusatzfreie Eisen - Katalysatoren verwendet, Untersuchungen über die C - Abscheidung ergaben das folgende Bild:

Wurde in horizontalen Reaktionsrohren gearbeitet, derart, daß der Katalysator nicht den gesamten Raum des Reaktionsrohres einnahm, dann konnte die Synthese durch Monate, ja sogar durch mehrere Jahre durchgeführt werden, ohne daß eine Betriebsstörung auftrat. Wurde der Kontakt jedoch in senkrechten Reaktionsrohren gefüllt, derart, daß zwischen den einzelnen Kontaktkörnern nur verhältnismäßig kleine freie Räume verblieben, dann trat nach längerer Betriebszeit, und zwar nach den Syntheselieferungen nach verschiedenen längerer Betriebszeit, ein Ansteigen des inneren Widerstandes des Kontaktes ein, der unter Umständen bis zur Verstopfung der Reaktionsrohre führte. Tafel 19 bringt die Mengen an elementarem Kohlenstoff, die bei 3 Versuchen nach verschiedenen Syntheseweiten gebildet wurden. Der Kohlenstoff wurde durch Säuresersetzung des Kontaktes bestimmt. Die Formierung wurde bei 0,1 at mit 200 CO bei 325° durchgeführt. Als Synthesegas wurde ein CO : H_2 - Gemisch im Verhältnis 3 : 2 verwendet, der Synthesedruck betrug 15 at. Die Anfangstemperatur betrug in allen Fällen 235°; sie musste bei Versuch 3 in Laufe von 70 Betriebswochen zur Erhaltung des Umsatzes allmählich bis auf 285° gesteigert werden.

Verlauf der Kohlenstoff - Abscheidung während des Betriebes.

Betriebsverhältnisse: 235°, 15 at, CO: H₂ = 3 : 2

Vers. Nr.	Betriebszeit	Temp.	Kontraktion %	elementarer C g/10 g Fe
1	0	-	-	1,75
	1 Woche	235	52	2,12
	3 Wochen	235	55	2,37
2	0	-	-	1,85
	16 Wochen	235	50	3,92
3	0	-	-	2,21
	78 Wochen	235 bis 285	55-45	7,97
4	0	-	-	1,75
	11 Wochen	235	40	2,02

Bei Versuch 1 ergab der formierte Kontakt einen Kohlenstoffgehalt von 1,75 g je 10 g Fe. Nach einer Woche Betriebszeit erhöhte sich die Menge des elementaren Kohlenstoffs auf 2,12 g, nach 3 Wochen betrug die 2,37 g. Die Aktivität des Katalysators war während dieser Zeit hoch, wie sich aus der Kontraktion von 52 % und 55 % ergibt. Bei Versuch 2 stieg die Menge des elementaren Kohlenstoffs nach 16 Betriebswochen von 1,85 g auf 3,92 g. Bei Versuch 3 wurden nach 1 1/2 Jahren Betriebszeit 7,97 g elementarer Kohlenstoff gefunden gegenüber 2,21 g vor der Inbetriebnahme. Die starke Kohlenstoff - Abscheidung im letztgenannten Versuch ist zum Teil eine Folge der erhöhten Betriebstemperatur. Trotz der starken Verdünnung des Katalysators durch den eingelagerten C erreicht die Kontraktion noch hohe Werte. Versuch 4 bringt zum Vergleich einen Kontakt, der im Verlaufe einer Betriebszeit von 11 Wochen nur eine Kontraktion von 40 % ergab. Bei diesem Versuch wurden wegen der geringen Aktivität des Katalysators nur geringe Mengen an Kohlenstoff abgeschieden.

Tafel 20 bringt 3 Versuche, die mit verschiedenen zusammengesetzten Synthesegasen durchgeführt wurden. Bei Versuch 1 wurde mit einem CO - H₂ - Gemisch im Verhältnis 1 : 4 gearbeitet, bei Versuch 2 mit einem CO - H₂ - Gemisch im Verhältnis 1 : 2 und bei Versuch 3 mit einem CO - H₂ - Gemisch im Verhältnis 3 : 2.

Da bei Verwendung wasserstoffreicher Synthesegase bei niedrigeren Synthesetemperaturen ein annähernd vollständiger Kohlenoxydumsatz erreicht wird, als bei Verwendung kohlenoxydreicherer Gase, betrug die Anfangstemperatur bei Versuch 1) 190° , bei Versuch 2) 210° und bei Versuch 3) 235° . Das $\text{CO} - \text{H}_2$ - Gemisch des Versuches 3 entspricht dem Verhältnis, in dem die Gase bei der Mitteldruck - Synthese umgesetzt werden. Es führt daher in einer Arbeitsstufe zu den höchsten Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen. Bei den Versuchen 1 und 2 muß das Gas mehrmals umgesetzt werden, wobei vor jeder Stufe das Gas Kohlenoxyd umgesetzt werden muß. Zur Haltung des Umsatzes wurde bei Versuch 1 die Temperatur im Laufe von 2 Monaten auf 200° erhöht, bei Versuch 2 im Laufe von 5 Monaten auf 225° , bei Versuch 3 konnte sie während 112 Tagen auf $235 - 240^{\circ}$ gehalten werden. Der Synthesedruck war in allen Fällen 15 at.

Tafel 20

Die Abhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung von der Zusammensetzung des Synthesegases.

Vers. Nr.	Betriebszeit Tage	Syn- Gas	freier Kohlenstoff (g/10 g Fe)	Kontraktion %
1	0)	$\text{CO} + \text{H}_2 = 1:4$	2,21	-
	60)		1,88	30
2	0)	$\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$	2,21	-
	115)		2,51	35
3	0)	$\text{CO} : \text{H}_2 = 3:2$	1,85	-
	112)		3,92	50

Bei Versuch 1 fiel die Menge des an Kontakt vorhandenen freien Kohlenstoffes von 2,21 g je 10 g Fe auf 1,88 g. Die Kontraktion betrug während der ganzen Versuchsdauer 30 %. (Der geringe Kohlenoxyd-Gehalt bedingt geringere Kontraktionen, trotz der bei dem hohen Wasserstoffgehalt des Synthesegases und den niedrigen Synthesetemperaturen erhöhten Bildung von Wasser anstelle von Kohlendioxyd).

Bei Versuch 2, bei welchem als Synthesegas das sog. Mischgas verwandt wurde, ist bei einer durchschnittlichen Kontraktion von 35 % nur eine geringfügige Erhöhung des Gehaltes des Kontaktes an freiem Kohlenstoff eingetreten, nämlich von 2,21 auf 2,51 g je 10 g Fe.

Bei Versuch 3) bei dem ein kohlenoxydreiches Synthesegas verwendet wurde, stieg die Menge des freien Kohlenstoffs bei einer durchschnittlichen Kontraktion von 50 % von 1, 85 auf 3,92 g an.

Die 3 Versuche zeigen, daß die für die technische Durchführung der Synthese nachteilige Kohlenstoffabscheidung von der Zusammensetzung des Synthesegases wesentlich abhängt. Bei Versuch 1) war sogar nach der Betriebszeit weniger freier C vorhanden, als zu Beginn des Versuches. Diese Feststellung erinnert an das Verhalten eines mit H_2 bei 250° entkohlten Eisenkatalysators, der bei der Säurezersetzung weniger elementaren C lieferte als vor dem Versuch (Seite 38). Bei Versuch 3) war die Kohlenstoffabscheidung infolge des hohen CO - Gehaltes beträchtlich.

Die Kohlenstoffabscheidung, die somit bei Verwendung wasserstoffreicher Synthesegase vermieden werden kann, und die auch bei Einhaltung möglichst niedriger Reaktionstemperaturen stark zurückgedrängt wird, ist, wie gleichlaufende Untersuchungen gezeigt haben auch von der Zusammensetzung des Katalysators stark abhängig. So zeigen Katalysatoren, die nur Erhöhung der Ausbeuten an festen Paraffinen alkalisiert werden, in höherem Masse zur Kohlenstoffabscheidung als Katalysatoren mit sehr niedrigem Alkaligehalt.

Bei der weiteren Entwicklung der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren konnte bei Verwendung von Katalysatoren, die geringfügige Zusätze enthielten, bei Verwendung von technischem Wassergas als Synthesegas die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung während der Synthese vermieden werden.

Zusammenfassung

Das Verhalten von Eisenkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese wurde mit Hilfe der Methode der Säurezersetzung festgestellt.

Hierbei ergab sich, dass die Umsatzleistung der Katalysatoren beim Synthesevergange umso höher ist, je mehr sie bei der Verkohlung Carbid gebildet haben. Auch die Lebensdauer des Katalysators nimmt mit steigendem Carbidgehalt zu. Die nach der Fernierung vorliegende hohe Carbidgehalt wird im Laufe der ersten Betriebstage vermindert, auf 0,2 - 0,4 g gebundenen C je 10 g Eisen des aktiven Katalysators. Entsprechend steigt der Sauer -

Sauerstoffgehalt auf 0,1 - 0,2 g je 10 g Eisen an. Das damit erreichte Carbid - Oxyd - Gleichgewicht hält der Katalysator auch nach vielmonatigen Betrieb aufrecht.

Katalysatoren hingegen, deren Umsetzungsgrad zurückgegangen ist (Kontraktion $< 40 \%$), ergeben bei der Sauerstoffsetzung höchstens 0,1 g an gebundenem C je 10 g Eisen. Dagegen ist hier der Sauerstoff - Gehalt stets sehr hoch.

Auch während des Vorganges der Mittellärucksynthese findet am Katalysator C - Abscheidung statt, und zwar steigt die Tendenz mit steigender Betriebstemperatur und zunehmendem CO - Gehalt des Synthesegases.

Bei niedrigen Betriebstemperaturen, wie sie durch besonders aktive Katalysatoren ermöglicht werden, und bei Verwendung H_2 - reicher Synthesegase kann die C - Bildung bei der Mittellärucksynthese ganz vermieden werden.

B. Magnetochemische Untersuchungen.

I. Beschreibung einer magnetischen Waage.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Bildung von Eisencarbiden bei der Formierung von Eisenkontakten nachgewiesen und ihre Bedeutung für die Benzinsynthese erkannt. Offen musste die Frage bleiben, ob es sich um ein einheitliches Carbid oder um ein Gemisch von Carbiden handelt. Ebenso konnten die bisherigen Untersuchungen keine Auskunft darüber geben, inwieweit bei der Formierung und im Verlaufe der Synthese ein Katalysator freies Metall auftritt, dessen Bildung sich bei den Kobalt- und Nickelkontakten als notwendig erwiesen hatte. Auch der hohe Wasserstoff-Überschuss bei der Ammoniakzersetzung (Tafel 8) ist in diesem Zusammenhang noch nicht geklärt.

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse an geätzten Eisenkontakten konnte zunächst nur relative Vergleichswerte bringen. Wie die Versuche über das Hydrierende Abätzen von geätzten Eisenpräparaten zeigen, sind diese Verfahren stark von den Versuchsbedingungen abhängig. Es erscheint auch gewagt, aus der Gesamt-Kohlungskurve auf die Menge des carbidischen Kohlenstoffs oder gar auf eine Carbidformel zu schließen.

Dagegen erschien es aussichtsreich, auf Grund des ferromagnetischen Verhaltens von Eisen, Eisencarbid und Eisenoxyd eine Lösung der gestellten Aufgaben näher zu kennen. Die magnetischen Umwandlungspunkte liegen sehr günstig zueinander. Als geeignet für derartige Messungen erwies sich eine von Lange⁴²⁾ entwickelte magnetische Waage, deren Schema in Abb. 10 dargestellt ist. Das Magnetfeld erzeugt ein wassergekühltes Elektromagnet, der bei 4 Ampere Betriebsstromstärke im Bewegungsbereich der Probe einen Feldgradienten von 1750 Oersted/cm erzeugt. Die Kraftwirkung dieses Feldgradienten macht auch den magnetischen Umwandlungspunkt von wenigen Milligrammen ferromagnetischer Substanz noch sichtbar und gestattet somit deren Nachweis.

Zwischen den Polschienen des Elektromagneten befindet sich ein wassergekühltes elektrisches Heizföhen, dessen Temperatur mit Hilfe einer Drosselspule gleichmäßig bis auf ca. 900° gesteigert werden kann. In das Quarzrohr des Heizföhens ist der Probekörper aus Silicium eingeführt, an den die Probekörper aus Messing

befestigt ist. Die Probhülse kann 0,3 + 0,4 cm³ Substanz aufnehmen. Der Probhalter ist an dem mit dünnen Kupferfäden aufgehängten Waagebalken befestigt. Mit Hilfe der Verstellvorrichtungen an den Enden der Kupferfäden wird das aus Waagebalken, Thermoelement, Probhalter und Probhülse bestehende System so justiert, dass letztere in Querricht des Heißöfchens frei schwingen können.

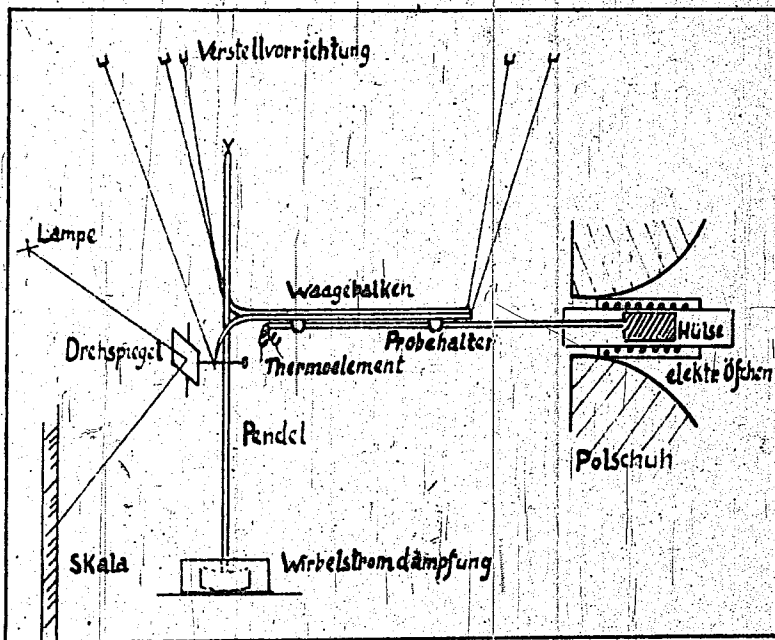


Abb. 10

Schema einer magnetischen Waage.

Die Probe wird in das inhomogene Feld des Elektro- magneten hineingezogen. Dieser Anziehungskraft wirkt eine aus Waagebalken und Pendel bestehende Rückkraft entgegen. Zur Schnelleinstellung besitzt das Pendel eine Wirbelstromdämpfung.

Der Ausschlag des Waagebalkens wird durch einen Lichtseiger mit Hilfe eines Drehspiegels in einstellbarer Vergrößerung auf einer Messkala angezeigt.

Zur Temperaturmessung diente ein Pt-Pt, Rh - Thermo - element, dessen Lötstelle sich am Boden der Probekapsel befand. Da das elektrische Heißföhen durch Wasser gekühlt wird und relativ kurz ist, macht sich innerhalb des Quarzrohres von der Mitte aus ein starkes Temperaturgefälle bemerkbar, das zu einer Herabsetzung der Messgenauigkeit der Temperatur führt. Aus diesem Grunde beträgt die Genauigkeit der Temperaturangaben etwa 10°C .

Von Bestimmungen der Sättigungsmagnetisierungen wurde abgesehen. Hingegen wurde der Gradient des Magnetfeldes im Bewegungsbereich der Probe in Abhängigkeit von Ausschlag des Lichtseigers bestimmt. Eine Probe mit dem magnetischen Moment M erfährt in einem inhomogenen Feld H eine Kraft F in Richtung des Gradienten

$$F = M \cdot \text{grad } H$$

Die Magnetisierung J , bezogen auf den Rauminhalt ist demnach

$$J = \frac{F}{\text{grad } H \cdot V} \quad \text{Gauss}$$

Besieht man die Magnetisierung statt auf den Rauminhalt auf das Gewicht der Probe, so erhält man die spezifische Magnetisierung:

$$= \frac{J}{\rho} = \frac{F \cdot 981}{\rho \cdot \text{grad } H}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurde der Gradient unter Verwendung von Elektrolyteisen ($\rho = 218$) als Eichsubstanz bestimmt.

Ausschlag des Lichtseigers cm	Gradient Gorsted / cm
36,3	1765
22	1755
17,6	1750
9,6	1750

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß der Gradient im Bewegungsbereich der Probe konstant ist. Die Ausschläge des Lichtseigers können somit verhältnismäßig der Kraftwirkung bzw.

der Magnetisierung der Probe gesetzt werden. Es kann so der Lichtseigeranschlag unter Berücksichtigung der bekannten spezifischen Sättigungsmagnetisierungen als ein Mass für die Menge ferromagnetischer Substanz dienen. Damit ist für die vorliegenden Aufgaben in allen Fällen die Möglichkeit gegeben, die Absolutmessungen durch die viel genaueren Relativmessungen zu ersetzen.

II. Vorversuche

Als erstes wurde durch Fällung erzeugtes Fe_2O_3 in die an Waagebalken befestigte Probekapsel gebracht, in elektrischen Öfen in Stickstoff - Strom auf 500° erhitzt und dann in Wasserstoff - Strom reduziert.

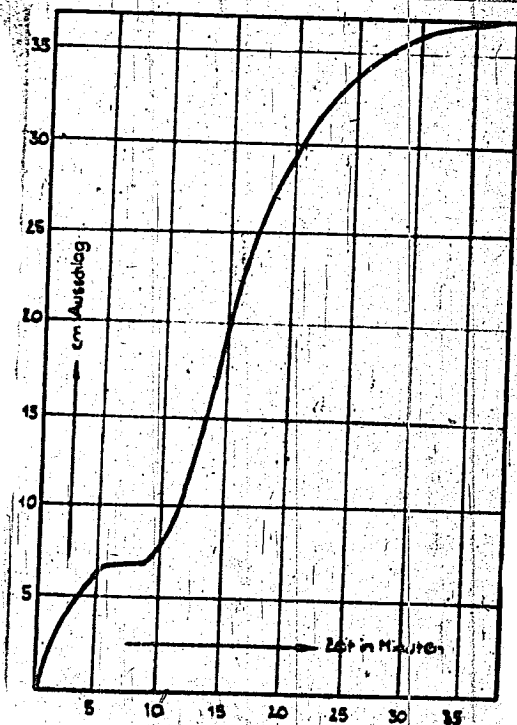


Abb. 11 Magnetisierungsverlauf bei der Reduktion von Fe_2O_3 mit Wasserstoff.

Abb. 11 stellt den Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Dauer der Einwirkung von Wasserstoff dar. Auf der Abszisse ist die Reduktionszeit in Minuten aufgetragen, auf der Ordinate sind die Ausschläge des Lichtzeigers in cm angegeben. Zu Beginn des Versuches ist der Ausschlag Null, d.h. Fe_2O_3 besitzt keine messbare Magnetisierung (paramagnetisch). Im Verlaufe der ersten Minuten steigt jedoch die Magnetisierung stark an und bleibt dann während einiger Minuten konstant. An diesem Verhalten ist die stufenweise Reduktion von Fe_2O_3 besonders deutlich zu sehen. Der erste Anstieg der Magnetisierungskurve entspricht zweifellos der Reduktion zum ferrimagnetischen Fe_3O_4 . Die Weiterreduktion des Fe_3O_4 zum metallischen Eisen erfolgt nach einer kurzen Anlaufzeit weit langsamer, indem sich der Ausschlag asymptotisch einem bestimmten Wert nähert.

Ein weiterer Versuch zeigt die Magnetisierungskurve von Elektrolyseisen in Abhängigkeit von der Temperatur.

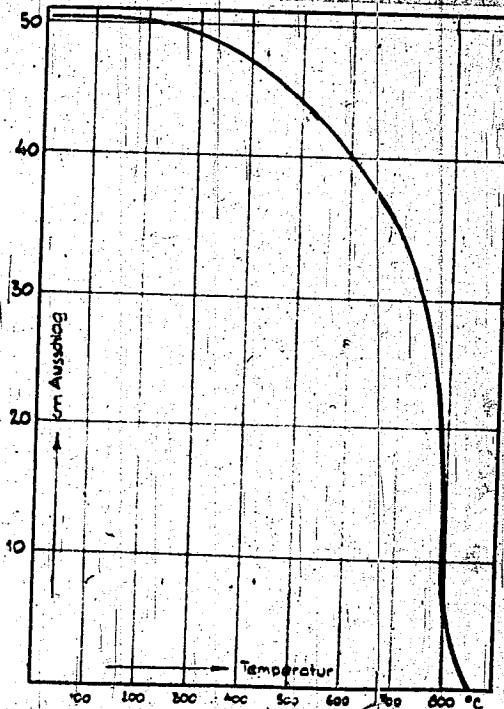


Abb. 12 Magnetisierungskurve von Elektrolyseisen.

