

Über die Entwicklung der Katalysatoren für die Synthese
von Kohlenwasserstoffen nach Fischer - Tropesch

von Otto R o e l e n

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Ruhrbenzin A.-G.)

Seit seinem nun 27jährigen Bestehen hat das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung eine grosse Zahl der verschiedenartigsten Aufgaben bearbeitet. Zu weitens den wichtigsten Arbeiten haben sich diejenigen über die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer und Tropesch entwickelt.

Gleich die ersten erfolgreichen Syntheseveruche ergaben paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe von grundsätzlich der gleichen Art, wie sie auch späterhin nach der genannten Synthese hergestellt werden. Im Laufe der Entwicklung hat sich in wesentlichen nur die Ausbeute und das Mengenverhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe geändert. Die eigentliche Forschungsarbeit lag an einem anderen Gebiete, nämlich der Entwicklung der Katalysatoren. In der Tat ist die Geschichte der Kohlenwasserstoff-Synthese zur Hauptsache eine Geschichte der präparativen Methoden zur Herstellung feinstverteilter und höchstaktiver Metalle der Eisengruppe.

Im Beginn dieser Arbeiten waren zwar schon Katalysatoren für andere Reaktionen zu hoher Vollkommenheit gebracht worden. Auch hatte man schon eine grössere Zahl allgemeiner Grundsätze für das Wirksamwerden von Katalysatoren erkannt. Trotzdem waren beim Stande der damaligen Kenntnis nahezu keine Voraussagen für diese besondere Aufgabe möglich. Man war fast völlig auf Arbeitshypothesen und empirisches Abtasten angewiesen.

Bekanntlich begannen die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern über die Reduktion des Kohlenoxyds damit, dass man zunächst unter solchen physikalischen Bedingungen arbeitete, welche den Umsatz nach Möglichkeit förderten, nämlich bei hohen Drücken und hohen Temperaturen, beispielsweise bei 150 at. und 400°

bis 450°. Hierzu war man gezwungen, weil die zuerst angewendeten Katalysatoren so wenig wirksam waren, dass sie bei milderen Bedingungen keinen genügenden bzw. gar keinen Umsatz ergaben.

Fenals (1922/23) wurde kompaktes Eisen verwendet, beispielsweise Eisenfeilspäne, welche mit Kaliumkarbonat übersogen waren. Mit derartigen Katalysatoren wurden bei normalem Druck nur Methan und bei höheren Drücken wohl flüssige Produkte erhalten, aber keine Kohlenwasserstoffe, sondern sauerstoffhaltige aliphatische Stoffe.

In den Kabe, als man lernte, das aktive Metall feiner zu verteilen, konnten Temperatur und Druck gesenkt werden. Im Jahre 1925 gelang es Fischer und Tropach erstmalig bei gewöhnlichem Druck ausser Methan höhere Kohlenwasserstoffe herzustellen, und zwar bei 165° bis 180° mittels eines aus Eisenoxyd und Zinkoxyd durch mechanisches Vermischen hergestellten Katalysators.

Diese ersten, bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen waren noch so gering, dass deren Bildung nur mittels sorgfältiger Gasanalyse nachgewiesen werden konnte. Bessere Wirkungen wurden bald erzielt mit Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren, welche durch Abrüsten aus den Nitraten erhalten wurden. Die Inarbeitung der gützig günstigsten Bedingungen hierfür nahm lange Zeit in Anspruch. Da man keinerlei Anhaltspunkte für Todessagen hatte, mussten viele Aktivator- und Trägermaterialien in immer neuen Zusammensetzungen untersucht werden.

Schon die ersten Katalysatoren dieser Art ermöglichten es, bei Temperaturen von 100° und darunter zu arbeiten, s.B. Eisen-Kupfer, Eisen-Kobalt, Eisen-Zinkoxyd, Kobalt-Chromoxyd usw. Als günstiger erwies es sich später, die Schmelze der Nitrats auf geeignete poröse Träger aufzubringen, wie s.B. Bimstein, sogenannte Stuttgarter Kasse usw. Mit den besten Röhrenkatalysatoren, s.B. Kobalt-Kupfer-Thorium auf Diatomit, wurden schliesslich bei etwa 200° Ausbeuten von 100 bis 110% an flüssige Produkte je obm Gas erzielt. Als Nachteil dieser Art von Katalysatoren blieb jedoch die verhältnismässig kurze Lebensdauer.