Die Probe wurde bei einer erregenden Stromstärke von 4 Ampere langsam auf 800° erhitzt. Abb. 12 bringt den Verlauf der Magnetisierungskurve, gemessen durch die Ausschläge des Lichtseigers, bei steigender Temperatur.

Abb. 12 lässt erkennen, daß die Magnetisierung langsam abfällt. Nach einer Temperatursteigerung auf 600° ist sie von 50, 5 auf 40,0 Skalenteile Lichtseigeranschlag gesunken. Im magnetischen Umwandlungsbereich erfolgt der Abfall sehr rasch. Bei 800° beträgt der Lichtseigeranschlag nur noch 8 Skalenteile. Die Kurve besitzt einen Wendepunkt bei ca. 790° .

III. Zur Frage der Bildung kohlenstoffreicher Eisencarbid.

Nach den orientierenden Vorversuchen mit der magnetischen Waage wurden als erste Versuche über die Bildung von Eisencarbid bei der Kohlung von Eisen und Eisenoxyd durchgeführt. Da in den in Schrifttum zitierten Arbeiten von Fr. Fischer, Gmund, Bahr, U. Hofmann und Tutiya mehrfach auf die Bildung eines höheren Eisencarbids bei der Kohlung von Eisenpräparaten hingewiesen wurde, liegt die Vermutung nahe, daß auch die für den Fischer-Tropsch-Prozess wirksamen Eisen-Katalysatoren derartige höhere Carbid bilden.

Durch Bestimmung des Magnetisierungsverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur können die ferromagnetischen Komponenten Fe , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 , deren Curiepunkte in Tafel 1 zusammengestellt sind, im Kohlungsprodukt nebeneinander nachgewiesen werden. Als Curiepunkt (= magn. Umwandlungspunkt) wird stets der Wendepunkt der Magnetisierungskurve bestimmt. Als Maß der Magnetisierung dient der Ausschlag des Lichtseigers, da, wie die Vorversuche ergaben Magnetisierung und Ausschlag verhältnismäßig sind.

Die unter verschiedenen Bedingungen mit CO behandelten Katalysatoren wurden unter n-Hexan aufbewahrt, da die Vermutung nahe lag, daß Wasser bei höheren Temperaturen auf den Kontakt einwirkt. Hexan hat sich infolge seines günstigen Siedepunktes und indifferenten Charakters als Schutzmittel für den gekohlichten Katalysator vorteilhaft bewährt.

Der hexandurchtränkte Katalysator wurde in die Probehülse gefüllt, mittels des Probehalters in die Mitte des elektr. beheizten Ofchens gebracht und so justiert, daß das Ganze frei

schwingen konnte. Durch das Quarzrohr des Ofehens strömte während der ganzen Versuchsdauer sauerstofffreier Stickstoff.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden nur Klärung der Frage der Existenz bisher mehr oder minder hypothetischer höherer Eisenoxide Versuche mit aktiven Eisen - Katalysatoren durchgeführt. Ein sauerstofffreier Eisenkatalysator, wie er in 1. Teil der Arbeit für die Versuche über die Mitteldruck - synthese Verwendung fand, wurde in der gleichen Weise mit Kohlenoxyd vorbehandelt (325°, 0,1 at., 4 l NO/Std. und 10 g Eisen). Kurvbild 13 bringt den Magnetisierungsverlauf einer Kontaktprobe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ordinate stellt die Ausschläge des Lichtseigers in cm dar, auf die Abszisse sind die Temperaturen der Probe aufgetragen.

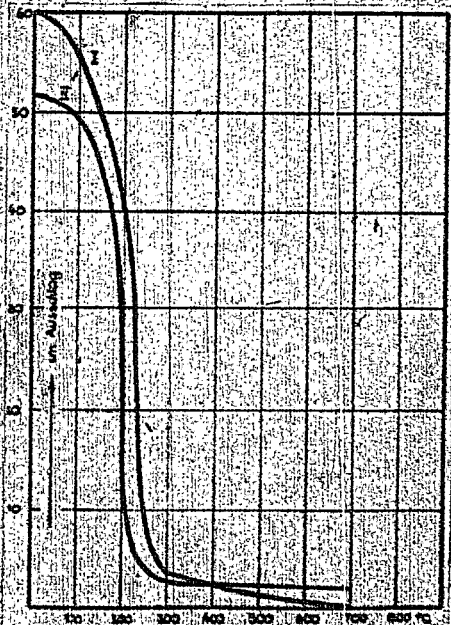


Abb. 13 Curvbildung eines katalytischen Eisenkatalysators bei der Vorbehandlung für die Mitteldrucksynthese.

Die Magnetisierung der Probe entspricht bei Zimmertemperatur und 4 Ampère erregender Stromstärke einem Lichtsauermaßschlag von 60 cm (Kurve I). Mit der Steigerung der Temperatur fällt die Magnetisierung steil ab und erreicht praktisch bereits bei 300° einen Infrastand. Von hier ab ändern sich Lichtsauermaßschlag bzw. Magnetisierung nur sehr wenig mit der Temperatur, d.h. die ferromagnetische Substanz ist paramagnetisch geworden.

Der Wendepunkt der Magnetisierungskurve befindet sich bei 260°. Wie die folgenden Versuche zeigen werden, lassen Eisen-Katalysatoren bei der Formierung oder Synthese stets eine derartige Magnetisierungskurve erkennen. Der Mittelwert aus zahlreichen Versuchen ergibt einen magnetischen Umwandlungspunkt bei 265°.

Ein Vergleich mit den in Tafel 1 aufgeführten Curiepunkten zeigt, dass die ferromagnetische Substanz mit keiner der bekannten ferromagnetischen Eisenverbindungen identisch ist. Aller Voraussetzung gemäss entspricht diesem bisher unbekanntem Magnetisierungsverlauf ein neues Eisenarbid.

Zur Bestimmung des thermomagnetischen Verhaltens war die Katalysator-Probe im Stickstoff-Strom bis auf 800° erhitzt worden. Um den Einfluss einer solchen Temperaturbehandlung festzustellen, wurde mit derselben Probe nach dem Abkühlen eine zweite Magnetisierungs-Bestimmung durchgeführt, die durch Kurve II der Abb. 15 dargestellt wird. Das Kurvenbild lässt eine Veränderung der ferromagnetischen Eisenverbindung deutlich erkennen. Der Wendepunkt liegt bei 205°, also um ca. 50° niedriger als bei Kurve I. Die gute Übereinstimmung mit dem von Mathies mit der gleichen magnetischen Waage bei 205° gefundenen Curiepunkt des Zementits, lässt erkennen, dass das ferromagnetische Eisenarbid von Curiepunkt 265° gegenüber höheren Temperaturen unbeständig ist und in Fe₃O übergeht.

Ein weiterer Unterschied im thermomagnetischen Verhalten der beiden vorliegenden Eisenarbidarten besteht darin, dass die Magnetisierungskurve des Zementits (II) anfangs viel langsamer abfällt, als die des höheren Carbides (I).

Da die thermomagnetische Analyse die Bildung eines einheitlichen Eisenarbides bei einer Kehlungetemperatur von 325° erkennen lässt, beziehen sich die durch hydrierenden Abbau erhaltenen Werte auf diese Verbindung. Wenn auch die dort abgeleitete Formel Fe_{2,28}O noch keinen Anspruch auf Endgültigkeit erheben

soll, da infolge der Schwierigkeit der Methodik systematische Versuche erforderlich sind, so zeigen die erhaltenen Kurven doch deutlich genug, daß das neue Carbid kohlenstoffreicher ist als das einzige in seiner Zusammensetzung mit Sicherheit bekannte Eisenoxid Fe_3O_4 .

Wie Lehmann und Gessan fanden, kann bei niederen Temperaturen aus Fe_2O_3 reduziertes Eisen bei 225° bis nahe an das der Formel Fe_3O_4 entsprechenden C-Gehalt aufgekühlt werden. Hierin wurden 2 aktive Eisen-Katalysatoren ($Fe = 1/4 \cdot K_2CO_3$ und $Fe = 1/5 Cu = 1,5 \cdot K_2CO_3$) in dem in Abb. 2 dargestellten Aluminiumblockofen bei 250° 240 Stunden lang mit Wasserstoff reduziert (1 Ltr. H_2 je Std. und 20 g Eisen). Anschließend an die Wasserstoff-Behandlung wurde bei 220° mit CO behandelt (1 Ltr. CO je Std. und 20 g Eisen). Die Kohlung wurde nach 219 Stunden abgebrochen. Abb. 14 zeigt das thermomagnetische Verhalten des $Fe = 1/4 \cdot K_2CO_3$ -Katalysators nach der Kohlung, während Abb. 15 das entsprechende Kurvenbild für den $Fe = 1/5 Cu = 1,5 \cdot K_2CO_3$ -Katalysator bringt.

Die thermomagnetischen Kurvenbilder lassen erkennen, daß auch die CO-Einwirkung bei 220° zur Bildung des höheren Eisenoxides mit dem Curiepunkt 265° führt. Die Bildung dieses Oxides ist aber nicht vollständig, wie bei dem vorhergehenden Versuch bei 325° . Gemäß Abb. 14 folgt nach dem Verfließen seiner Magnetisierung ein 2. Magnetisierungsbau mit einem Wendepunkt bei 600° . Der Mittelwert aus zahlreichen Versuchen ergibt 595° . Wie ein Vergleich mit Tafel 1 zeigt, handelt es sich hier um die Magnetisierungskurve von Eisenoxyduloxid Fe_3O_4 , für das Curiepunkte von $565 - 595^\circ$ angegeben werden.

Nach dem Verfließen der Fe_3O_4 -Magnetisierung steigt oberhalb 700° die Magnetisierung wieder an auf 17 Skalenteile Nichtsigeramenschlag. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung von freiem Eisen, das durch Umsetzung von Fe_3O_4 mit Eisenoxid entstanden ist.

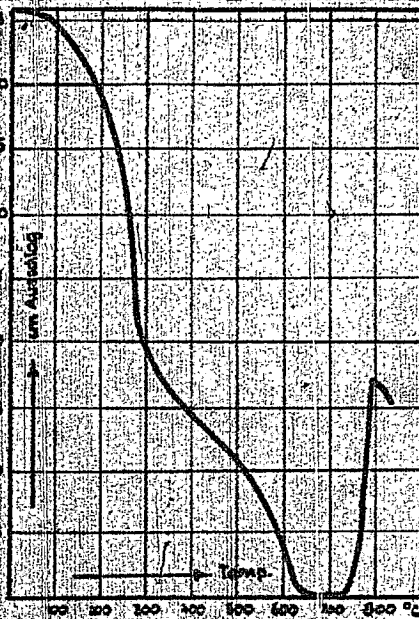


Abb. 19 Bildung von magnetischen Eisenpartikeln bei niedrigen Kalkungstemperaturen
 Analysen: Fe = 14,2% K_2CO_3
 Kalkungstemperatur: 210 °C.

Ein anderes Bild ergibt der Magnetisierungsverlauf des $1\% + 1\% \text{ Cu} + 1,5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators. Der Magnetisierungsverlauf wird durch 3 deutlich ausgeprägte Kurven dargestellt, die bei 300° bzw. 500° ineinander übergehen. Wie der Wendepunkt erkennen lässt, entspricht die 1. Magnetisierungskurve dem reinen Eisencarbid $\text{Cp. } 165^\circ$. Neu ist hingegen der folgende Magnetisierungs-

Magnetisierungsabfall (Temperaturintervall 300 - 500 °) mit einem Wendepunkt um 400°. Auch dieser magnetische Umwandlungspunkt kann keiner der bisher bekannten ferromagnetischen Eisenverbindungen zugeordnet werden. Alle Voraussetzung gewiss handelt es sich auch hierbei um ein weiteres bisher unbekanntes ferromagnetisches Eisensarbid.

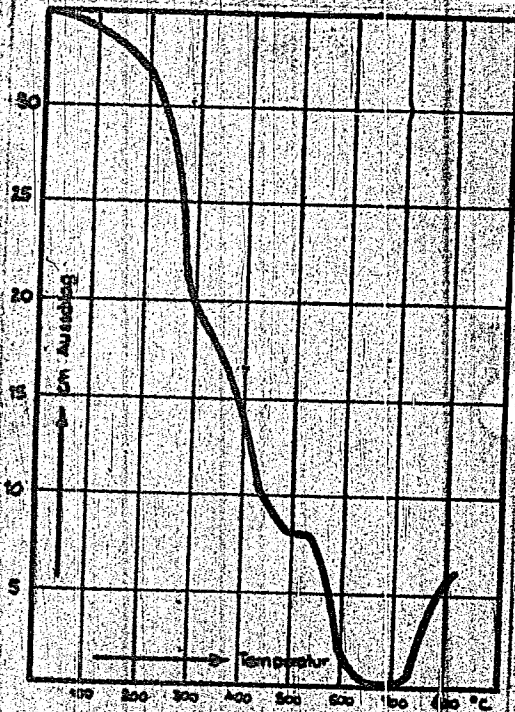


Abb. 15 Bildung höherer Eisencarlide bei niedrigen Kohlungstemperaturen
Katalysator: Fe - 1% Cu - 1,5% V_2O_5
Kohlungstemp.: 220 °C.

Die Magnetisierungskurve der Abb. 15 wurde bei Untersuchung verschiedener Kontaktproben erhalten. Die Kohlung entsprach völlig derjenigen, die nach von Glund und Ritter, sowie Rahr und Jessen angewandt worden war. Bei Beurteilung der von den genannten Autoren abgeleiteten Carbidformel Fe_3C muss somit berücksichtigt werden, daß es sich wahrscheinlich nicht um eine einheitliche Verbindung handelt.

Die Frage der Bildung der neuen ferrumagnetischen Eisen - Kohlenstoff - Verbindung wurde in der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Da der auf die neue Verbindung hindeutende Curie - punkt bei oberhalb 220° durchgeführten Kohlungsversuchen (bei - spielsweise 325°) nicht mit Sicherheit festgestellt wurde, muss angenommen werden, daß für die Bildung der Verbindung niedere Kohlungstemperaturen Voraussetzung sind. Es wurde daher ein weiterer Versuch bei einer noch niedrigeren Kohlungstemperatur, nämlich 205° , durchgeführt. Die hohe Aktivität des Eisenspreparates ermöglichte die Kohlenoxyd - Behandlung bei dieser Temperatur.

Die Magnetisierungskurve der Abb. 16 beweist, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung jenseit kohlenstoffreichen Eisencarbides sehr begünstigt ist. Die ausgehörte Magnetisierung trägt weitmas den größten Teil zur Gesamtmagnetisierung bei. Der Curiepunkt, am Wendepunkt der Kurve abgelesen, liegt bei 380° . Der entsprechende Wendepunkt in Abb. 15 liegt um 20° höher. Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß im ersten Falle die Menge des gebildeten Eisencarbides noch zu gering ist. Die Anziehung der anstehenden Kräfte ist anfangs zu gering, um die Trägheit der Waage zu überwinden, so daß der Magnetisierungsabfall noch einer etwas höheren Temperatur verschoben wird.

Ebenso sind aber auch bei der Kohlungstemperatur von 205° noch beträchtliche Mengen des Carbides Fe_3C gebildet worden, wie der erste Teil der Magnetisierungskurve in Abb. 16 erkennen läßt. Der Magnetisierungsabfall von $400 - 500^\circ$ dürfte auf Zerfallsreaktionen zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist, daß bereits bei so niedrigen Kohlungstemperaturen eine weit gehende Reduktion und Kohlung des Eisens stattgefunden hat.

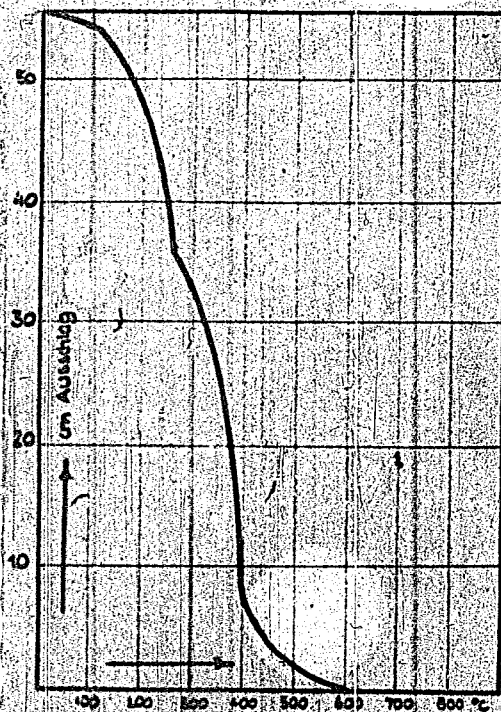


Abb. 7: Bildung von höheren Eisen-carbiden bei niedrigeren Kohltemperatur.
Katalysator: Fe - 1% Cu - 1% K_2CO_3
Kohltemperatur: 105°C.

Zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit des Eisen-carbides Cp. 380° wurde die zur Aufnahme der Magnetisierungskurve bis auf 800° erhitze Probe einer zweiten magnetischen Untersuchung unterworfen. Abb. 17 bringt die hierbei erhaltene zweite Magnetisierungskurve. Sie zeigt, daß nach der Erhitzung auf 800° das Carbide Cp. 380° völlig verschwunden ist und anstelle dessen Fe_3C getreten ist. Ausserdem hat sich metallisches Eisen gebildet, wie der Magnetisierungsabfall oberhalb 700° erkennen läßt.

Auch die Magnetisierungskurve des Carbides Cp. 265° tritt in Abb. 17 nicht mehr auf. Die Verbindung ist ebenfalls in Fe₃C übergegangen, wie bereits bei Abb. 13 gefunden wurde.

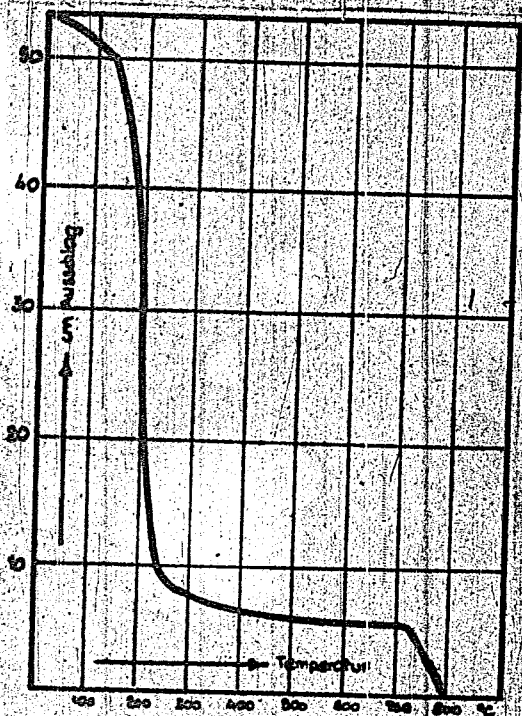


Abb. 17 Einfluß höherer Temperaturen auf kohlenstofffreie Eisen-carbide.

Eine systematische Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der neuen Eisencarbide ist in den Abb. I - VI (Anhang) wiedergegeben. Abb. I bringt das thermomagnetische Verhalten des Katalysators nach der CO - Behandlung bei 205°. Bei den den Abb. II - VI zugrunde liegenden Versuchen wurden Proben in

in Stickstoffstrom auf 300° , 355° , 400° , 480° und 510° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Bei einer Temperaturreinigung von 300° verändert sich der gehaltete Katalysator nur wenig, jedoch macht sich bereits eine Bildung von metallischem Eisen bemerkbar (Abb. II). Eine Temperaturbehandlung von 355° führt zu einem weitgehenden Zerfall des Carbid $Op. 380^{\circ}$, doch läßt sich seine Gegenwart an der fast linear abfallenden Magnetisierungskurve von 250° - 470° noch deutlich nachweisen. Das unbeständige Carbid hat sich zum Teil in das Carbid $Op. 265^{\circ}$ umgewandelt (Abb. III). Bei einer Haltezeit von 400° tritt die Magnetisierungskurve des Carbid $Op. 380^{\circ}$ nur noch schwach auf. Das Carbid $Op. 265^{\circ}$ ist noch unverändert geblieben, wie der magnetische Umwandlungspunkt beweist (Abb. IV). Nach einer Haltezeit von 480° ist das Carbid $Op. 380^{\circ}$ nicht mehr vorhanden. Die Menge des freien Eisens hat merklich zugenommen. Auch am Carbid $Op. 265^{\circ}$ machen sich Veränderungen bemerkbar, worauf der auf 250° gesunkene Curiepunkt hinweist (Abb. V). Nach einer Haltezeit von 510° ist auch das Carbid $Op. 265^{\circ}$ nicht mehr beständig. Statt dessen tritt Fe_3O_4 auf, das das Umwandlungsprodukt der beiden höheren Carbide darstellt. Die Menge des metallischen Eisens hat weiterhin zugenommen (Abb. VI).

IV. Untersuchungen über die Kohlung von Eisenkatalysatoren bei der Vorbehandlung für die Mitteldrucksynthese.

Es wurde der Kohlungsverlauf an drei verschiedenartigen Katalysatoren festgestellt, die hinsichtlich ihrer Aktivität und der an ihnen entstandenen Syntheseprodukte beträchtliche Unterschiede zeigten. Zu ihrer Darstellung wurden Eisenspäne in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die verunreinigte Lösung wurde in drei Teile geteilt. Teil I wurde nach der gewöhnlichen Vorschrift in der Siedhitze mit Sodaaugment gefüllt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit heissem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Der Kontakt bestand dann aus Eisenoxyhydrat mit den Verunreinigungen des technischen Eisens. Teil II der Eisennitratlösung wurde in derselben Weise

gefüllt und nach dem Anwaschen mit $74\% \text{ K}_2\text{CO}_3$ bezogen auf Eisen, alkalisiert. Es handelt sich hier um einen sog. Eisennorkontakt, wie er im ersten Teil dieser Arbeit zur Anwendung gelangte. Der Rest der Eisennitratlösung wurde vor der Fällung mit Kupfernitrat versetzt. Nach der Fällung und dem Anwaschen wurde mit K_2CO_3 alkalisiert, so daß der Katalysator 1% Kupfer und 1,5% K_2CO_3 bezogen auf Eisen, enthielt.

Das kunnatstfreie Eisenoxyd war als Katalysator für die Benzinsynthese ungeeignet, andererseits bietet es Vergleichsmöglichkeiten mit den in der Literaturübersicht zitierten Arbeiten über die Kohlungsreaktion an reinem Eisenoxyd. Der Normalkontakt mit $74\% \text{ K}_2\text{CO}_3$ und der Eisenkontakt mit 1% Cu und 1,5% K_2CO_3 unterscheiden sich ausser durch ihre Aktivität vor allem durch ihre Syntheseprodukte. Ersterer ist ein ausgesprochenes Benzinkatalysator, er liefert hauptsächlich flüssige und Gasalkohole, Wasserstoffe; letzterer liefert durch die Alkalisierung eine grössere Menge fester Paraffine.

a) Kohlung von Eisenoxyd.

Das durch Fällung erzeugte Eisenoxyd wurde in einem Aluminiumblechofen bei 325° , 0,1 at CO - Druck und einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 ltr. CO/Std. und 10 g Fe, den normalen Temperaturbedingungen, verschieden lange gekohlt. Nach dem Abkühlen wurde in das Kontaktrohr n-Hexan gesaugt und das Kohlungsprodukt unter Hexan aufbewahrt.

Nach 12 -stündiger Kohlungszeit ergab der Bodenkörper den in Abb. 18 dargestellten Magnetisierungsverlauf, wobei auf der Ordinate wieder die Ausschläge des Lichtzeigers dargestellt sind, während die Abszisse die entsprechenden Temperaturen der Kontaktprobe angibt.

Der grösste Teil der Magnetisierung entfällt auf die Magnetisierkurve, die bei 700° in die Magnetisierungskurve des metallischen Eisens übergeht (Curiepunkt 770°). Oberhalb 850° ist der Ferrimagnetismus der Kontaktprobe erloschen.

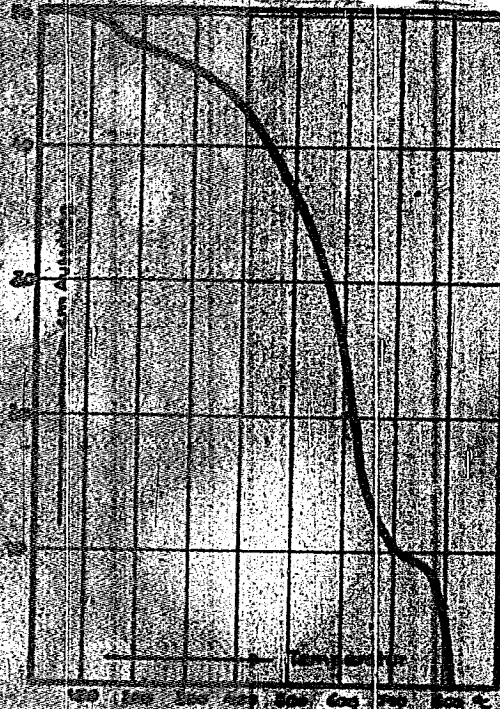


Abb. 12 Wirkung von Eisenoxyd
 2 Stunden mit CO behandelt.

Der Magnetisierungsverlauf nach 25 Stunden Kohlenoxyd-
 Behandlung unterscheidet sich von demjenigen nach 12 Stunden da-
 durch, daß die Menge des metallischen Eisens auf Kosten des
 Oxydalexydes beträchtlich zugenommen hat (Abb. VII, Anhang). Die
 Eisenkurve fällt wieder durch ihren steilen Abfall auf. Außerdem
 hat sich bei diesem Versuch auch Ferri-carbid gebildet, wie der
 noch wenig charakteristische Magnetisierungsabfall zwischen 250°
 und 300° andeutet.

Obgleich der grösste Teil des Eisenoxydes zum freien Metall reduziert wurde, bleibt die Carbidbildung sehr gering. Es muss also nicht mit dem Auftreten von freiem Eisen eine Carbidbildung erfolgen. Das Eisen kann unverändert in der Atmosphäre von strömendem CO bestehen bleiben. Erst durch die physikalische Struktur des Katalysators werden die Bedingungen geschaffen, unter denen die beim CO-Zerfall freier werdenden C-Atome mit dem Eisen ein Carbid bilden.

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses wurde nach dem Abkühlen an derselben Kontaktprobe eine zweite thermomagnetische Untersuchung durchgeführt. Abb. 19 bringt den Magnetisierungsverlauf des 25 Stunden gekühlten Eisenoxydes nach dem Erhitzen auf 600°. Wie ein Vergleich mit Abb. 16 und Abb. VII (Anhang) zeigt, ist hier die Temperatureinwirkung mit einer weitgehenden Veränderung der festen Phase verbunden. Dieser Einfluss kommt besonders im starken Rückgang der Gesamtmagnetisierung zum Ausdruck, von 70 Skalenteilen Lichtzeigeranschlag vor dem Erhitzen auf 27 Skalenteile nach dem Erhitzen. Auffallenderweise bleibt die Magnetisierung anfängl. bis gegen 440° konstant. Darauf folgt nach einem Anstieg der Magnetisierungsabfall von Fe₃O₄ (Wendepunkt 600°) und die steil abfallende Kurve des Eisens.

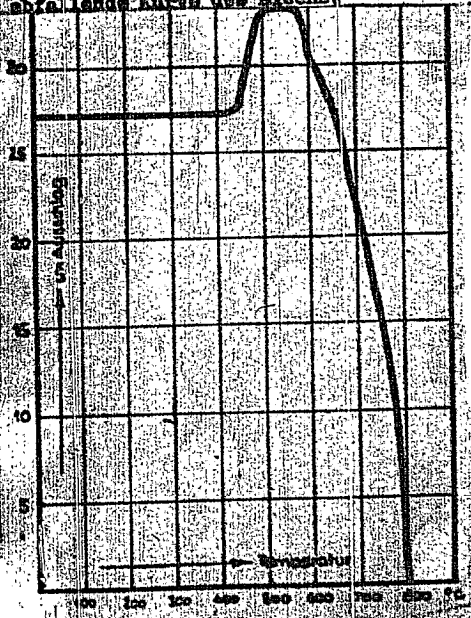


Abb. 19 Einwirkung hoher Temperaturen auf gekühltes Fe₃O₄.

b) Kohlung eines alkalisierten Eisens - Katalysators.

Der Eisennorsalkkontakt mit $\frac{1}{4}$ % K_2CO_3 wurde unter den gleichen Bedingungen wie das zusatzfreie Eisenoxyd gekohlt. Nach verschiedenen Kohlungszeiten wurden die Kontaktproben auf ihr thermomagnetisches Verhalten untersucht.

Abb. VIII (Anhang) bringt das Ergebnis einer 5-stündigen Kohlungsdauer. Der weitaus grösste Teil der Magnetisierung entfällt auf das Oxydloxyd. Der Kurvenverlauf zwischen 200 und 300° deutet auf eine Bildung von Ferricarbide hin, jedoch ist der Curiepunkt noch wenig ausgeprägt. Bereits bei 150° zeigt die Magnetisierungskurve einen ersten Wendepunkt, auf den im folgenden noch hingewiesen wird.

Nach 12 Stunden Kohlungsdauer ergibt der Katalysator die in Abb. IX (Anhang) dargestellte Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur. Die Bildung des Carbides $Op. 265^\circ$ hat bei diesem Versuch stark zugenommen, so daß annähernd die Hälfte der Gesamtomagnetisierung auf diese Verbindung entfällt. Einen ebenso grossen Anteil ergibt die Magnetit - Magnetisierung. Oberhalb 690° erfolgt wieder ein Anstieg des Lichtseigerungschlages. Wie der steile Abfall der Magnetisierung oberhalb 760° anzeigt, hat sich metallisches Eisen gebildet.

Nach 25 Stunden Kohlungsdauer zeigt der Kontakt das thermomagnetische Verhalten gemäss Kurve I in Abb. 20. Das Mengenverhältnis von Ferricarbide zu Oxydloxyd ist gegenüber dem vorhergehenden Versuch nur unwesentlich gestiegen. Die Weiterreduktion und Kohlung dieses Katalysators erfolgt nur noch sehr langsam, da der CO_2 - Gehalt des Formierungsandesgases unter dem Wert des $Fe - Fe_3O_4$ - Gleichgewichtes liegt, so kann dieses Verhalten nur auf einer mässigen Reaktionsfähigkeit des Katalysators unter den Formierungsbedingungen beruhen.

Kurve II in Abb. 20 zeigt die Magnetisierung derselben Kontaktprobe nach dem Erhitzen auf 800° . Die Magnetisierungskurve mündet in die Eisenkurve des ersten Versuches. Carbide und Oxyd haben sich unter Bildung von freiem Eisen miteinander umgesetzt.

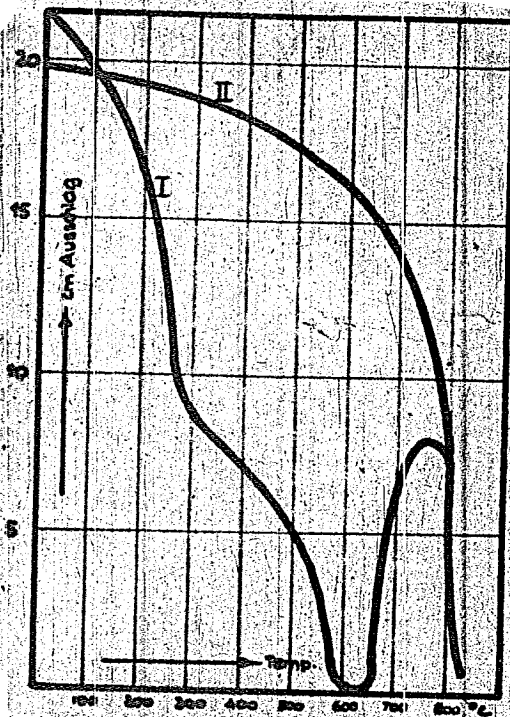


Abb. 20 Kählung von Fe-Katalysatoren bei ihrer Vorbehandlung für die Mikeldrucksynthese.
Katalysator: Fe-1% Cu, CO₂
25 Stunden mit CO formiert.

o) Kählung eines kupferhaltigen, alkalisierten Eisen-Katalysators

Der Fe-1% Cu - 1,5 % K₂CO₃ - Kontakt wurde in der gleichen Weise mit Kohlenoxyd vorbehandelt. Nach 1/2-stündiger Kählungsdauer ergab sich ein Magnetisierungsverlauf gemäss Abb. I (Anhang). Ein Vergleich mit Abb. IX zeigt, dass bei dem aktiven kupferhaltigen Katalysator die Kählung nach einer halben Stunde einen ähnlichen Zustand erreicht hat wie bei dem kupferfreien Kontakt nach 12 Stunden. Dieses Verhalten zeigt die ausserordentlich grosse Reaktionsfähigkeit des Fe-1% Cu - 1,5 % K₂CO₃ - Katalysators bei der Kählung. Das Fe₂O₃ wird sehr rasch unter Carbidbildung weiter reduziert.

Das Untersuchungsergebnis nach einer 5-stündigen Kohlung bringt Abb. 21

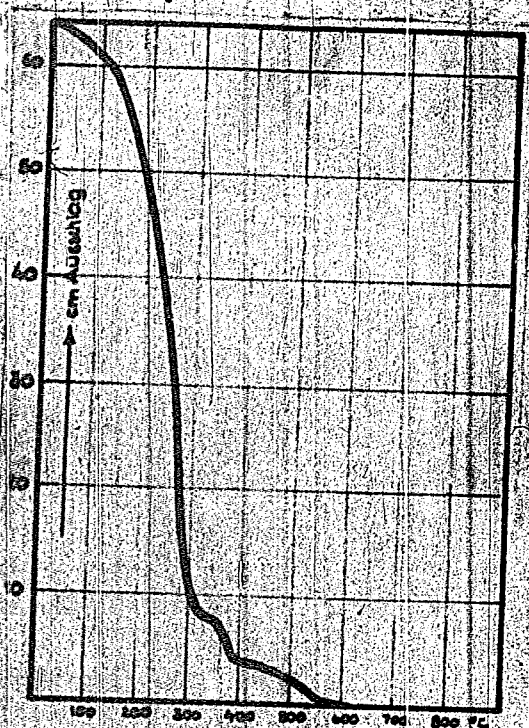


Abb. 21 Kohlung von Fe-Katalysatoren bei ihrer Vorbereitung für die Fischer-Synthese.
Katalysator: Fe-1% Cu - (5% CO_2)
5 Stunden mit CO formiert.

Ein Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch zeigt, daß sich die Zusammensetzung des Präparates wesentlich geändert hat. Der weitens grösste Teil besteht aus Carbid $\text{Cp. } 265^\circ$, während die Magnetisierungskurve des Oxydlexydes nur noch sehr wenig ausgeprägt ist. Der Magnetisierungsverlauf zwischen 350° und 400° deutet auf die Gegenwart des Carbides $\text{Cp. } 380^\circ$ hin.

Dieses Ergebnis zeigt das aussergewöhnlich starke Carbid-
bildungvermögen des Fe - 1% Cu - 1,5% K_2CO_3 - Katalysators. Der
weniger aktive Fe - 4% K_2CO_3 - Katalysator besteht nach der
gleichen Kohlungsdauer ganz überwiegend aus Fe_3O_4 . Beim Eisen-
oxyd bleibt die Bildung von Ferricarbide auch nach 25 Stunden noch
sehr gering.

Abb. 22 bringt den Einfluss der bis auf 800° erfolgenden
Temperatursteigerung auf den 5 Stunden lang gekohlten Katalysator.

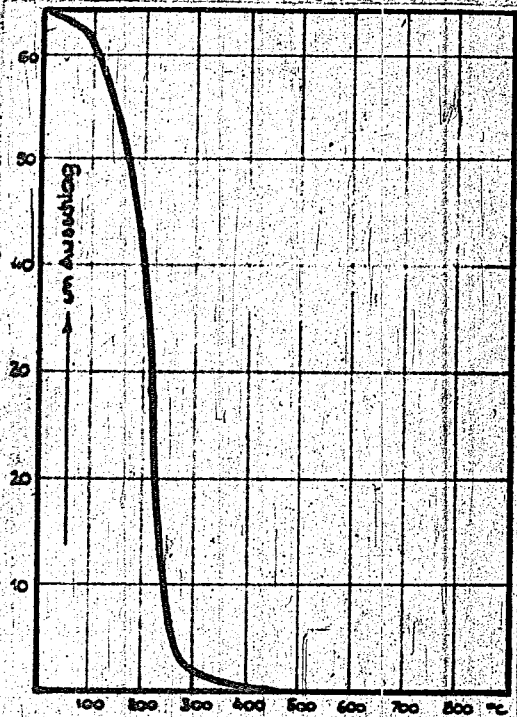


Abb. 22 Einwirkung höherer Temperaturen
auf gekohlte Eisenkatalysatoren
Katalysator: Fe - 1% Cu - 1,5% K_2CO_3 ,
5 Stunden mit CO formiert.
Magnetisierungskurve nach
dem Erhitzen auf $800^\circ C$.

Die vor dem Erhitzen vorhandene geringe Fe_3O_4 - Menge (Temperatur-
bereich $400 - 550^\circ$ in Abb. 21) ist nach der Temperatureinwirkung
nicht mehr vorhanden. Wie Abb. 22 erkennen lässt, ist der Ferro-
magnetismus bereits bei 400° erloschen, d.h. der Katalysator
besteht nur noch aus dem bei dieser Temperatur paramagnetischen

Fe_3O_4 . Nach einer Kohlungszeit von 12 Stunden ist der Katalysator praktisch vollständig in das Carbid $Op. 265^\circ$ übergeführt worden. Oxiduloxyd ist nicht mehr festzustellen. Der von ca. 320° ab erfolgende Magnetisierungsanfall gehört wahrscheinlich dem Carbid $Op. 380^\circ$ an, dessen Ferrimagnetismus oberhalb 450° verschwindet (Abb. XI, Anhang).

Eine 25 stündige Kohlungsdauer bringt gegenüber dem vorhergehenden Versuch keine Änderung (Abb. XII Kurve I, Anhang). Die für die thermomagnetische Untersuchung erforderliche Temperatursteigerung ergibt wieder Zementitbildung (Kurve II). Während die Zementit - Magnetisierung bereits bei 350° erloschen ist, klingt die Magnetisierung der Kurve I oberhalb 350° nur langsam ab, so dass auch bei diesem Versuch das Vorliegen geringerer Carbidsmengen vom Curiepunkt 380° wahrscheinlich ist.

Die beiden Kurven in Abb. XII lassen weiterhin erkennen, daß sich der Lichtzeigeranschlag der Probe nach der Umwandlung in Fe_3O_4 nur wenig ändert. Die spez. Magnetisierungen der beiden Carbide liegen hiernach nahe beieinander.

Eine Kohlungsdauer von 62 Stunden ergab das gleiche Bild. Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit von kupferhaltigen Eisen - Katalysatoren zeigt sich bereits bei einer Mischgasbehandlung ($CO : H_2 = 1 : 2$) bei 100° . Abb. 23 bringt das Ergebnis der thermomagnetischen Untersuchungen eines Eisens mit 1% Kupfer - $74\% K_2CO_3$ - Katalysators, der bei 100° mit Mischgas 24 Stunden lang reduziert wurde. Daß bereits bei derartig niedrigen Temperaturen Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 stattfindet, zeigt, daß die in der Literatur zu findenden Angaben über die Mindesttemperatur der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Fe_2O_3 (160° bzw. 280°) nur relative Gültigkeit besitzen.

Abb. 23

Magnetisierungskurve eines bei 100°
mit Mischgas reduzierten Eisen - Katalysators

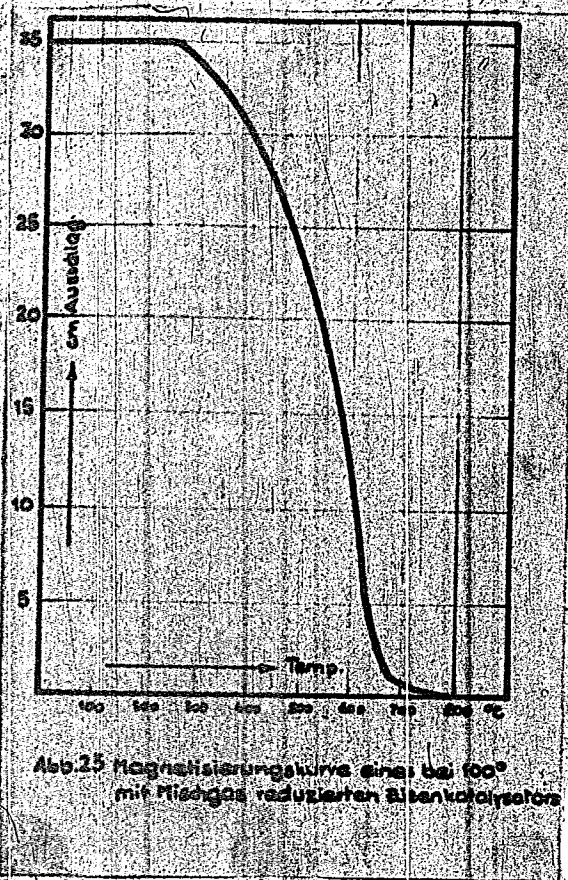


Abb. 25 Magnetisierungskurve einer bei 100°
mit Mischgaz reduzierten Eisenkatalysators

Zusammenfassend lassen die Kohlunqsvorsuche an den 3 verschiedenen Eisenpräparaten folgende wesentlichen Ergebnisse erkennen : Die Binwirkung von CO auf Eisenfallungskontakte hat in Temperaturbereich um 325° stets die Bildung eines höheren Eisencarbides zur Folge, dessen Curiepunkt bei 265° liegt. Da neben finden sich auch Anzeichen für eine Bildung des Carbides von Curiepunkt 380°. Bei aktiven Katalysatoren erfolgt die Umwandlung infolge der relativ hohen Kohlunqstemperatur und des

niedrigen Druckes bereits durch 100 Itr. CO je 10 g Eisen.