Einen erheblichen Fortschritt brachte im Jahr 1930 der Übergang von den Röhrenkontakten zu den sogenannten Fällungskontakten, welche durch Füllen der Karbonate auf bestimmte Träger, wie s.B. Kie-

selbster hergestellt werden. Diese Art Katalysatorherstellung hat sich bisher als weitaus die beste erwiesen und wird auch heute großtechnisch ausgeführt. Wiederum waren zunächst zahllose Versuche erforderlich, um die günstigsten Bedingungen der Herstellung sowie der Zusammensetzung zu ermitteln. Als dann schliesslich diese Arbeiten weit genug fortgeschritten waren, hatte man Katalysatoren, welche mehr als 100 g flüssige Produkte je oben Synthesegas ergaben und gleichzeitig eine längere Zeit hindurch wirksam waren. Eine Übersicht über diese Entwicklung gibt die Tafel 1.

Tafel 1.

Entwicklung der Eisen- und Kobaltkatalysatoren für die Reduktion des Kohlenoxids bei atmosphärischem Druck

Jahr	Capazität Arbeits-Temp.	Herstellungsort	Reaktionsverlauf
1922/23	400 - 450°	kompaktes Eisen auf der Oberfläche aktiviert	nur Methan
1925	300 - 350°	mechanisches Vermischen von Oxyden	vorwiegend Methan, nur geringe Mengen höherer Kohlenwasser- stoffe
1926/29	200 - 300°	Abströhen der Nitrate	bereits gute Ausbeuten an flüssigen Produkten, aber kurze Lebensdauer
seit 1930	200° und tiefer	Füllung der Kar- bonate auf Eisen- katalysatoren	hohe Ausbeuten, längere Lebensdauer

Hinterher erkennt man heute leicht, dass hier von Stufe zu Stufe eine immer weitergehende Aufteilung des zu Beginn der Arbeiten in kompakter Form angewendeten wirksamen Metalls erreicht wurde.

In dieser immer weitergehenden Zerteilung des Grundmetalls zwangen die besonderen Verhältnisse der Kohlenwasserstoff-Synthese. Bei zu hoher Reaktionstemperatur entsteht mehr und mehr Methan

als unerwünschtes Nebenprodukt. Die Verflüssigung des Kohlenoxyds ist umso besser, je tiefer die Temperatur liegt. Mit sinkender Temperatur nimmt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit rasch ab, das heisst, jede einzelne aktive Stelle des Katalysators arbeitet langsamer, so dass der Gesamtumsatz sinkt. Um dem entgegenzuwirken, muss die Anzahl der gleichzeitig arbeitenden aktiven Stellen je Kubereinheit der Masse erhöht werden. Dies wird, wie aus der Katalysator-Chemie allgemein bekannt ist, dadurch erreicht, dass man mehr und mehr Teilchen des wirksamen Metalls aus der gegenseitig benachbarten Stellung, welche sie in normalen Molekülverband einnehmen, voneinander entfernt, so dass ganz bestimmte, aussergewöhnliche Anordnungen entstehen. Gleichzeitig sorgen eingelagerte Störsubstanzen (Aktivatoren) dafür, dass dieser Zustand erhalten bleibt.

Noch aus einem anderen Grunde ist die fortschreitende Zerteilung des wirksamen Metalls erforderlich. Die einzelne aktive Stelle des Katalysators erlahmt nach einer gewissen Zeit mehr und mehr. Die Lebensdauer des Katalysators wird daher umso länger sein, je grösser sein Anfangsgehalt an aktiven Stellen ist. Dementsprechend zeigen diejenigen Katalysatoren, bei welchen die Aufteilung am besten gelungen ist, nämlich die Füllungskatalysatoren, grössten Umsatz, beste Verflüssigung und längste Lebensdauer. Alle diese Arbeiten betrafen also nicht sosehr die Chemie der Kohlenwasserstoffe, sondern vielmehr das Auffinden von Arbeitsweisen, welche Eisen oder Kobalt in feinere Verteilung brachten und es gleichzeitig ermöglichten, diesen Zustand möglichst lange aufrechtzuerhalten.