Die beiden höheren Eisen-carbide vom Curiepunkt 265° bzw. 380° gehen oberhalb ihres Beständigkeitsbereiches in Fe₃C über. Die Bildung von Fe₃C selbst konnte beim Formierungsvorgang in keinem Falle nachgewiesen werden. Dagegen stellte U. Hofmann bei der Kohlung von reinem Eisen im gleichen Temperaturgebiet im Röntgenogramm stets Zementitlinien fest.

Die Thermo - Magnetisierung lässt die Abhängigkeit des Kohlungsverlaufes bzw. der Zusammensetzung der festen Phase von der Reaktionsfähigkeit des Katalysators deutlich erkennen. Der Fe - 1% Cu - 1,5 % K₂CO₃ - Katalysator und das Eisenoxyd erscheinen als 2 Grenztypen in ihrem Verhalten bei der Kohlung. Der kupferhaltige Kontakt zeichnet sich durch das Bestreben zur Bildung von Ferricarbide aus, so dass dieses schliesslich praktisch alleiniges Endprodukt der Kohlung ist. Berücksichtigt man die hohe Aktivität dieser Katalysatoren bei der Fischer - Tropach - Synthese, so ist damit auch eine Klärung des Vorganges der Formierung gegeben. Durch diese für die Mitteldrucksynthese erforderliche Vorbehandlung werden die Eisen - Katalysatoren mehr oder weniger vollständig in das Carbid vom Curiepunkt 265° übergeführt.

Bei der Kohlung des inaktiven Eisenoxyds ist die Bildung von metallischem Eisen bemerkenswert. Der Magnetisierungsverlauf nach einer Temperaturbehandlung bis 800° ist weniger übersichtlich.

V. Das Verhalten von Eisen- Katalysatoren bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen.

Nachdem mit Hilfe der magnetochemischen Methode ein tieferer Einblick in den Kohlungsverlauf bei der Formierung erreicht wurde, konnte diese Untersuchungsmethode auch zur Klärung der Frage der Wirkungsweise von Eisen- Katalysatoren während der Synthese von Kohlenwasserstoffen herangezogen werden. Hierzu wurden Eisen - Katalysatoren, die unter verschiedenen Synthesebedingungen in Betrieb waren, magnetochemisch untersucht.

a.) Mitteldrucksynthese

Im Abschnitt über die Kohlung von Eisen - Katalysatoren im Rahmen ihrer Vorbehandlung für die Mitteldrucksynthese war gezeigt worden, dass der Katalysator hierbei mehr oder weniger

vollständig in ein höheres Eisenoxid mit dem Curiepunkt 265° umgewandelt wird. Unter Berücksichtigung der im 1. B. Teil der Arbeit durch die Methode der Substitutionsgewinnung gewonnenen Ergebnisse über das Verhalten von Eisen - Katalysatoren bei der Mitteldruck - Synthese läßt die Aktivität eines derart vorbehandelten Katalysators bereits zu Beginn der Synthese einen Höchstwert erwarten.

Ein Eisenkontakt mit geringem Kupfersatz wurde 24 Stunden lang bei 325° und 0,1 at mit CO formiert (8 ltr. CO je Stunde und 20 g Eisen). Wie Abb. XIII (Anhang) zeigt, enthielt der Katalysator nach der Formierung von ferromagnetischen Komponenten praktisch nur das Ferricarbide $Op. 265^{\circ}$. Er wurde abschließend bei 235° in Betrieb genommen. Der Druck des Synthesegas betrug 11 at. Nach verschiedenen Betriebszeiten wurden an der Gas Eintrittsseite der Ofen Kontaktproben entnommen und magnetisch untersucht. Die Herausnahme der Proben geschah mit einem von Stickstoff durchspülten Probennehmer im Strom des Betriebsgas, so dass eine Einwirkung von Luft ausgeschlossen war. Da bei dieser Versuchsreihe bei jeder Probenentnahme die ursprünglich vorhandenen 10 g Eisen um etwa 1 g vermindert wurden, ohne dass der Synthesegas - Durchsatz erniedrigt wurde, trat eine allmähliche Erhöhung der Belastung des restlichen Katalysators ein.

Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden Betriebsdauer betrug die Kontraktion 46%. Der Katalysator zeigt gegenüber dem Anfangszustand keine Veränderungen (Abb. XIV, Anhang). Auch nach $6\frac{1}{2}$ Stunden Betriebsdauer zeigt der Katalysator noch dasselbe magnetische Verhalten (Abb. IV, Anhang).

Nach $18\frac{1}{2}$ Stunden Betriebsdauer entsprach der Gesamtsatz einer Kontraktion von 51,5%. Wie das thermomagnetische Verhalten des Katalysators beweist, liegt er auch bei dieser hohen Umsatzleistung nur als Ferricarbide vor. Insbesondere ist kein Oxydelektrolyt vorhanden, womit die Behauptung widerlegt wird, daß für die Benzinsynthese die Gegenwart dieses Oxydes erforderlich sei. Daß im Gegenteil mit dessen Auftreten ein Nachlassen der Aktivität eintritt, zeigen die weiteren Untersuchungen.

Abb. 24

Thermomagnetisches Verhalten des Eisen - Katalysators nach einer Betriebsdauer von $18\frac{1}{2}$ Stunden.

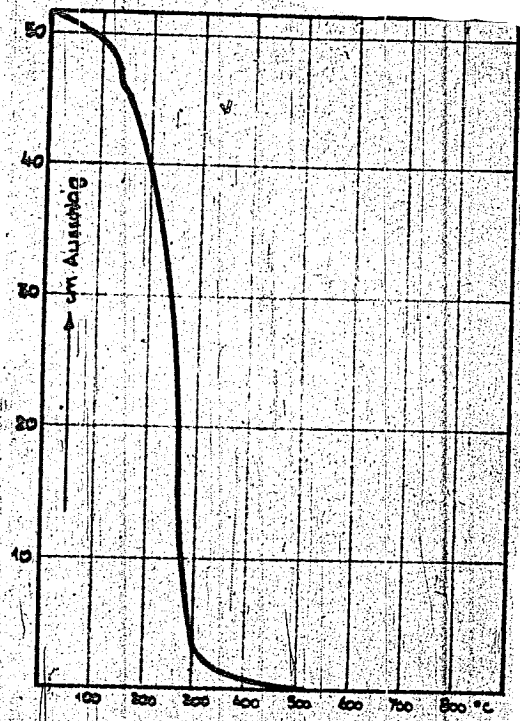


Abb. 24 Thermomagnetisches Verhalten von Eisenkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese. 18 1/2 Std. in Betrieb. Kontraktion: 51,5%.

Wie die Magnetisierungscurven der Abb. XIV, XV (Anhang) und 24 erkennen lassen, findet eine Bildung von freiem Eisen während der Mitteldrucksynthese nicht statt. Die Gegenwart des Metalles ist somit für den Synthesevorgang nicht erforderlich.

Nach 40-stündiger Betriebsdauer ergibt der Katalysator das thermomagnetische Verhalten gemäß Abb. XVI (Anhang). Die Kontraktion betrug 50%. Der Magnetisierungsabfall oberhalb 500° läßt nunmehr die Anwesenheit von Fe₃O₄ erkennen.

Nach einer Betriebsdauer von 62 Stunden hat die Fe₃O₄ Menge stark zugenommen (Abb. 25). Die Oxydation des Katalysators hat bei gleichbleibender Synthesetemperatur ein Absinken der Kontraktion von 50% auf 40% zur Folge.

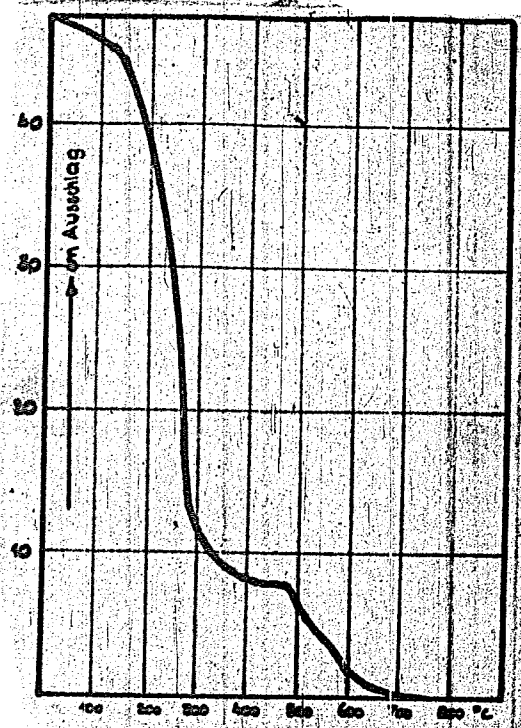


Abb. 25 Thermomagnetisches Verhalten von Eisenkatalysatoren bei der Mittel- drucksynthese. 62 Std. in Betrieb. Kontraktion: 4,0%.

Nach 109-stündigem Betrieb ist die Fe_3O_4 -Menge auf Kosten des Carbids stark angewachsen, wie aus Abb. XVII (Anhang) ersichtlich ist. Die Oxydation erfolgt wahrscheinlich durch die Reaktionskohlenäure, deren Gehalt im Endgas während des ersten Versuchsstadiums bis zu 40% betrug und dann allmählich mit dem Absinken des Umsatzes zurückging.

Diese Versuchsreihe zeigt auch die annähernde Paralleli- tät zwischen der Umsatzeleistung und dem Gehalt des Katalysators an Ferricarbid Cp. 265^o bei der Mittelrucksynthese. Für die An- wesenzheit des Carbides Cp. 380^o liegen sichere Anzeichen nicht vor.

Wurde bei der vorliegenden Versuchsreihe der Kontakt noch länger in Betrieb genommen, so ergab die magnetische Untersuchung ein weiteres Ansteigen des Gehaltes an Oxyduloxyd. Da aber, wie bereits hingewiesen wurde, infolge der Änderung des Verhältnisses der eingesetzten Kontaktmenge zum Gasdurchsatz (10 g Fe bei 4 Ltr. je Std.) allmählich eine Überbelastung des restlichen Kontaktes eintrat, konnten die weiteren Ergebnisse für die Fragestellung nach dem Verhalten unter den Bedingungen der Benzinsynthese nicht weiter ausgewertet werden.

In der folgenden Versuchsreihe wurden gleiche Betriebsverhältnisse dadurch beibehalten, daß in mehreren Öfen gleiche Einsätze eines Eisen-Katalysators in gleicher Weise formiert und in Betrieb genommen wurden. Die Versuche wurden nach verschiedenen Zeiten abgebrochen und die ferromagnetischen Komponenten des Katalysators bestimmt. Durch diese Versuchsanordnung wurden auch die durch Druck- und Temperaturänderungen hervorgerufenen Störungen vermieden, die bei den Untersuchungen an einer Kontaktfüllung auftraten.

Je 40 cm³ des Katalysators wurden 25 Stunden lang mit Wassergas formiert (325°, 0,1 at). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 8 Ltr. je Std., so daß 100 Ltr. CO über den Katalysator geströmt waren.

Nach dieser Formierung wurden die Katalysatoren bei 215° und 12 at in Betrieb genommen. Die Kontraktion betrug nach 54 Stunden Betriebsdauer 49%. Die Einwirkung des Synthesegases hat auch bei diesem Versuch keine Veränderung des Katalysators zur Folge (Abb. 25). Der Magnetisierungsabfall zwischen 440° und 590° deutet ebenso wie die Magnetisierung des freien Eisens bei 760° auf geringe Mengen des Carbides $Op. 38^\circ$ hin.

Abb. 25

Thermomagnetisches Verhalten des Eisen-Katalysators nach einer Betriebsdauer von 54 Stunden.

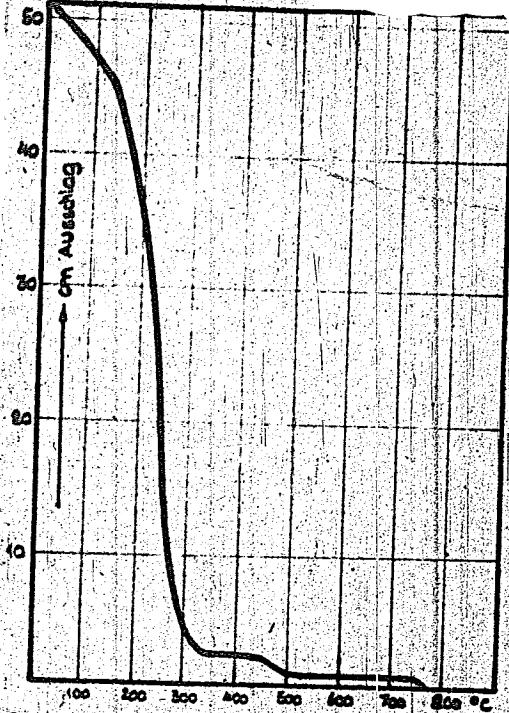


Abb. 26 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese. 54 Std. in Betrieb. Kontraktion: 49%.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Katalysator 410 Stunden unter den gleichen Verhältnissen wie bei dem vorhergehenden Versuch in Betrieb genommen. Die Kontraktion erreichte nach dieser Zeit einen nahezu konstanten Wert von 40 - 41%. Auch hier deutet der an das Ferricarbide sich anschliessende Magnetisierungsabfall von 330 - 500° und die verstärkte Eisenkurve oberhalb 750° auf Anwesenheit des Carbides von Curiepunkt 380° hin. Doch bleibt seine Menge auch in diesem Stadium gegenüber dem Carbide Cp. 265° von untergeordneter Bedeutung (Abb. 27).

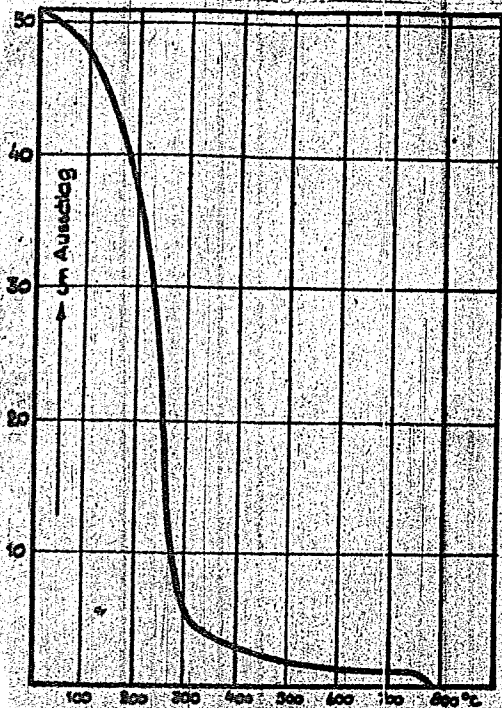


Abb. 27 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Nitridsynthese. 410 Std. in Betrieb. Kontraktion: 40-41 %.

An den Magnetisierungskurven der Abb. 24 und VIII, I, XII, XIV, XV (Anhang) zeigt sich bei 125 - 150° ein neuer Wendepunkt. Für dieses Verhalten könnte eine Bildung von Kaliumferrit in Betracht gezogen werden, dessen Curiepunkt nach Hilpert bei 190° liegt. Wenn auch das vorliegende Versuchsmaterial hierauf noch keine eindeutige Antwort zulässt, so lassen die bisherigen Ergebnisse doch andererseits erkennen, daß die von Lefebvre ⁽²⁾ und Olers vertretene Auffassung, wonach die katalytische Wirksamkeit bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen auf das durch Ferritbildung stabilisierte kubische Fe_2O_3 zurückzuführen sei, nicht zu Recht besteht. Der von den Verfassern dem Kaliumferrit zugeordneten Magnetisierungskurve liegt sicher eine Carbidbildung zugrunde.

b.) Normaldrucksynthese.

Durch Heranzüchtung besonders aktiver Eisen - Katalysatoren kann auch bei der Synthese unter gewöhnlichem Druck ein weitgehender Umsatz des Synthesegases herbeigeführt werden, so dass bei Verwendung von technischem Wassergas als Synthesegas das CO bereits bei 220° fast quantitativ umgesetzt wird. Durch Variation der Gas - Zusammensetzung und Alkalisierung des Katalysators liefert dieses elegante Verfahren Benzol und Öl der gewöhnlichen niederen Reihe und weiße hochmolekulare Paraffine.

In den folgenden Versuchsreihen wurde die Einwirkung von Synthesegas auf 7 verschiedenartige Eisen - Katalysatoren in verschiedenen Stadien der Vorbehandlung und Synthese bei Normaldruck untersucht. Für die erste Versuchsreihe diente ein Eisen - Katalysator mit 4% Kupferzusatz. Der Katalysator war nicht besonders aktiv und musste deshalb bei 225° ferniert und in Betrieb genommen werden. Er ergab bei der Synthese nur wenig Paraffin.

Tafel 21 zeigt den Verlauf der Gaskontraktionen während der Aufheizperiode und der ersten fünf Betriebstage. Die erste Spalte der Tafel bringt die Zeit, nach der während des Aufheizens und Syntheseverganges die Messung der Gaskontraktion erfolgte; in Spalte 2 ist die Temperatur des Aluminiumblechofens eingetragen. Spalte 3 bringt die den Ofen verlassende Gasmenge in ltr./Std. Hieraus und aus der in der gleichen Zeit vor dem Ofen gemessenen Gasmenge ergibt sich die Kontraktion, die in Spalte 4 der Tafel 21 eingetragen ist. Spalte 5 enthält den CO₂ - Gehalt des Endgases.

Tafel 21

Inbetriebnahme eines kupferhaltigen Eisenkatalysators bei der Normaldrucksynthese:

Zeit	Ofentemperatur ° C	ltr. Synthesegas hinter dem Ofen lassen	Std. Kontraktion %	CO ₂ %
23.11. 955	10	4,0	-	-
960	16	3,9	-	-
965	15	4,0	-	-
970	31	4,0	-	-
975	115	3,9	-	-
980	125	3,84	-	-
987	140	3,72	7,0	-
994	151	3,48	13,0	4,8

Tafel 21

Zeit	Ofentemperatur	Ltr. Synthesegas/Std. hinten dem Ofen gemessen	Kontraktion %	CO ₂ %
9 ⁴⁰	192	2,40	40,0	39,8
9 ⁵⁰	214	1,95	51,3	-
9 ⁵⁵	230	1,83	54,2	45,0
10 ⁰⁵	232	3,55	11,3	10,8
10 ¹⁰	227	3,80	5,0	-
10 ²⁵	231	3,69	2,6	5,4
10 ⁴⁵	235	3,81	4,7	-
11 ⁰⁰	231	3,78	5,5	6,0
11 ²⁰	237	3,78	5,5	-
11 ⁴⁰	236	3,72	7,0	6,7
13 ¹⁵	216	3,31	17,1	-
13 ³⁵	216	3,36	16,1	11,2
14 ³⁰	217	3,36	16,1	10,4
15 ⁰⁵	217	3,36	16,1	-
15 ⁴⁵	217	3,36	16,1	-
16 ³⁰	216	3,31	17,1	-
24.11. 8 ⁰⁰	217	2,82	29,6	17,1
9 ⁰⁰	213	2,76	31,0	-
10 ³⁰	213	2,76	31,0	17,4
14 ⁰⁰	214	2,64	34,0	-
25.11. 10 ⁰⁰	210	2,64	34,0	19,6
27.11. 6 ⁴⁰	210	2,64	34,0	17,7
28.11. 8 ³⁰	210	2,64	34,0	-

Tafel 21 lässt erkennen, daß in der etwa zwei Stunden währenden Anheizperiode oberhalb 140° die Kontraktion sehr stark ansteigt und nach Erreichung eines Höchstwertes von 54% auf ein Minimum von 2,6% abfällt. Die Dauer dieser Kontraktionswelle beträgt annähernd eine Stunde. Wie die letzte Spalte in Tafel 21 zeigt, geht der Kohlendioxydgehalt des Endgases mit der Kontraktion annähernd parallel. Die erste Reaktion besteht in einer Reduktion des Primäroxydes. Hierauf erfolgt ein zweiter Anstieg der Kontraktion, die im Laufe mehrerer Tage einem Endwert von 34 % zustrebt.

Das zweite Ansteigen der Kontraktion ist durch Reduktionswirkung des Wasserstoffs an Fe_2O_3 bedingt, durch die Kohlungsreaktion (Kohlensoxydspaltung und Gasbildung) und die Kohlenwasserstoffsynthese. Auch in diesem Zeitabschnitt steigt der Kohlendioxydgehalt mit der Kontraktion (bis auf einen konstanten Wert von ca. 16%).

Zur magnetischen Untersuchung des Katalysators wurden dem Aluminiumbleckofen nach verschiedenen Betriebszeiten Proben entnommen. Die Herausnahme der Proben geschah wieder in Strömung des Betriebsgases mit einem von Stickstoff durchspülten Probenentnehmer.

Abb. 28 zeigt die Magnetisierung des Katalysators nach Beendigung der Aufheizperiode.

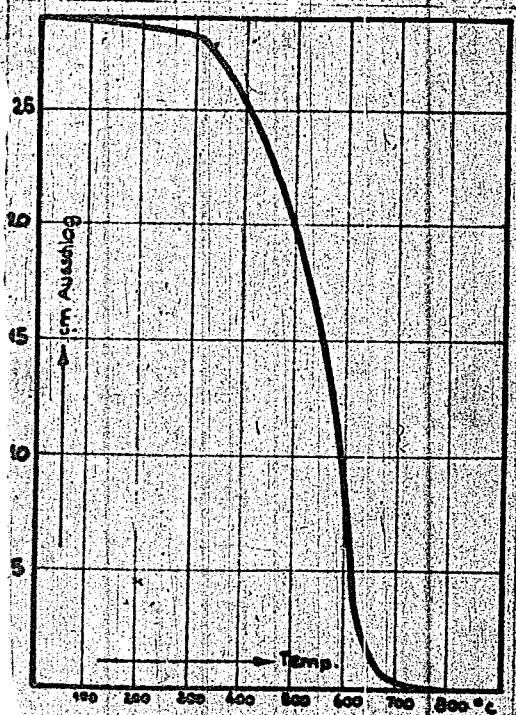


Abb. 28 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Normaldrucksynthese, Magnetisierung nach der Aufheizperiode.

Die Kontraktion erreichte zu dieser Zeit ihren niedrigsten Wert von 2,6 %. Die Abb. 28 lässt erkennen, daß der Kontakt als Fe_3O_4 vorliegt.

Nach einer Synthesegaseinwirkung von 4 Stunden und 40 Minuten ergab die magnetische Untersuchung den Magnetisierungsverlauf der Abb. 29. Auch in diesem Stadium liegt der Katalysator ganz überwiegend in Form von Fe_3O_4 vor, jedoch macht sich bei 300° die Magnetisierung des Ferricarbides bemerkbar. Die Kontraktion ist auf 15% gestiegen.

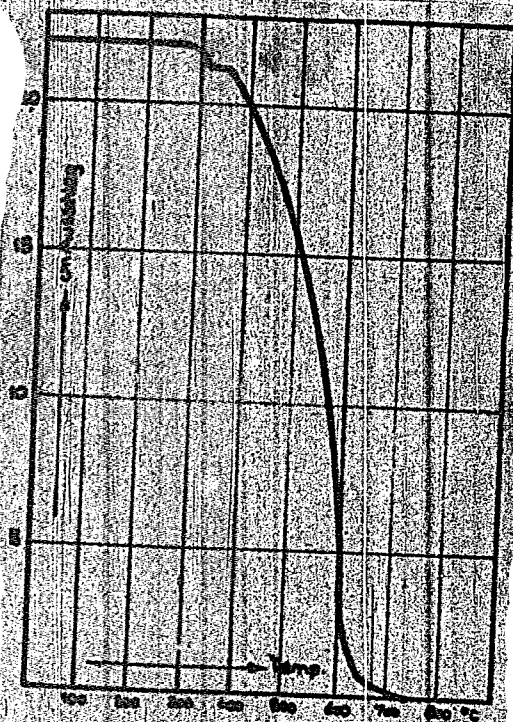


Abb. 29 Entwicklung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Formol-Gruhsynthese. Magnetisierungsverlauf nach 4 Std. 40 Min. Einwirkzeit. Kontraktion: 15 %.

Nach 49 Stunden Betriebszeit hat der Kontakt seine Höchstkon-
 traktion erreicht. Wie Abb. 30 zeigt, hat die Menge des Carbid-
 Cp. 265^o beträchtlich zugenommen.

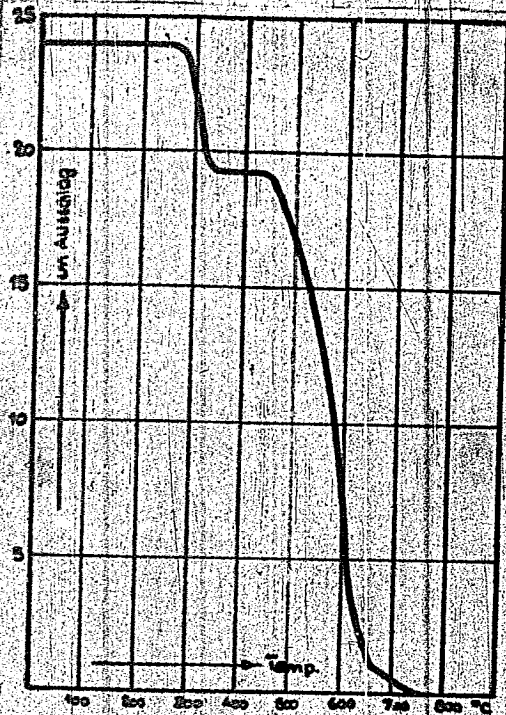


Abb. 30 Einwirkung von Synthesegas auf
 Eisenkatalysatoren bei der Normal-
 drucksynthese. Magnetisierungsver-
 lauf nach 49 Std. Betriebszeit.
 Kontraktion: 34%.

Abb. 31 bringt das thermomagnetische Verhalten des
 Katalysators nach einer Betriebsdauer von 120 Stunden. Die Kon-
 traktion ist unverändert geblieben, dagegen hat das Ferricarbide
 auf Kosten des Oxydloxydes weiterhin zugenommen.

In den Abb. 30 und 31 fällt der waagerechte Magneti-
 sierungsverlauf zwischen Carbide - und Oxydloxyd - Magnetisierung
 auf, ebenso die konstante Magnetisierung bis zum Abfall der
 Carbidkurve.

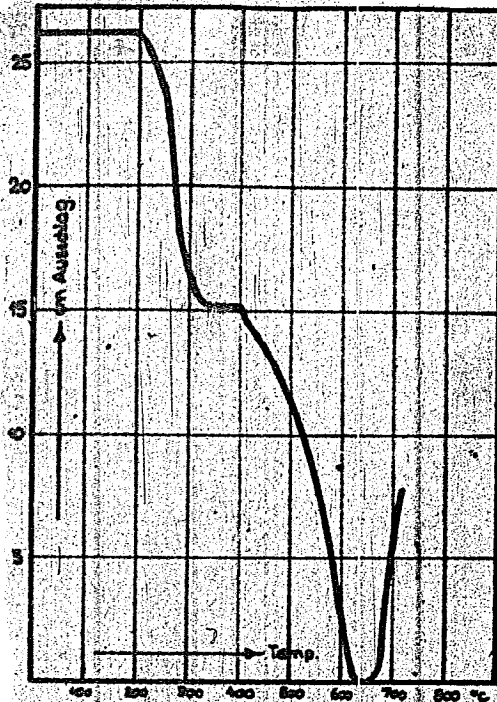


Abb. 37 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Normaldrucksynthese. Magnetsäureverlauf nach 120 Std. Betriebszeit. Kontraktion: 34%.

Die Einwirkung des Synthesegases bei Normaldruckbedingungen besteht nach diesen Versuchsergebnissen zunächst in einer Reduktion und Kohlung des Eisenkatalysators. Mit zunehmender Carbidgehalt steigt auch Kontraktion und CO_2 -Wert an, bis letztere mit dem Endzustand der festen Phase ihren Höchstwert erreicht haben. Die erste Periode bei der Normaldrucksynthese entspricht also dem Formierungsvorgang bei der Mitteldrucksynthese, jedoch findet auch in der Aufkehlungsperiode unter Normaldruck eine Abscheidung von freiem Kohlenstoff nicht statt.

Hinsichtlich der Frage des Zusammenhanges zwischen der Höhe des Umsatzes und dem Carbidgehalt muss berücksichtigt werden, dass während der Formierungsperiode die Kontraktionen durch Kohlen-

Kohlenwasserstoffbildung, Kohlenoxyd-Spaltung und Reduktionswirkung des Wasserstoffs bedingt ist. Die Verhältnisse werden erst nach Beendigung der Ferrierungsperiode vergleichbar.

Die zweite Versuchsreihe über die Einwirkung des Synthesegases auf den Katalysator bei Normaldruck wurde an einem Eisen-Katalysator, der 20% Kupfer enthielt, durchgeführt. Er unterschied sich von dem vorhergehenden durch seine erhöhte Aktivität. Es wurden gleichzeitig mehrere Öfen unter denselben Bedingungen in Betrieb genommen, nach verschiedenen Zeiten abgestellt und die Kontakte magnetisch untersucht.

Nach 17-stündiger Betriebsdauer wurde eine Kontraktion von 14% erreicht. Das magnetische Verhalten zu diesem Zeitpunkt läßt bereits deutlich eine Bildung von Ferricarbide erkennen. Zum weitest grössten Teil besteht der Katalysator aber noch aus Fe_3O_4 (Abb. 32)

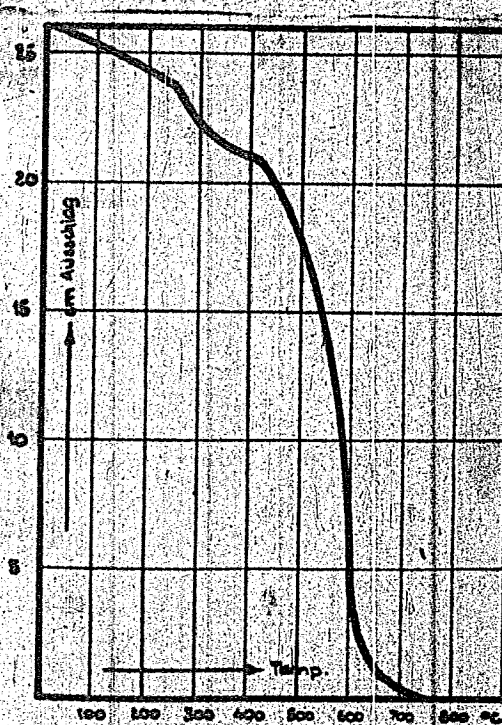


Abb. 32 Thermomagnetisches Verhalten von Fe-Katalysatoren unter dem Einfluß der Normaldrucksynthese
Katalysator: Fe-20%Cu-1%Ni₂SO₄
17 Stunden in Betrieb genommen
Kontraktion = 14%

Nach einer Betriebsdauer von $47\frac{1}{2}$ Stunden ist die Magnetisierungskurve des Eisencarbides $Cp. 265^\circ$ deutlich ausgeprägt (Abb. 33). Die Kontraktion ist auf 16,5 % gestiegen.

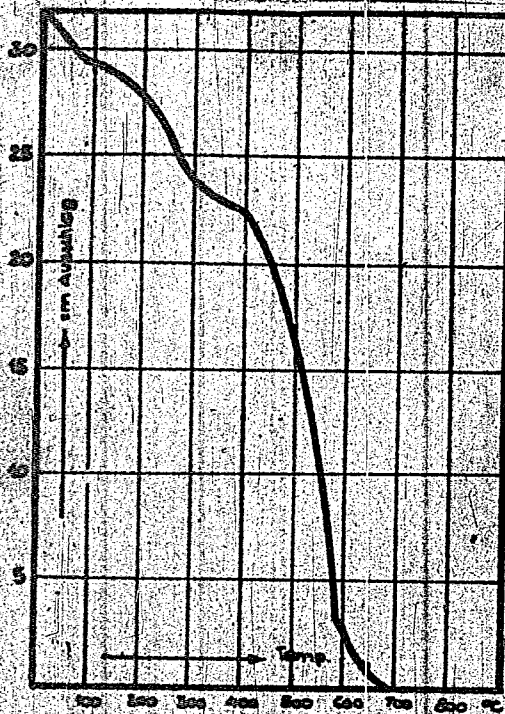


Abb. 33. Thermomagnetisches Verhalten von Fe-Katalysatoren unter dem Einfluss der Normaldrucksynthese
Katalysator: Fe-20%Cu-16,7%Ni₂O₃
Kontraktion: 26,9 %
47 1/2 Stunden in Betrieb.

Nach 121 Stunden Betriebsdauer hat der Kontakt seine Höchstkontraktion erreicht, sie beträgt bei Normaldruck 30-31%. Gemäss Abb. 34 hat sich das Mengenverhältnis von Carbid und Oxiduloxyd nur unwesentlich zu Gunsten des ersteren verschoben. Dagegen macht sich bei diesem Versuch eine Bildung des Carbides $Cp. 380^\circ$ bemerkbar, dessen Magnetisierungskurve zwischen 370° und 400° deutlich zu erkennen ist. Der Wendepunkt liegt um 390° .

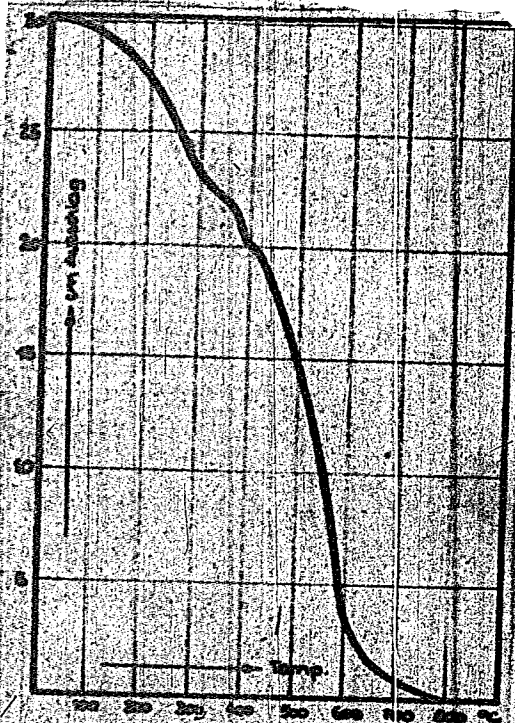


Abb. 54 Thermodynamisches Verhalten von Fe-Katalysatoren unter dem Einfluß der Normaldruckversuche. Katalysator: Fe - 20%Cu - 1%Ni. 12 Stunden in Betrieb. Kontraktion: 31%.

An diesen drei Parallelversuchen zeigt sich der Zusammenhang zwischen Carbidgehalt und Umsatzeleistung deutlich. Die zunehmende Carbidgebildung ist mit einer Steigerung der Kontraktion, d. h. des CO-H₂-Umsatzes, verbunden. Bei dem letzten Versuch macht sich bereits ein Einfluß des Carbides Cp. 380° bemerkbar, mit dessen Auftreten eine Erhöhung der Kontraktion von 26,5% auf 31% verbunden ist.

Für die dritte Versuchsserie diente ein Eisen.-Katalysator mit hohem Kupfergehalt, der s.Zt. als der beste für den Fischer-Tropsch - Prozess bei Normaldruck gilt. Da der Katalysator mit

1,5 % K_2CO_3 alkalisiert war, bildeten sich in hohem Masse feste Paraffine, die seine Oberfläche blockierten. Es wurde deshalb von Zeit zu Zeit mit Dieselöl extrahiert werden. Nach der Extraktion, die ein sofortiges Ansteigen des C_{12}^{II} - Wertes zur Folge hatte, wurde die Formierung bzw. Synthese wieder fortgesetzt und nach verschiedenen Zeiten Proben thermomagnetisch untersucht.

Abb. 35 bringt das thermomagnetische Verhalten des Fe - 20% Cu - 1,5% K_2CO_3 - Katalysators nach einer 24 - stündigen Hochgas - Behandlung ($CO : H_2 = 1 : 2$) bei 225° . Der Gasdurchsatz betrug 20 ltr./Std. und 40 cm³ Kontakt. Es hatte zu dieser Zeit bereits eine beträchtliche Paraffin - und Ölbildung eingesetzt.

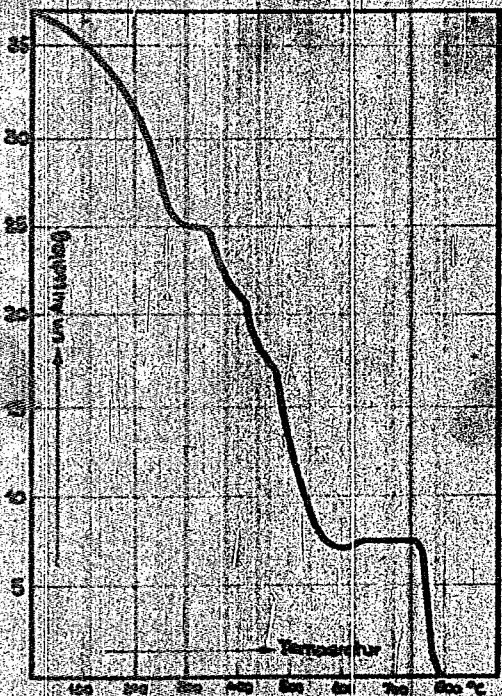


Abb. 35 Einwirkung von Synthesegas auf Fe - 20% Cu - 1,5% K_2CO_3 - Katalysator bei der Hochgasbehandlung unter Normaldruck. 24 Std. Formiert.

Das Kurvenbild lässt die verschiedenartigen Reaktionsprodukte des Katalysators deutlich erkennen. Die Bildung des Eisencarbides $Cp. 265^{\circ}$ tritt bereits in diesem Stadium der Formierung hervor. Auffällig ist, daß nach dem Abklingen seiner Magnetisierung die Kurve von $290 - 340^{\circ}$ waagrecht, d.h. temperaturunabhängig verläuft. In dem folgenden Magnetisierungsabfall ist ein Wendepunkt bei 395° angedeutet. Wie die weiteren Versuche deutlicher erkennen lassen, ist dieser Curiepunkt auf die Bildung des Carbides $Cp. 300$ zurückzuführen. Der folgende deutlicher ausgeprägte Wendepunkt bei $430^{\circ} - 440^{\circ}$ ist wahrscheinlich auf eine Bildung von Kupferferrit zurückzuführen, dessen Curiepunkt nach Chaudron bei 455° liegt.

Der restliche Magnetisierungsabfall stellt die Magnetisierung von Fe_2O_4 dar. Von 750° ab macht sich die Magnetisierung des metallischen Eisens bemerkbar, während sie oberhalb 600° nach geringen Anstieg bis zum Abfall der Eisenkurve waagrecht verläuft.

Abb. 36 bringt die Einwirkung einer dreitägigen Mischgasbehandlung. Der Katalysator war vor der Beendigung des Versuches mit Dieselöl extrahiert worden. Es ist bemerkenswert, dass sich die Menge des Carbides $Cp. 265^{\circ}$ gegenüber dem ersten Versuch praktisch nicht mehr geändert hat. Deutlicher ausgeprägt hingegen ist der Wendepunkt bei 380° . Es bildet sich senach auch das Carbid mit dem Curiepunkt 380° in stärkerer Masse. Mit dem Auftreten des letzteren hängt es wahrscheinlich auch zusammen, daß das an das Ferricarbid sich anschließende waagrechte Kurvenstück (Abb. 35) nicht mehr in Erscheinung tritt. Die Magnetisierung in diesem Bereich ist also viel temperaturabhängiger geworden. Infolge der weiteren Carbidbildung tritt auch gegenüber dem vorhergehenden Versuch das Eisen in verstärkter Masse auf.

Abb. 36

Einwirkung einer dreitägigen Mischgas - Behandlung unter Normdruck bei 225° auf den Eisen - Katalysator.

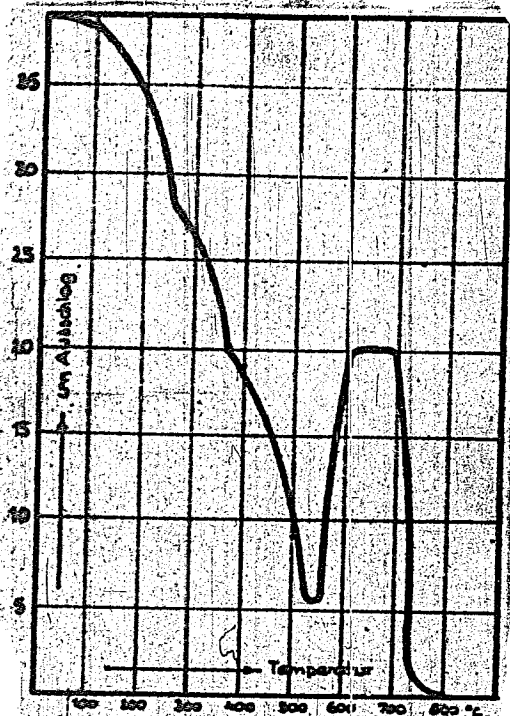


Abb. 36 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Vorbehandlung unter Normaldruck 3 Tage fermentiert.