In Laufe des Jahres 1934 waren die Katalysatoren durch Arbeiten von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern soweit entwickelt, dass die damit erhaltenen Umsätze und Ausbeuten eine technische Anwendung möglich erscheinen liessen. Als günstigste Zusammensetzung hatte sich bewährt:

100 Co, 10 ThO₂, 100 Kgr., bzw. mit Zusatz von 2 Cu.
Die Karbonate wurden aus der Lösung der Nitrate auf Kieselgur gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die Masse wurde nach dem Zerkleinern und Abreiben mit Wasserstoff bei 350° reduziert oder, falls sie kupferhaltig war, ohne vorhergehende Reduktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Betrieb genommen. Die Ausbeute betrug

100 g je cbm und die Lebensdauer unter technischen Bedingungen etwa vier Wochen.

Mit diesen Ergebnissen waren die Arbeiten über die Benzinsynthese im Kohlenforschungsinstitut zu einem gewissen Abschluss gekommen. Nunmehr übernahm die Ruhrochemie Aktiengesellschaft das Verfahren und begann in Oberhausen - Holten mit der technischen Anwendung. Damit erwachen in kurzer Zeit zahlreiche neue Fragen und Aufgaben, welche die Ruhrochemie zu umfangreichen Entwicklungsarbeiten veranlassten. Einen wesentlichen Anteil hieran hatte die weitere Ausgestaltung der Katalysatorherstellung.

Bis dahin war es leicht, für die im kleinen Maßstabe durchgeführten Versuche, die Rohstoffe zu erhalten. Nun stellte sich bald heraus, dass die für die Herstellung des Katalysators benötigten Rohstoffe in den erforderlichen grossen Mengen und Reinheitsgraden keineswegs für alle einzelnen Ausgangsstoffe sofort erreichbar waren. Daher mussten in Zusammenarbeit mit den Erzeugern neue Arbeitsweisen entwickelt werden für die Versorgung der Katalysatorherstellung mit Rohstoffen.

Noch bevor die Erzeugung in der Grossanlage aufgenommen wurde, war durch halb-technische Versuche festgestellt worden, dass man für die grostechnische Anwendung zweckmässig andere Zusammensetzungen als bisher anwendet. Die weiteren Arbeiten hierüber führten schliesslich dazu, anstelle des Thoriums andere, technisch leichter erreichbare und gleichzeitig wirksamere Aktivatoren anzuwenden.

Anstelle der verhältnismässig einfachen Art und Weise, wie die Formgebung der Masse im Laboratorium durchgeführt werden konnte, mussten neue Verfahren ausgearbeitet werden, welche es ermöglichen, die gesamte Erzeugung an Katalysatormasse ohne Verluste an Staub in ein formbeständiges Korn überzuführen. Ebenso konnte die bis dahin im Laboratorium ausgeübte Art der Reduktion wegen ihres ausserordentlich hohen Bedarfes an Wasserstoff und Zeit nicht in die grostechnische Erzeugung übernommen werden. Vielmehr wurde nach sorgfältiger Untersuchung der Vorgänge eine neue Arbeitsweise entwickelt, welche mit einem Bruchteil an Wasserstoff und Zeit auskommt und damit die Herstellungskosten ganz erheblich gesenkt hat.

Alle diese Verbesserungen erforderten eine sorgfältige Überwachung der Erzeugung. Hierfür wurden neue analytische Methoden ausgearbeitet. Da die zuverlässigste Prüfung des fertigen Katalysators nach wie vor die Ausübung der Synthese selbst ist, so wurden insbesondere Schnellmethoden ermittelt zur Feststellung der katalytischen Wirksamkeit. Andererseits ist aber die Lebensdauer der Katalysatoren von ausschlaggebender Bedeutung. Daher müssen eine grosse Anzahl von Katalysatoren in Dauerproben über lange Zeiträume fortlaufend untersucht werden. Hierfür wurden neue Labor-Synthesen entwickelt, welche mit unbedingter Zuverlässigkeit monats- und jahrelang bei vollständig gleicher Temperatur arbeiten.