Nach sechstägiger Fermentierung mit Eischgas, nachdem zweimal mit Dieselöl extrahiert worden war, zeigte der Katalysator das thermomagnetische Verhalten gemäß Abb. XVIII (Anhang). Auch hier zeigt sich die Magnetisierungskurve mit dem Wendepunkt 360° sehr deutlich. Die Bildung von metallischem Eisen setzt bereits unterhalb 500° ein. Gegenüber dem vorhergehenden Versuch hat sich der Katalysator praktisch nicht mehr verändert.

Bereits nach wenigen Minuten Betriebsdauer bilden aktive Eisen-Katalysatoren bei der Hochdrucksynthese Paraffin.

Um einen Einblick in den Zustand des Katalysators gleich zu Beginn der Anlaufzeit zu erhalten, wurde in die Mitte der Kontaktmasse ein Thermoelement eingeführt und im strömenden Synthesegas aufgehängt. Als das Thermoelement eine exotherme Wärmereaktion anzeigte, wurde das Gas abgestellt. Der Kontakt war auf der Seite des Gaseintrittes schwarz gefärbt, während er auf der Seite des Gasaustrittes noch die braune Farbe des Fe_2O_3 zeigte. Wie die thermomagnetische Untersuchung einer Kontaktprobe ergibt (Abb. XIX, Anhang), setzt mit der stossartigen Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 bereits auch eine Carbidbildung ein. Dieses Ergebnis lässt die rasche Carbidbildung aktiver Kontakte auch unter der Einwirkung des Synthesegases bei 225° erkennen.

Die vorstehenden Versuche geben einen Einblick in den Zustand des Eisen-Katalysators während verschiedener Stadien bei der Formierung für die Fischer - Tropisch - Synthese bei gewöhnlichem Druck. In einem weiteren Versuch wurde der Katalysator 4 Tage lang mit Mischgas formiert (20 Ltr./Std. und 40 cm^3 Kontakt 225° , 1 at) und anschliessend mit Wassergas in Betrieb genommen (4 Ltr. Wassergas/Std. u. 40 cm^3 Kontakt, 220° , 1 at). Der CO_2 -Wert betrug nach der dritten Extraktion über 30%, entsprechend ca. 36% Kontraktion. Nach zweitägiger Betriebsdauer ergab der Katalysator den in Abb. 37 dargestellten Magnetisierungsverlauf. Das Kurvenbild lässt erkennen, dass die Magnetisierung der beiden Carbide Op. 265° und Op. 380° in gleicher Stärke auftritt. Unter den Synthesebedingungen hat das Carbid Op. 380° gegenüber einer 6 -tägigen Formierung noch mehr zugenommen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich gegenüber den bei der Mitteldrucksynthese gefundenen Ergebnissen der wesentliche Unterschied, dass der Katalysator unter dem Einfluss des Synthesegases bei Synthesetemperatur ($220^\circ - 230^\circ$) und gewöhnlichem Druck die beiden höheren Eisencarbide in grössenordnungsmässig gleichen Mengen neben einander bildet (unter der Voraussetzung, dass die spezif. Magnetisierung der beiden Eisencarbide von gleicher Grössenordnung ist). Die Bildung des Carbides mit dem Curiepunkt 380° wird begünstigt durch die niedrige Reaktionstemperatur und den hohen Kupfergehalt des Katalysators, wie bereits die Versuche zu seiner Darstellung ergeben hatten.

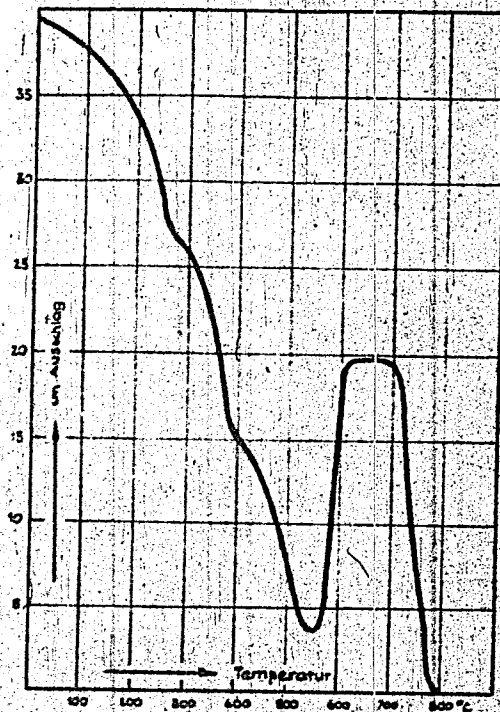


Abb. 37 Einwirkung von Synthesegas auf Eisenkatalysatoren bei der Normaldrucksynthese
4 Tage formiert - 2 Tage mit Wassergas in Betrieb.

Auch nach mehrstündiger Formierung und Betriebsdauer enthalten die Eisenkatalysatoren noch grössere Mengen an Fe_3O_4 , obgleich unter der vorliegenden Gasszusammensetzung Eisen und Eisen carbid beständig sind. Dieses Verhalten kann nicht durch eine auf die Oberflächenbesirke begrenzte Reaktionsfähigkeit erklärt werden, da erfahrungsgemäss die Korngrösse des Kontaktes zwischen 1 mm und 5 mm ohne Einfluss auf die Umsatzleistung ist. Beträgt die Korngrösse mehr als 5 mm, so wird der Kontakt wegen unzureichender Wärmeableitung bald zerstört. Infolge der grossen inneren Oberfläche findet also eine völlig Durchdringung des Katalysators

durch das Synthesegas statt.

Aus diesen Versuchsergebnissen folgt, daß es für die Behandlung der gestellten Aufgaben zweckmäßig ist, zwei Gruppen von Eisen-Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese zu unterscheiden:

- 1.) kupferfrei Eisen-Katalysatoren, die bei 325° mit CO von geringem Druck formiert und bei 10 - 20 at in Betrieb genommen werden,
- 2.) Eisen-Katalysatoren mit hohem Kupfergehalt, die bei 225° mit Synthesegas von gewöhnlichem Druck formiert werden und sowohl für die Synthese bei Normaldruck als auch bei mittleren Drücken Verwendung finden.

An Hand der Versuchsergebnisse über das Verhalten von Eisen-Katalysatoren bei dem Mitteldruck- und Normaldrucksynthese ergibt sich, daß die Einstellung des Carbid-Oxyd-Gleichgewichtes bei der Synthese von der ersten Gruppe der Eisenkatalysatoren durch Abbau der von der Formierung her vorhandenen hohen Carbidsmenge erreicht wird, während die Katalysatoren der zweiten Gruppe die hierfür notwendige Carbidsmenge durch die Einwirkung des Synthesegases bei $220 - 230^{\circ}$ langsam bilden.

Beim Vergleich der drei Versuchsreihen über die Einwirkung des Synthesegases auf Eisen-Katalysatoren bei normalem Druck kam folgendes festgestellt werden: Der in der ersten Versuchsreihe benutzte Katalysator hat sich zum größten Teil in Fe_3O_4 umgewandelt, daneben ist Ferricarbide ($\text{Op. } 265^{\circ}$) entstanden. Eine Bildung des Carbides $\text{Op. } 380^{\circ}$ tritt nicht in Erscheinung. Zur Erreichung eines befriedigenden Umsatzes war hier eine Synthesetemperatur von 235° erforderlich. Der CO_2 -Wert betrug am 5. Betriebstag 17, 7%, der Kontakt war also nicht sehr aktiv.

In der zweiten Versuchsreihe macht sich eine Steigerung der Aktivität des 20% Kupfer enthaltenden Katalysators dadurch bemerkbar, daß bei derselben Betriebstemperatur eine Kontraktion von 31% erreicht wird. Wie Abb. 34 erkennen läßt, macht sich an diesem Katalysator neben dem Carbid $\text{Op. } 265^{\circ}$ die Bildung des Carbides $\text{Op. } 380^{\circ}$ bemerkbar.

Die kennzeichnenden Merkmale der dritten Versuchsreihe sind die niedrige Betriebstemperatur von 220° , die hohe Kontraktion und der hohe Gehalt des Katalysators an Carbid $\text{Op. } 380^{\circ}$ (Abb. 37)

In diesen Zustand setzt der Katalysator das Kohlenoxyd des Wassergases quantitativ um, und zwar verbrauchen 100 Teile CO annähernd 60 Teile H_2 . Bei Verwendung von Wassergas als Synthesegas beträgt die Kontraktion 36 %.

Wird ein derartiger Eisenkatalysator nach der üblichen Formierung mit Synthesegas (220° , 225° , 1 at, 20 Ltr./Std.) anstatt bei Normaldruck, bei Mitteldruck, d.h. bei 10 - 20 at, in Betrieb genommen, so erfolgt bei gleicher Umsatzeleistung eine Erniedrigung der optimalen Synthesetemperatur von 220° bis auf 205° . Diese Erhöhung der Aktivität gegenüber Eisenkatalysatoren, die bei 325° mit CO formiert wurden und unter gleichen Druckverhältnissen bei 220° - 230° in Betrieb genommen werden müssen, muss sehr wahrscheinlich dem Carbid vom Curiepunkt 380° zugesprochen werden. Dieses Eisencarbid verleiht auch der Normaldrucksynthese die sie auszeichnenden Eigenschaften.

Die kupferfreien, bei 325° formierten Eisenkatalysatoren zeigen, wie bereits erwähnt, die Bildung des Carbides Fe_3C 380° nur andeutungsweise. Hier wird der Syntheseprozess durch das Carbid Fe_3C 265° vermittelt, woraus sich eine Erklärung für die erhöhte Synthesetemperatur an diesen Katalysatoren ergibt.

Auffallenderweise ist der Oxydgehalt des Katalysators bei der Normaldrucksynthese wesentlich höher, als bei der Mitteldrucksynthese (bei gleicher Umsatzeleistung). Der Oxydgehalt selbst ist also noch kein Mass für die Aktivität eines Eisenkatalysators.

Aber auch ein Katalysator, der die für eine gute Umsatzeleistung erforderlichen Carbide gebildet hat, kann sich bei der Benzinsynthese als unwirksam erweisen. Abb. IX (Anhang) zeigt das thermomagnetische Verhalten eines Eisenkatalysators, der bei der Normaldrucksynthese das CO des Synthesegases fast restlos umsetzte, nach einer Extraktion mit schwefelhaltigem Dieselöl aber vollständig abfiel. Die thermomagnetische Analyse lässt einen Grund hierfür nicht erkennen. Die Erklärung ergab die analytische Untersuchung des Katalysators, der sich als stark schwefelhaltig erwies. Die Wirksamkeit der aktiven Zentren war danach durch Sulfidbildung ausgeschaltet worden, ohne dass die Struktur des Katalysators selbst geschädigt worden wäre. Bereits während der Messung in der magn. Waage zeigte der Katalysator ein abweichendes Verhalten, indem sich von 220° ab grosse Mengen von Öldämpfen ent-

entwickelten. Das Extraktionsmittel wurde vermutlich durch die Schwefel - Bindung festgehalten.

Am Magnetisierungsverlauf der Abb. II ist bemerkenswert, dass sich an die abfallende Fe_3O_4 -Magnetisierung bei 550° ein leichter Anstieg anschliesst, der bei 600° wieder auf den alten Wert zurückgeht. Hierauf steigt die Magnetisierung ein zweites Mal an und fällt mit dem Wendepunkt der Eisenkurve (750°) endgültig ab.

Infolge der niedrigen Betriebstemperatur und des drucklosen Verfahrens bleibt bei der Normaldrucksynthese eine Bildung von freiem Kohlenstoff sowohl während der Aufkühlungsperiode, als auch im stationären Betrieb vollständig aus.

VI. Der Einfluss des Carbidgehaltes auf die Umsatzleistung von Eisen - Katalysatoren.

Es folgen Untersuchungen, die sich mit der bereits mehrfach festgestellten Abhängigkeit der Umsatzleistung von Eisenkatalysatoren von ihrem Gehalt an Eisencarbiden befassen.

Abb. 38 zeigt das thermomagnetische Verhalten eines sehr aktiven $Fe - 20\%$ Kupfer - 4% K_2CO_3 - Kontaktes, der bei Normaldruck und 235° eine Umsatzleistung entsprechend 40 % Kohlenstoff ergab.

Abbildung 38

Thermomagnetisches Verhalten eines aktiven $Fe - 20\%$ Cu - 4% K_2CO_3 - Kontaktes.

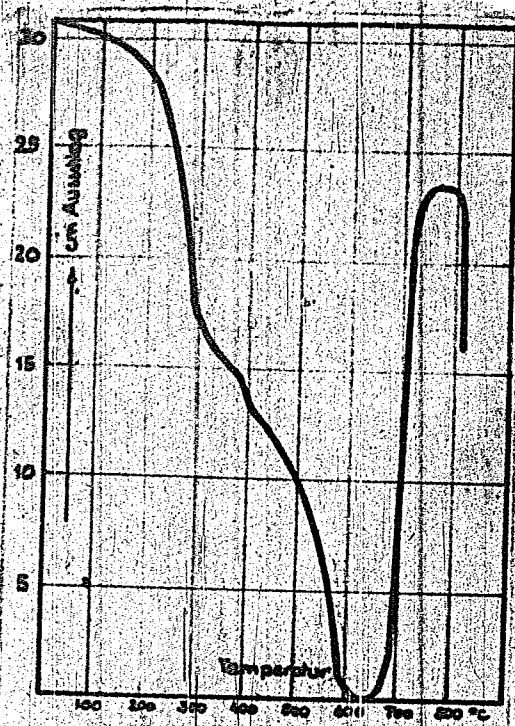


Abb. 38 Abhängigkeit der Umsatzeleistung vom Kohlenstoffgehalt.

Katalysator: Fe - 20% Cu - 1% Ni₂S₃
Kontraktion: 40%.

Abb. 39 bringt das thermomagnetische Verhalten des -
selben Katalysators, der nach längerem Betriebsdauer auf eine
Umsatzeleistung von 23 Kontraktion abgefallen war.

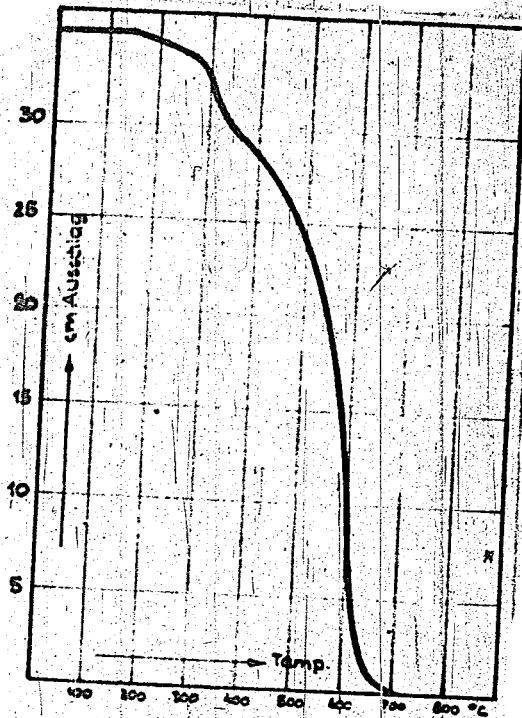


Abb. 39 Abhängigkeit der Umsatzleistung vom Carbidgehalt.

Katalysator: Fe-20%Cu-1% K_2CO_3 .
Kontraktion: 2%.

Aus Abb. 39 geht hervor, daß die hohe Aktivität bei Normaldruck und 275° durch einen hohen Gehalt an Ferricarbidgehalt gekennzeichnet ist. Gleichzeitig tritt auch das Carbidgehalt mit dem Curiepunkt 590° in Erscheinung. Wie die Magnetkurve (Curiepunkt 590°) erkennen läßt, liegt dieses Oxid noch in grösserer Menge vor, so daß oberhalb 650° sehr viel metallisches Eisen gebildet wird.

Im Gegensatz hierzu ist die Menge des Ferricarbides bei dem auf 2% Kontraktion abgefallenen Katalysator nur sehr gering.

Er besteht zum weitaus überwiegenden Teil aus Fe_3O_4 , das durch Oxydation der Carbide entstanden ist.

Auch folgender Versuch lässt die Notwendigkeit einer Bildung von Eisencarbiden für den Synthesevorgang erkennen. Ein Eisen - Katalysator, der im Betrieb bei Atmosphärendruck eine Kontraktion von 30% ergab, wurde bei 400° mit Wasserstoff reduziert. Wurde hierauf wieder Synthesegas über den reduzierten Katalysator geleitet, so erreichte er im Laufe von mehreren Tagen eine Kontraktion von 10 - 12%.

Aus dem Magnetisierungsverlauf ergibt sich ohne weiteres, daß der Katalysator in Form von metallischem Eisen vorliegt (Abb. 40)

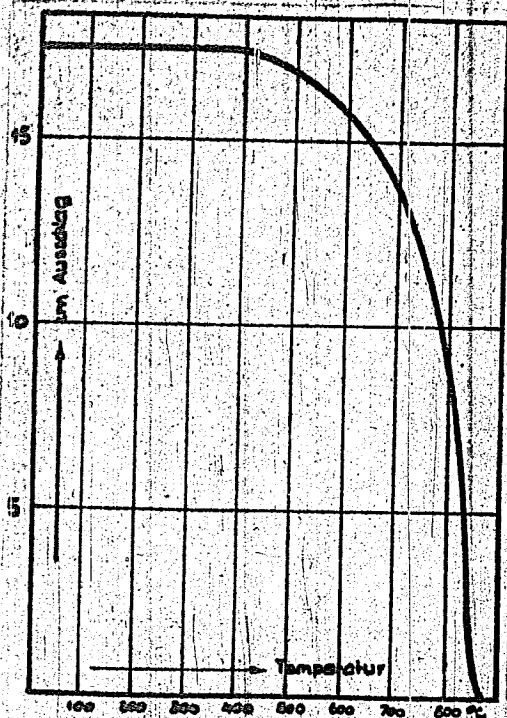


Abb. 40 Magnetisierungsverlauf eines bei 400° mit H_2 reduzierten Katalysators. Kontraktion: 10 - 12%.

In dieser Form ist der Katalysator für die Benzinsynthese fast vollständig inaktiv. Das metallische Eisen ist nicht geeignet, die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu katalysieren. Das bei 400° reduzierte Eisen ist auch nicht imstande, bei der Temperatur der Synthese hinreichende Mengen Carbide zu bilden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen zur Darstellung höherer Eisen-carbide Eisen-Katalysatoren bei 250° mit Wasserstoff zum Metall reduziert wurden, das bereits bei 205° mit Kohlenoxyd fast vollständig unter Bildung der höheren Eisencarbide reagierte.

Diese Versuche bestätigen die im chemischen Teil dieser Arbeit gebrachten Ergebnisse über den Gehalt von Eisen-Katalysatoren verschiedener Aktivität an carbidischem Kohlenstoff und Sauerstoff. Dort war gesagt worden, daß Eisen-Katalysatoren von hoher Aktivität bei der Säureersetzung auch eine grosse Menge an gebundenem Kohlenstoff liefern. Entsprechend war der Sauerstoffgehalt solcher Katalysatoren nur gering. Bei Katalysatoren deren Wirksamkeit nachgelassen hatte, zeigte sich das umgekehrte Verhältnis. Darüber hinaus konnten mit Hilfe der magnetochemischen Methode die gebildeten Carbide näher charakterisiert und ihr Verhalten bei der Normaldruck- und Mitteldrucksynthese aufgeklärt werden.

VII. Zur Frage des Fischer-Tropsch-Prozesses.

Nachdem die vorgebrachten Versuchsergebnisse keinen Zweifel mehr bestehen lassen, daß eine Bildung höherer Eisencarbide eine notwendige Bedingung für den Ablauf des Fischer-Tropsch-Prozesses an Eisen-Katalysatoren ist, interessierte vor allem die Frage, in welcher Weise die höheren Carbide diesen Prozess vermitteln. Nach Fischer und Tropsch wirken diese Verbindungen als Zwischenreaktions-Katalysatoren, d. h. so, daß ihre Hydrierung und Neubildung kontinuierlich verläuft, wobei als erste Reaktionsprodukte CH_2 -Radikale auftreten. Für Kobalt konnte Crawford⁴⁴⁾ einen derartigen Reaktionsverlauf sehr wahrscheinlich machen, indem er nachwies, daß für die Benzinsynthese ungebildete Kobalt-Katalysatoren bei Synthesetemperatur mit

mit CO sehr leicht Carbide bilden, das bereits bei 140° von Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck hydriert wird.

Das Verhalten der höheren Eisencarbide gegenüber strömendem Wasserstoff von gewöhnlichem Druck konnten wir mit Hilfe der magnetischen Waage feststellen. Hierzu wurden Eisen-Kontakte, die durch Kohlung bei niedriger Temperatur die Carbide mit den Curiepunkten 265° und 380° nebeneinander gebildet hatten, in der Probenhülse der magnetischen Waage mit strömendem Wasserstoff behandelt. Die Versuchstemperatur betrug 230° - 240° . Hierbei zeigte sich nach 3-stündiger H_2 -Behandlung keine Änderung der Magnetisierung.

Nach Verdrängung des Wasserstoffs durch Stickstoff wurde an derselben Probe das thermomagnetische Verhalten festgestellt. Die Magnetisierungskurven der beiden Carbide waren noch unverändert.

Diese Reaktionsträgheit der Eisencarbide bei Synthesetemperaturen in Verbindung mit der Feststellung, dass metallisches Eisen und Fe_3O_4 als deren Abbauprodukte im Synthesegleichgewicht nicht auftreten, macht es wahrscheinlich, dass die thermomagnetisch nachgewiesenen Carbide durch weitere Ankohlung in stabile Produkte von hohem C-Gehalt übergeführt werden, die vielleicht mehr den Charakter von Oberflächenverbindungen besitzen. Zerlegt man daher Kohlung und Hydrierung in zwei getrennte Vorgänge, so kommt es im Temperaturbereich der Synthese nicht zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, da die instabilen Kohlungsprodukte bereits wieder unter Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff zerfallen sind.

Verlaufen Kohlung und Hydrierung nebeneinander, so kommt es zur Bildung von OH_2 -Radikalen, die in polymerisierter Form an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden. Ist viel adsorbierter H_2 vorhanden, so bildet sich lediglich Methan, ist nur wenig vorhanden, so kommt es zum Abbrechen von vorwiegend unverzweigten Paraffin- und Olefinketten, deren Molekülgrößen und Absättigungsgrad durch die Menge des adsorbierten Wasserstoffs, die Aufenthaltsdauer am Katalysator und das Verhältnis der Hydrierenden und polymerisierenden Fähigkeit des Katalysators bedingt sind.

Der primäre Vorgang des Fischer-Tropsch-Prozesses ist die Sorption der Gase CO und H_2 , wobei es zur Lockerung der C-O-Bindungen und zur Bildung von CO und H_2O kommt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoff-Bildung erreicht

106

bei solchen Temperaturen einen Höchstwert, bei welchen die Reaktanten in stöchiometrischem Verhältnis der chemischen Reaktion vorliegen (stöchiometrische Temperatur⁴⁵).

Die Vorstellung, daß sich die bei der Fischer-Tropsch-Synthese primär gebildeten OH_2 -Radikale zu Oberflächenverbindungen polymerisieren, aus denen durch Angriff von chemisorbiertem H_2 Molekeln verschiedener Größe abhydriert werden, konnte durch Versuche von Harrington⁴⁶ und Woodward gestützt werden. Ebenso konnte Craxford⁴⁷ mit Hilfe der ortho-para-Wasserstoffumwandlung einen derartigen Reaktionsverlauf wahrscheinlich machen und weitere Eigenheiten dieses Prozesses aufklären. Auch die Tatsache, daß den olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen der Kogasin-Synthese die gleichen Kohlenstoffgerüste zugrunde liegen, darf als eine weitere Stütze der Methylen-Theorie ausgesprochen werden.

Aus der von Koch⁴⁸ und Hilberath festgestellten Bevorzugung bestimmter Olefintypen im Kogasin dürften sich für die Klärung des Mechanismus des Fischer-Tropsch-Prozesses weitere Inhaltspunkte ergeben.

Beprechung der Versuchsergebnisse und Zusammenfassung.

Das Verhalten von Eisen-Katalysatoren während des Forrierungs- und Synthesevorganges beim Fischer-Tropsch-Prozess wurde in verschiedenen Stadien durch Säuresersetzung, hydrierenden Abbau und magnetoechemische Untersuchungen festgestellt. Die thermomagnetischen Messungen wurden mit Hilfe einer magnetischen Waage durchgeführt, die sich zum qualitativen Nachweis ferromagnetischer Substanzen als gut geeignet erwies.

Wie besonders die thermomagnetischen Untersuchungen erkennen lassen, ist es für die Durchführung der gestellten Aufgaben zweckmäßig, zwei Gruppen von Eisene Katalysatoren zu unterscheiden:

- 1.) Kupferfreie Katalysatoren, die durch eine Vorbehandlung bei 300° mit CO von niedrigem Druck in den für die Synthese erforderlichen aktiven Zustand übergeführt und mit Synthesegas von 10-20 at in Betrieb genommen werden,
- 2.) Katalysatoren mit hohem Kupfergehalt, die bei 220-230° mit Synthesegas von Atmosphärendruck vorbehandelt werden und sowohl für die Synthese bei Normaldruck als auch bei Mitteldruck Verwendung finden.

Die Untersuchung des Kohlungsverlaufes bei der Formierung von kupferfreien Eisen-Katalysatoren ergab, daß hierbei eine kontinuierliche Kohlenstoff-Abscheidung stattfindet, die durch Erhöhung der Berührungsdauer und des Druckes, besonders aber der Kohltemperatur, ansteigt. Diese Bildung von elementarem Kohlenstoff kann sich auch während des Vorganges der Mitteldrucksynthese fortsetzen, wobei die Reaktion durch CO-reiche Gase und steigende Betriebstemperaturen begünstigt wird.

Entgegen diesem Verhalten findet eine erschöpfende Bildung von carbidisch gebundenem Kohlenstoff nur in einem engen Temperaturbereich statt, dessen Optimum bei 325° liegt. Hierbei wird mit steigendem Druck die Carbidbildung geringer. Dieses unterschiedliche Verhalten der Bildung von Carbiden und elementarem Kohlenstoff gegenüber dem Einfluss des Druckes läßt erkennen, daß die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff beim Zerfall des Kohlenoxyde an Eisenkontakten nicht in allen Fällen über Carbide erfolgen muss.

Mit Hilfe der magnetochemischen Methode konnte der Vorgang der Formierung näher aufgeklärt werden. Die für die Mitteldrucksynthese bei 325° vorhandenen kupferfreien Eisen-Katalysatoren werden hierbei mehr oder weniger vollständig in ein kohlenstoffreiches, ferromagnetisches Eisencarbid übergeführt, dessen Curiepunkt bei 265° gefunden wurde. Die Zusammensetzung der Verbindung liegt nahe der Formel Fe_3C_2 .

Die bei 220 - 230° durchgeführte Kohlung von Eisen-Katalysatoren mit 20% Kupfer-Gehalt bei ihrer Vorbehandlung für die Normaldrucksynthese zeigt neben der Magnetisierung des Carbides vom Curiepunkt 265° den Magnetisierungsverlauf eines weiteren ferromagnetischen Eisencarbides. Der zugehörige Curiepunkt liegt bei 380°.

Es konnte somit die Existenz höherer Eisencarbide zum erstenmal durch das thermomagnetische Verfahren nachgewiesen und ihre Charakterisierung mit Hilfe des Curiepunktes durchgeführt werden. Die Methode des hydrierenden Abbaus und die Röntgenanalyse konnten eine eindeutige Entscheidung hierüber nicht erbringen. Gleichzeitig konnte damit die seinerzeit von Krauscher und H. Tropsch entwickelte Vorstellung über das Auftreten höherer Carbide an den für die Benzinsynthese ausgebildeten Katalysatoren der Eisengruppe experimentell bestätigt werden.

Bei einer Kohlungetemperatur von 205° konnte in reaktionsföhigen Zustände erhaltenes Eisen weitgehend zum Eisencarbid vom Curiepunkt 380° aufgekohlt werden. Daneben zeigte sich aber stets die Magnetisierungskurve des Carbides vom Curiepunkt 265° . Bei der von Gland und Ritter sowie Buhr und Jessen abgeleiteten Formel Fe_2C für ein bei einer Kohlungetemperatur von 225° dargestelltes Eisencarbid handelt es sich hiernach nicht um eine einheitliche Verbindung.

Eine systematische Untersuchung über die Temperaturbeständigkeit der höheren Eisencarbid e ergab, daß das Carbid vom Curiepunkt 265° das beständigere ist. Bei Temperaturen oberhalb 400° geht es in Fe_3C über, ohne daß sich die Magnetisierungintensität hierbei wesentlich ändert. Das Existenzgebiet des Carbides mit Curiepunkt 380° liegt unterhalb 300° . Oberhalb 300° wandelt es sich ebenfalls in Zementit um, daneben entsteht metallisches Eisen.

Die Bestimmung des carbidisch gebundenen Kohlenstoffs formierter Eisen-Katalysatoren durch die Methode der Säuresersetzung ergab stets nur halb so hohe Werte, wie sie durch hydrierenden Abbau mit Wasserstoff von gewöhnlichem Druck gefunden wurden. Die Bildung höherer Eisencarbid e erklärt dieses unterschiedliche Verhalten. Bei ihrer Säuresersetzung erfolgt keine quantitative Hydrierung des carbidischen Kohlenstoffs im Sinne der Zementitzersetzung, vielmehr wird annähernd die Hälfte elementar abgeschieden. Daraus findet auch die hohe Wasserstoffentwicklung hierbei eine Erklärung.

Auch während des Vorganges der Benzinsynthese bleiben die bei der Formierung gebildeten höheren Eisencarbid e bestehen. Bei der Mitteldrucksynthese tritt ebenso wie bei der vorangehenden Formierung praktisch nur das Carbid vom Curiepunkt 265° auf. Die Einstellung des Carbid - Oxyd - Gleichgewichtes erfolgt in den ersten Betriebsatagen durch teilweise Oxydation der von der Formierung herrührenden hohen Carbidmenge.

Nach der Gleichgewichtseinstellung hält der aktive Katalysator den Carbidgehalt unverändert aufrecht. Ein Nachlassen der Aktivität macht sich durch ein Abfallen des Carbidgehaltes und ein Ansteigen des Sauerstoffgehaltes bemerkbar. Im Sinne dieses Verhaltens liessen sowohl die Ergebnisse der Säureseretzungs-

Methode, als auch der thermomagnetischen Analyse erkennen, daß die Aktivität der Eisen - Katalysatoren beim Fischer - Tropsch - Prozess umso grösser ist, je mehr sie bei der Vorbehandlung Carbide gebildet haben. Die für eine Carbidbildung günstigste Formierungstemperatur von 325° ergibt deshalb Katalysatoren, die ein Maximum an Aktivität und Lebensdauer besitzen.

Die kupferreichen Eisen - Katalysatoren enthalten bei der Normaldrucksynthese ebenso wie bei der vorangehenden Aufkohlungsperiode die beiden Carbide mit den Curiepunkten 265° und 380° in grössenordnungsmässig gleicher Menge. In diesem Zustand setzt der Katalysator das Kohlenoxyd des als Synthesegas verwendeten Wasser-gases bereits bei 220° fast quantitativ um, unter Überwiegender Bildung flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe. Wird ein derartig vorbehandelter Eisen - Katalysator anstatt bei Normaldruck bei Mitteldruck, d.h. bei 10 - 20 at, in Betrieb genommen, so tritt bei gleicher Umsatzeleistung eine Erniedrigung der optimalen Synthesetemperatur von 220° auf 205° ein. Diese Erhöhung der Aktivität gegenüber Eisen - Katalysatoren, die bei 325° mit Kohlenoxyd formiert wurden, muss sehr wahrscheinlich dem Carbid vom Curiepunkt 380° zugesprochen werden. Dieses Carbid verleiht auch der Normaldrucksynthese die sie auszeichnenden Eigenschaften.

Da dieses Verfahren ohne jeden Überdruck bei niedriger Temperatur verläuft, findet eine Bildung von freiem Kohlenstoff weder in der Aufkohlungsperiode noch bei der Synthese statt. Mit der Beendigung des Formierungsvorganges haben Carbidbildung und Umsatzeleistung ihren Höchstwert erreicht, weiterer Kohlenstoff tritt dann nicht mehr in die feste Phase über.

Im Hinblick auf die Frage, in welcher Weise die höheren Eisencarbide den Fischer - Tropsch - Prozess vermitteln, interessierte vor allem ihr Verhalten gegenüber Wasserstoff im Temperaturbereich der Synthese, mit anderen Worten, es sollte durch eine Zerlegung des Synthesevorganges in zwei getrennte Stufen ein Beweis für den Reaktionsverlauf erbracht werden. Mit Hilfe der magnetischen Waage konnte gezeigt werden, daß strömender Wasserstoff auf die höheren Eisencarbide im Temperaturbereich der Synthese nicht merklich einwirkt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Kobaldderivat, dessen Hydrierung durch Wasserstoff von gewöhnlichem Druck Crawford bereits bei 140° nachweisen konnte.

Auf Grund des mit Hilfe magnetischer Untersuchungen gewonnenen Einblickes in den Zustand der Eisen-Katalysatoren während des Syntheseverganges und in die Hydrierbarkeit der höheren Eisencarbide muss die auf Fischer und Tropsch zurückgehende Vorstellung über die Reaktionsmechanismen der Kohlenstoffbildung in Bezug auf die Eisen-Katalysatoren modifiziert werden. Hiernach erscheint die Vorstellung berechtigt, daß die thermomagnetisch nachgewiesenen höheren Eisencarbide nicht selbst als Zwischenreaktions-Katalysatoren wirken, sondern daß sich durch ihre weitere Aufkohlung labile, kohlenstoffreiche Produkte bilden, die vielleicht mehr den Charakter von Oberflächenverbindungen besitzen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff bilden sich hierbei OH_2 -Radikale und durch deren Polymerisation und Hydrierung Paraffin- und Olefinketten verschiedenster Größe. Ist Wasserstoff abwesend, so scheidet sich der reaktionsfähige Kohlenstoff aus den Ferrocabiden in graphitischer, weniger reaktionsfähiger Form ab. Dausufolge kann der Synthesevergang an Eisen-Katalysatoren nicht in zwei Einzelvorgänge zerlegt werden.

Eisenoxyde und metallisches Eisen sind für den Synthesevergang nicht erforderlich. Bei vollständiger Reduktion zu metallischem Eisen wurden völlig inaktive Kontakte erhalten. Diese Befunde lassen einerseits erkennen, daß die von Clegg vertretene Auffassung, wonach das durch Ferritbildung stabilisierte kubische Fe_2O_3 der Träger der katalytischen Wirksamkeit sei, nicht zu Recht besteht. Andererseits schliessen sie auch im Gegensatz zum Rutherfordsium eine Beteiligung von Eisencarbonylem am Synthesevergang aus.

Entgegen den röntgenographischen Befunden U. Hofmanns, der bei der Kohlung von reinem Eisen stets Sementitlinien fand, konnte der Curiepunkt dieses Carbides bei der Kohlung von Eisen-Katalysatoren, die für die Benzinsynthese ausgebildet waren, bis 325° nicht festgestellt werden. Dagegen folgten die Magnetisierungskurven weitere Wendepunkte bei $130 - 140^\circ$ und 425° , für die eine Bildung von Kaliumferrit bzw. Kupferferrit in Betracht zu ziehen wäre.

An Hand der gewonnenen Ergebnisse konnten die zunächst empirisch gefundenen Bedingungen für die Katalyse des Fischer-Tropsch-Prozesses theoretisch näher begründet und eine Charakterisierung der Eisen-Katalysatoren auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung vorgenommen werden.

1.) Frasn Fischer und H. Tropsch, Brennstoff -Chem. 7. 97 (1926)
2.) Taylor, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 22, 543 (1929)
3.) Eckell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22, 435 (1928)
4.) Schwab u. Zorn, Z. physik. Chem. B 32, 169 (1926)
5.) Graue u. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 232, 365 (1937)
6.) Graue u. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 984 (1940)
7.) Wyckoff u. Griffiths, J. Amer. chem. Soc. 47, 2866 (1925)
8.) Unveröffentlichte Arbeit aus dem Forschungslaboratorium
Oppan 1925
9.) Jpatioff, Refiner natur. Gasoline Manufaktur 19, 250 (1940)
10.) Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen und heavy Hydrogen (1935)
11.) Hedvall u. Gustavson, Svensk Kem. Tidnkr. 45, 54 (1934)
12.) Bieckler, Z. angew. Chem. 27, 13/14 (1944)
13.) Stammer, Pogg. Ann. 22, 136 (1851)
14.) Poudouard, Bull. Soc. Chim. 21, 463, 712 (1902)
15.) Schonek u. Zimmermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1231 (1903)
16.) Schonek, Z. anorg. allg. Chem. 156, 213, 167, 254, 315 (1927)
17.) Chandross, Ann. Chem. 16, 221 (1921); O. v. 172, 152 (1921)
18.) Jäeckle, Z. anorg. allg. Chem. 204, 217 (1932)
19.) Tutiya, Scient. Papers Inst. physikal. chem. Res. 10, 69 - 82 (1929)
20.) Fr. Fischer u. Dilthey, Abh. Kohle 9, 234 (1928)
21.) Bankich u. Edwin, Archiv Eisenhüttenw. 17, 41 (1943)
22.) Kürber, Wieser u. Fischer, Archiv Eisenhüttenw. 17, 43 (1943)
23.) Hilpert u. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1281 (1915)
24.) Falck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22, 121 (1916)
25.) Schesnak, Stahl u. Eisen 46, 674 (1926)
26.) Fr. Fischer u. H. Bahr, Abh. Kohle 9, 255 (1927)
27.) Kitzsch u. Kuss, Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie 24, 159 (1928)
28.) Glaud u. Ritter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2483 (1929)
29.) Bahr u. Jessen, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1258 (1932)
30.) Tutiya, G. Abstr. 1931, 5615 (1931)
31.) U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1130 (1928)
Z. anorg. allg. Chem. 191, 414 (1930)
32.) Brill u. Mark, Z. physik. Chem. 122, 443 (1928)
33.) Kitzsch u. Kuss, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 159 (1928)
34.) Krüger Grenzflächenkatalyse, Verl. Birkel Leips. (1933)
35.) Kitzsch u. Kuss, loc. cit.
36.) Lange u. Mathieu, Mitt. Kaiser. Wilhelm -Inst. Eisenforsch.
Düsseldorf XI (1938)
37.) Mathieu, Archiv Eisenhüttenw. 16, 415 (1943)

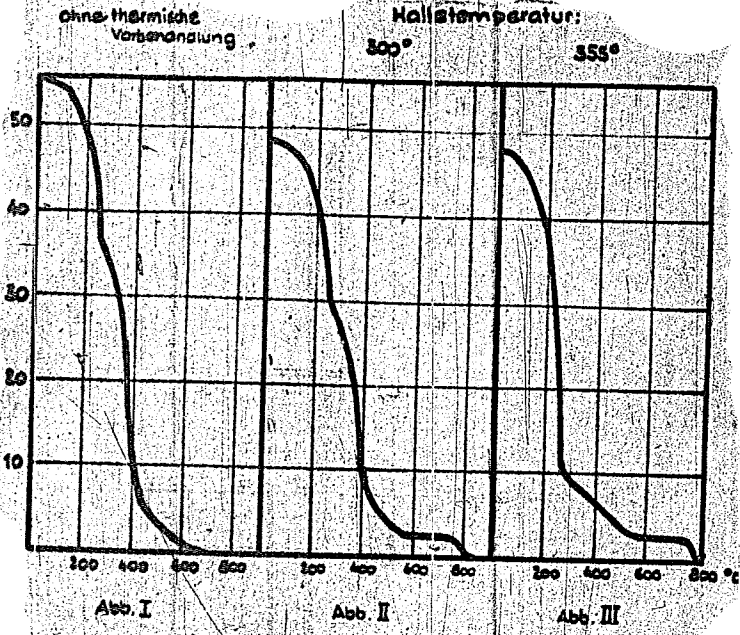
- 38.) Krüger, loc. cit.
- 39.) Hilpert u. Dieckmann, Ber. d. sch. Chem. Ges. 48, 128 (1915)
- 40.) Schenck u. Stenkheff, Z. anorg. allg. Chem. 161, 287 (1927)
- 41.) Mittasch u. Kuss, loc. cit.
- 42.) Lange u. Mathieu, loc. cit.
- 43.) Lefebvre u. Oleric, C. r. 207, 1378 (1936); C. r. 207, 1099 (1938)
- 44.) Craxford, Brennstoff - Chem. 20, 263 (1939)
- 45.) v. Itterbeck u. W. van Dingenen, Z. physik. Chem. (B) 50, 341/346 (1941)
- 46.) Herington u. Woodward, Brennstoff - Chem. 20, 319 (1939)
- 47.) Craxford, loc. cit.
- 48.) H. Koch u. P. Hilberath, Brennstoff - Chem. 23, 67 (1942)

A N H A N G

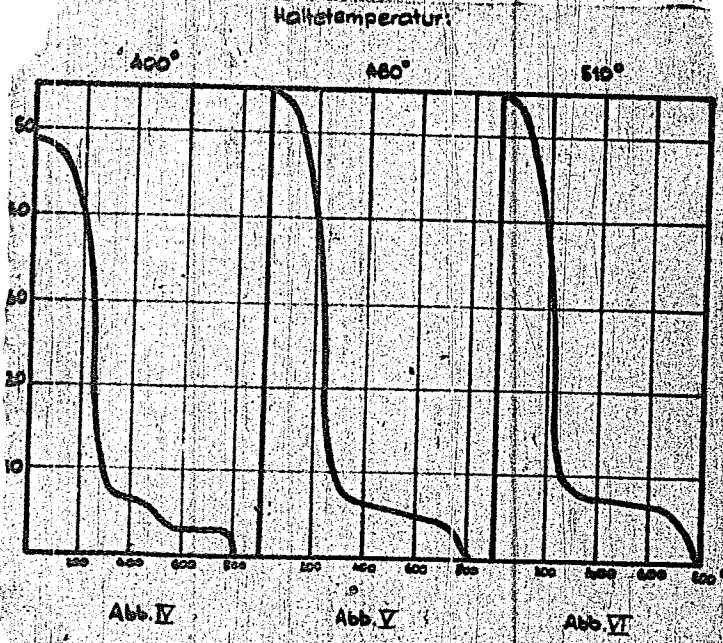
Beispiel 22 im Haupttext

Beispiel 22

(Beschreibung in Text)



Temperaturbeständigkeit der höheren Eisencarbide.