Die angebrachte Katalysatormasse enthält wertvolle Bestandteile, wie z.B. Kobalt, Thorium usw., welche wiedergewonnen und erneut verwendet werden müssen. Im Laboratorium hatte diese Regeneration durch Auflösen in Salpetersäure mit anschliessender erneuter Fällung keine Schwierigkeiten bereitet. Als dagegen die ersten regenerierten Längen aus dem Grossbetrieb anfielen, stellte es sich heraus, dass hieraus wirksame Katalysatoren zunächst nicht mehr hergestellt werden konnten. Durch eingeschleppte Verunreinigungen der verschiedensten Art wurden die daraus hergestellten Katalysatoren unwirksam. Es mussten daher neue Arbeitsweisen entwickelt werden, um auch aus den technisch wiedergewonnenen Kobaltlösungen erneut hochaktive Katalysatoren herzustellen.

Diese knappe Übersicht zeigt, dass eine erhebliche Entwicklungsarbeit in sehr kurzer Zeit geleistet werden musste, damit das Verfahren grosstechnisch überhaupt durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus waren grundsätzliche Verbesserungen erforderlich, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu sichern. Diese Arbeiten betrafen im wesentlichen die Weiterverbesserung des Katalysators.

Bei Beginn der grosstechnischen Arbeiten betrug die Lebensdauer nicht mehr als etwa vier Wochen. Die in dieser Zeit erzeugbare Menge an flüssigen Produkten würde jedoch mit so erheblichen Katalysatorkosten belastet sein, dass eine wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens undenkbar ist. Es mussten daher an erster Stelle Anstrengungen gemacht werden, um vor allem in dieser

Einsicht Fortschritte zu erzielen. Dies ist auch gelungen. Heute beträgt die Lebensdauer der grostechnisch hergestellten Katalysatoren vier bis sechs Monate. Dadurch wird der auf das kg Benzin fallende Anteil an Katalysatorkosten gegenüber dem Stand von 1934 so gering, dass nunmehr ein wirtschaftliches Arbeiten möglich ist.

Die Entwicklungsarbeiten in dieser Richtung sind aber keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Vielmehr stehen auf dem Gebiete der Katalysatorverbesserungen noch grosse Möglichkeiten offen. Beispielsweise ist es uns neuerdings gelungen, ungenutzte Katalysatoren bis zur Anfangsaktivität eines frisch hergestellten Katalysators, also vollständig wiederzubeleben. Dies hat zu einer ausserordentlichen Verlängerung der Lebensdauer geführt, so dass wir heute bereits Katalysatoren mit Laufzeiten von ein bis zwei Jahren und mehr in Gebrauch haben.

Auch in einer anderen Richtung waren unsere Bestrebungen um die Weiterentwicklung der Katalysatoren erfolgreich. Bekanntlich entsteht bei der Synthese ein Gemenge von höheren Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Molekülgrösse, angefangen vom Äthen bis zum hochschmelzenden Paraffin. Der im Jahre 1934 benutzte Kobalt-Thorium-Katalysator liefert bekanntlich bei gewöhnlichem Druck und bei normaler Betriebsweise etwa 60 % der flüssigen Produkte als benzinarartige Kohlenwasserstoffe. Führt man dagegen die Synthese bei tieferer Temperatur sowie zwecks Aufrechterhaltung des Umsatzes mit kurzfristiger Extraktion des im Katalysator abgelagerten Paraffins durch, so kann man, wie wir gefunden haben, mit dem gleichen Katalysator und bei gewöhnlichem Druck etwa 30 bis 40 % der flüssigen Produkte als feste Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten. Im kontinuierlichen Betrieb kann man grössenordnungsmässig ebensoviel festes Paraffin erhalten, wenn man den Gasdruck auf etwa 5 bis 20 at. erhöht, wie Fischer und Fichter mit Arbeiten gezeigt haben, welche in Kohlenforschungsinstitut ausgeführt wurden (Mitteldrucksynthese). Es kann also durch Änderung der physikalischen Bedingungen ohne gewisse Lenkung der Syntheserichtung erreicht werden. Immerhin können auf diese Weise mittels der normalen Katalysatoren, selbst unter günstigsten Umständen, nicht mehr als die Hälfte der flüssigen Produkte als feste Paraffine erhalten werden.