Temperaturbeständigkeit der höheren Eisencarbide.

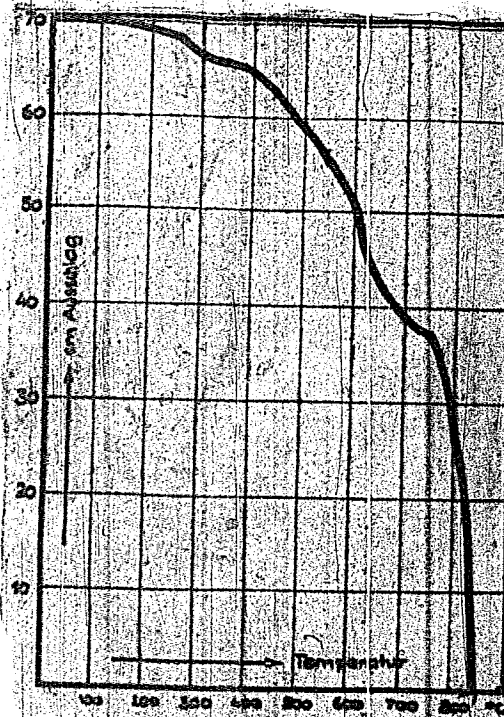


Abb. VII Kohlung von Eisenoxyd
25 Stunden mit CO behandelt.

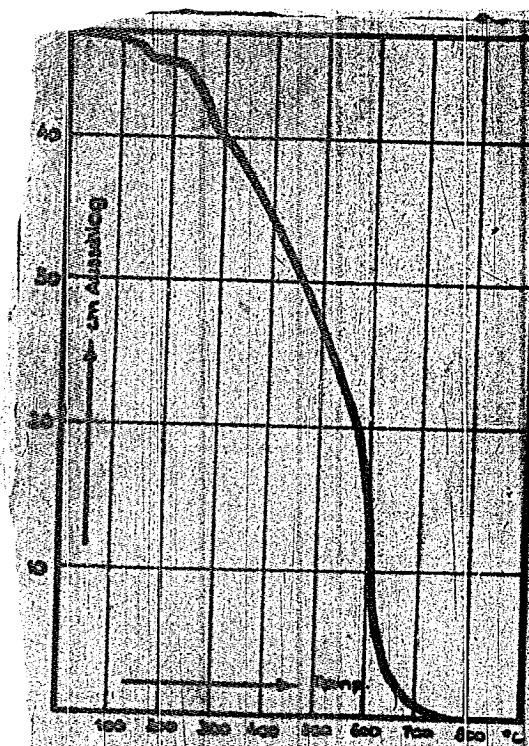


Abb VIII Kehlung von Fe-Katalysatoren
 bei ihrer Verwendung für die
 Methylaldehyd-Synthese.
 Katalysator: Fe = 1/2% K_2CO_3
 5 Stunden mit CO formiert.

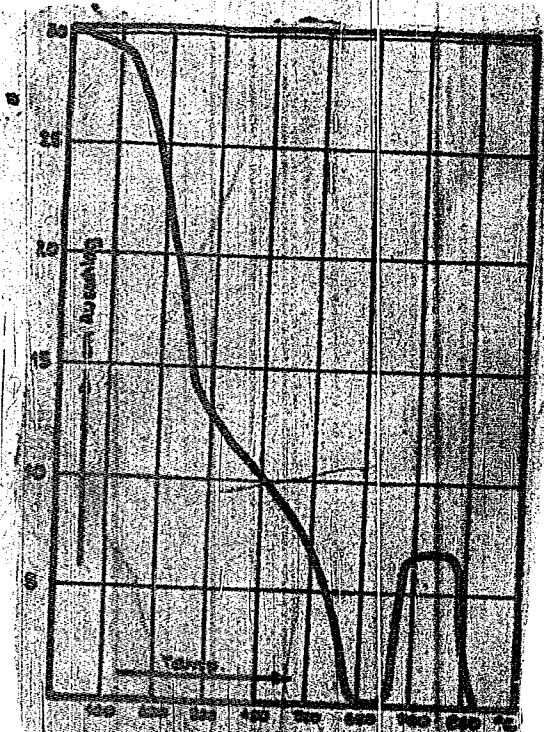


Abb. 12. Kalkung von FeO-Katalysatoren bei ihrer Veranschlagung für die Nitrosensynthese. Katalysator 10, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.



Abb. 2. Katalyse von Fe-Katalysatoren
 bei ihrer Vorbereitung für die
 Fischer-Tropsch-Synthese.
 Katalysator: Fe - (5%) - (5%)
 1/2 Stunde mit CO (erhitzt).

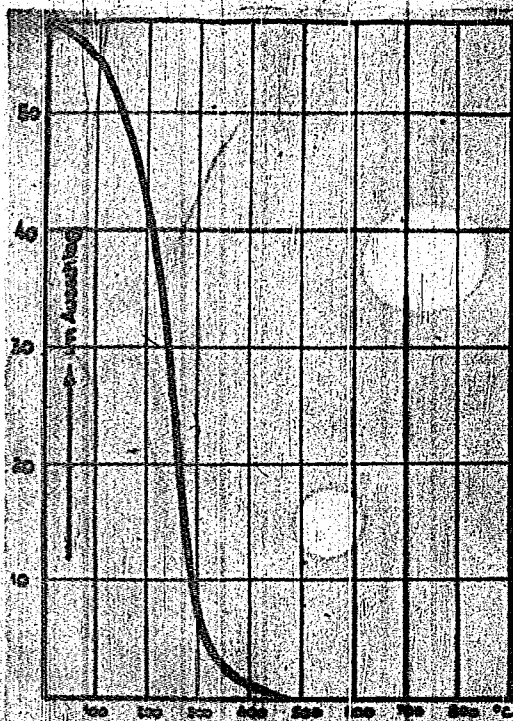


Abb. VI Aktivierung von Fe-Katalysatoren
bei ihrer Vorbereitung für die
Methylacetylenese.
Katalysator: Fe: 1% Cu - 15% Co_2
12 Stunden mit CO formiert.

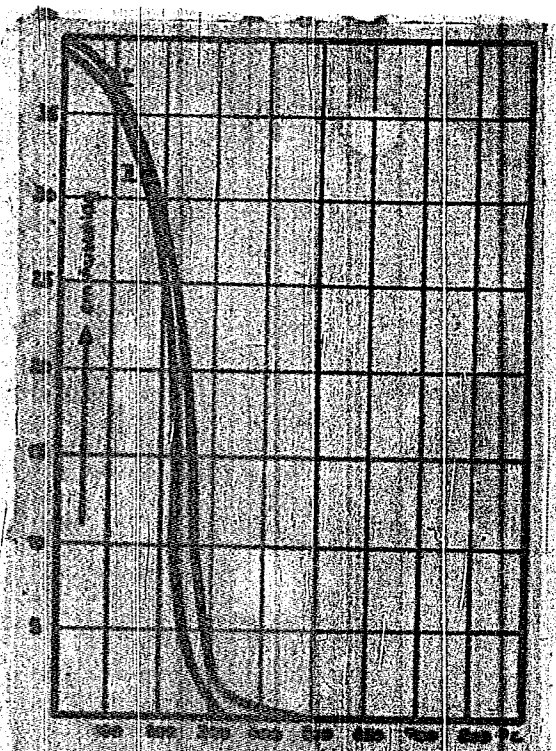
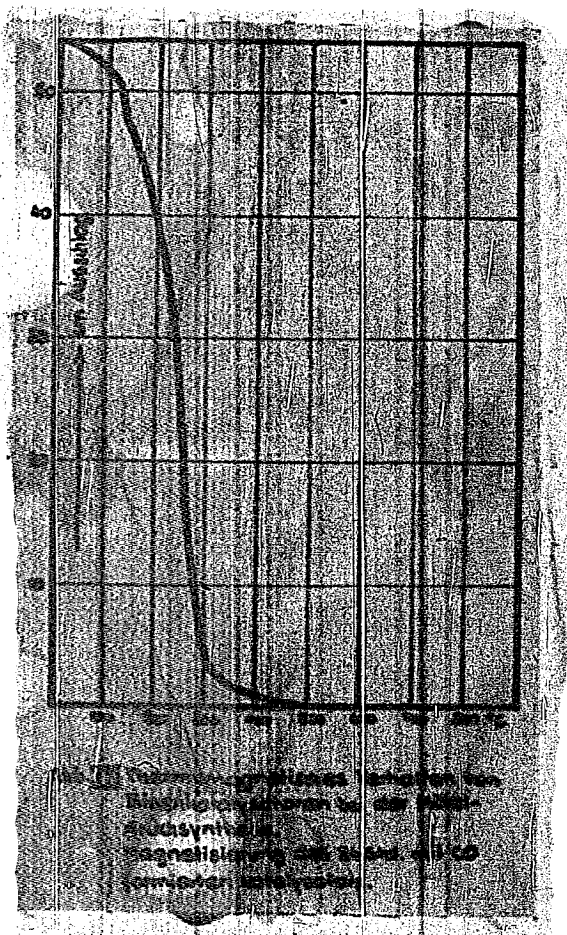


Abb. 277. Änderung von Fe-Konzentrationen bei ihrer Verabreichung für die Milchsäureerkrankung.
Kontaktperson: 10g - 1% Cu - 1% CaCO₃
25 Stunden mit CO-Formiat



Die Kurve zeigt den Verlauf der
 Entwicklung der Pflanzenhöhe
 während der Keimungszeit.
 Die Kurve ist eine S-förmige
 Kurve, die den Verlauf der
 Keimungszeit zeigt.

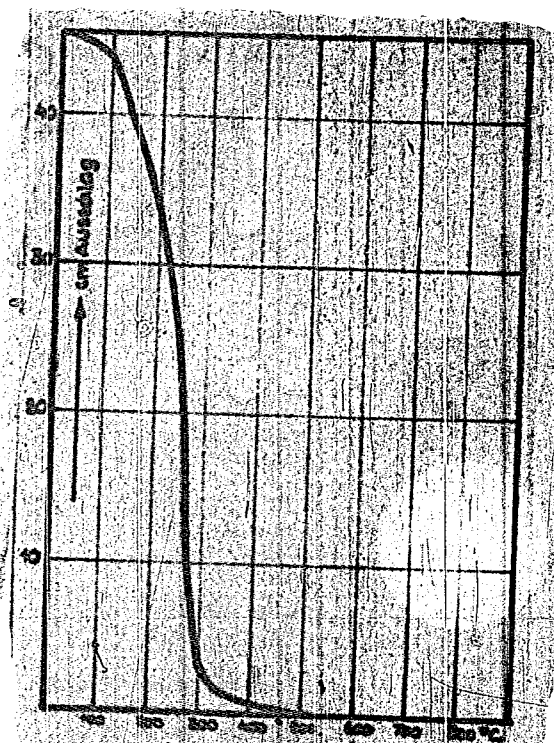


Abb. XIII. Thermomechanisches Verhalten von
 Siliciumdioxid bei der Mittel-
 drucksynthese, 211 Std. in Benzol.
 Kontraktion: 45%.

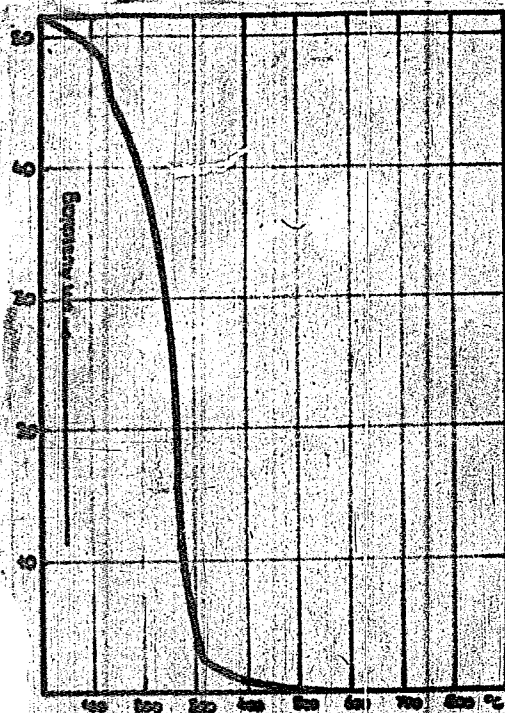


Abb. IV Thermomagnetisches Verhalten von
 Eisenkatalysatoren bei der Nickel-
 drucksynthese. 6% Ni in Gemisch.
 Konzentration: 50%.

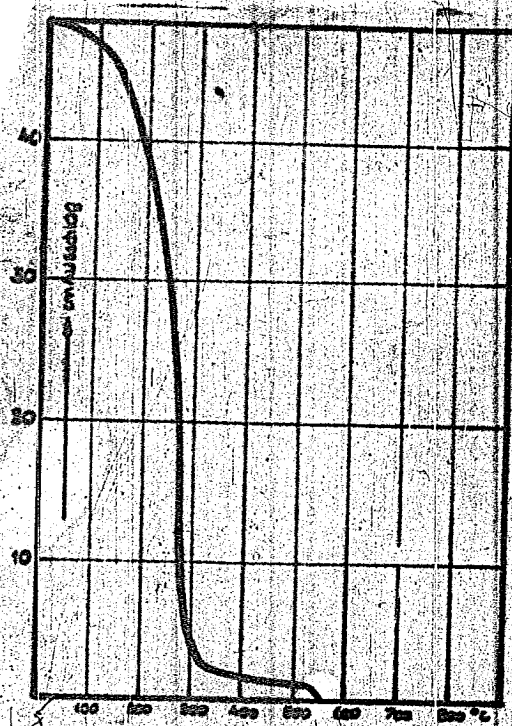


Abb. XVI Thermomagnetisches Verhalten von Eisenkatalysatoren bei der Mittel-
drucksynthese, 40 Std. in Betrieb.
Kontraktion: 50 %.

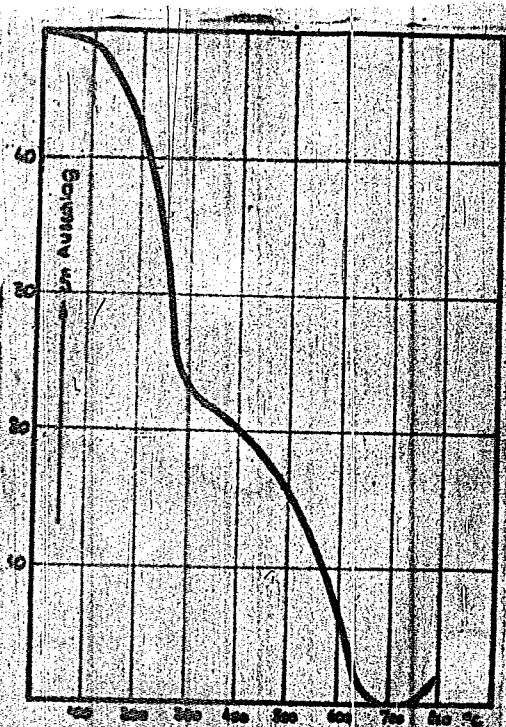


Abb. III. Thermomagnetisches Verhalten von Eisencatalysatoren bei der Mittel- drucksynthese, 109 Std. in Betrieb. Kontraktion: 77%.

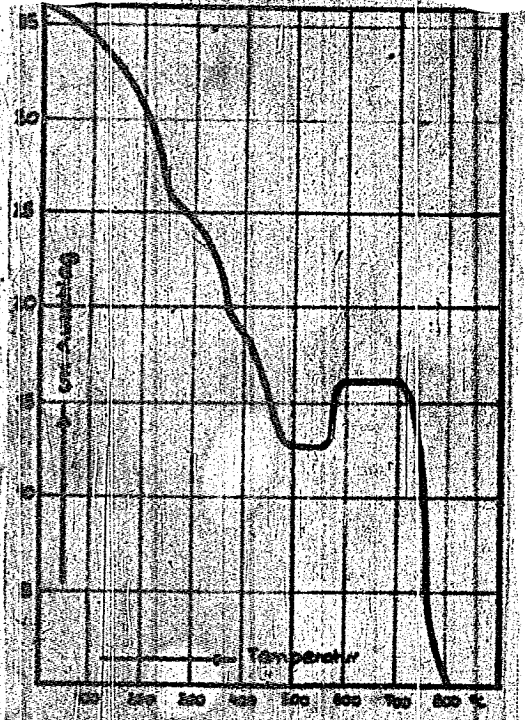


Abb. 111 Einstellung von Synthesegas auf Ethanolkristalle bei der Isomerisierung unter Normaldruck & 2000 formiert.

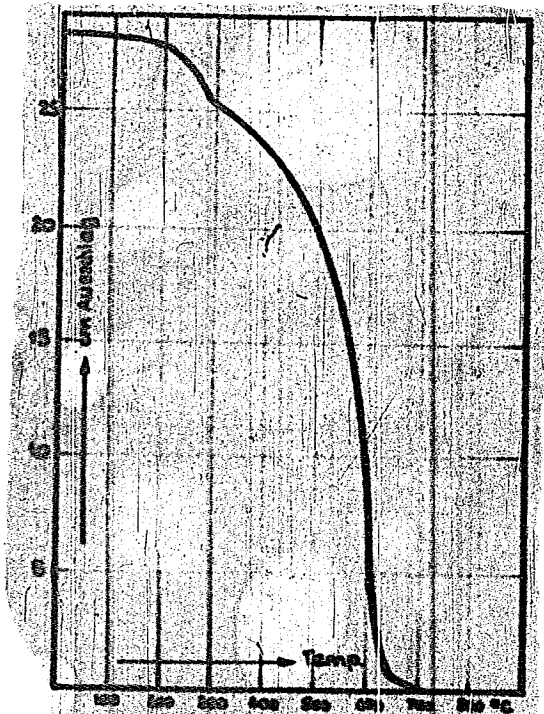


Abb. 17 Feignetzungsverlauf nach der
 1. Kontraktion beim Aufheizen.

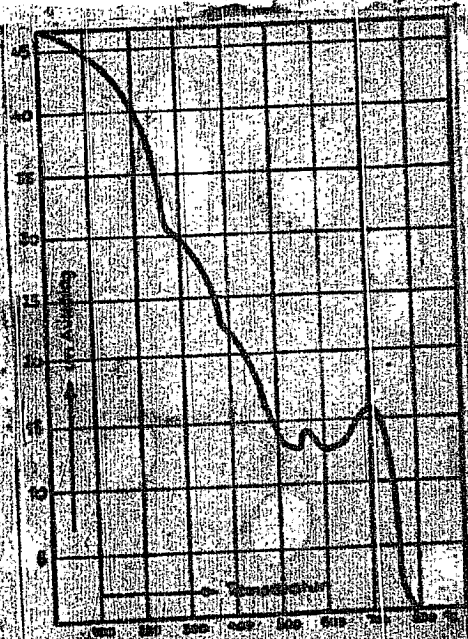


Abb. 17. Magnetisierungsverlauf eines
 Eisenblechsystems, da nur der
 Extraktion mit Schwefelkohlenstoff
 dieser Vorgang abgefolgt war.