Wir haben daher versucht, die Lenkung der Synthese wahlweise nach flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen durch Anwendung spezieller Katalysatoren weiter als bisher zu erreichen. Dies ist uns sowohl in Richtung auf eine vermehrte Benzolbildung als auch zur Erzeugung von festen Paraffinen weitgehend gelungen. Beispielsweise gelingt es uns neuerdings mittels besonderer Katalysatoren mehr als 70% der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe in Form von über 320° siedenden festen Paraffinen zu erhalten.

Andererseits haben wir uns bemüht, Katalysatoren herzustellen, welche sich bei der Normaldrucksynthese möglichst wenig mit Paraffin beladen. Wegen dieser Paraffinbeladung muss der Kobalt-Thoriumkatalysator von Zeit zu Zeit entparaffiniert werden, da sonst die Umsätze zu sehr nachlassen. Es ist uns nun gelungen, Katalysatoren herzustellen, welche bei normalem Druck die gewöhnliche Laufzeit ergeben, z.B. fünf Monate im Grossbetrieb, ohne dass während dieser Zeit irgendeine Wiederbelebung durch Entfernung von Paraffin erforderlich wäre und ohne dass die Synthese sonst irgendeine Veränderung erfährt. Durch Entwicklung dieser neuen Katalysatoren wurde also erreicht, dass hinsichtlich der Länge der ersten Betriebsperiode heute zwischen der normalen Normaldrucksynthese und der Mitteldrucksynthese kein grundsätzlicher Unterschied mehr besteht.

Selbstverständlich enthalten auch diese Katalysatoren mit besonderer Wirkung keine Edelmetalle oder andere Bestandteile, welche wegen ihrer Seltenheit oder ihres hohen Preises technisch nicht angewendet werden können, sondern nur Stoffe, welche in grossen Mengen und im Inland erhältlich sind und gegenüber den häufiglich verwendeten Rohstoffen sogar Verbilligungen bringen. Die Verfahren zur Entwicklung solcher Katalysatoren sind nach wie vor nichts anderes als Arbeitsweisen zur Herstellung von feinverteilten Metallen der Eisen-Gruppe. An die Entwicklung auf diesem Gebiet ist also der Fortschritt auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffsynthese gebunden.

Ein Maßstab dafür, wie weit die Aufteilung des Kobalts inzwischen gelungen ist, kann in der tiefsten Temperatur erblickt werden, bei welcher Kohlenoxyd von feinverteiltem Kobalt gerade noch

gespalten wird. Im Jahre 1903 wurde diese Temperatur für Kobalt allein, also ohne Aktivatoren, von Sabatier und Senderens mit 100° angegeben (Bl./J/ 22, 294 (1903)), im Jahre 1929 von Fischer und Bahr mit 230° (Abh.Kohle S, 257 (1929)) und noch im Jahre 1930 von Bahr und Jessen mit etwa 225° (Ber. 51, 2226 (1930)). Demgegenüber vermag das Kobalt in Form der heute für die Synthese verwendeten hochaktiven Katalysatoren bereits unterhalb von 100° die normale Synthese durchzuführen, während die tiefste Temperatur, bei welcher an dem technischen Katalysator die Kohlenoxydspaltung beginnt noch unter 100° liegt. Von einer derartigen Klasse werden heute täglich viele Tonnen erzeugt was wohl die bisher weitest grösste Erzeugung eines derart feinverteilten Metalles darstellen dürfte.