

Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung.

Bereits in ihrer ersten Mitteilung aus dem Jahre 1926 über die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen haben Fischer und Tropsch die Ansicht geäußert, dass diese Reaktion über Karbide als Zwischenverbindungen verlaufe. Hiernach vereinigt sich zunächst das katalytisch wirksame Metall mit dem Kohlenstoff des Kohlenoxyds zu instabilen Karbiden. Diese liefern dann mit Wasserstoff einerseits das Metall zurück und andererseits Methylengruppen, welche durch Polymerisation höhere Kohlenwasserstoffe ergeben.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde 1927 von Elvins und später von Smith und anderen bestritten. Aus dem Umstand, dass geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte entstehen, schlossen sie, dass die Kohlenwasserstoffbildung über sauerstoffhaltige Zwischenverbindungen verlaufe.

Zur Aufklärung der Vorgänge, welche zur Bildung sauerstoffhaltiger Nebenprodukte bei der Kohlenwasserstoff-Synthese führen konnten wir einen Beitrag liefern. Im Jahre 1938 haben wir gefunden, dass Olefine in Gegenwart geeigneter Katalysatoren durch Anlagerung von je einem Mol. Kohlenoxyd und Wasserstoff in die nächst höheren Aldehyde übergehen können, eine Reaktion, welche bei höheren Drücken so glatt verläuft, dass sie zur technischen Gewinnung von Aldehyden benutzt werden kann. Nachdem nun diese Reaktion bekannt ist, kann man den Verlauf der bei der Kohlenwasserstoff-Synthese stattfindenden Umsetzungen wie folgt annehmen: zuerst entstehen gemäß der Karbidtheorie von Fischer und Tropsch Methylengruppen, welche sich zu Olefinen polymerisieren. Je nach der Hydrierfähigkeit des angewandten Katalysators und den physikalischen Bedingungen, wie z.B. Strömungsgeschwindigkeit der Gase usw. kann ein mehr oder weniger grosser Anteil der Olefine den Reaktionsraum als solche verlassen. Ein anderer Teil derselben wird zu gesättigten Kohlenwasserstoffen hydriert. Ein kleiner Teil der Olefine dagegen geht durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Aldehyde über, von denen sehr geringe Mengen den Reaktions-

raum als solche verlassen können. Die Hauptmenge der Aldehyde wird in der reduzierenden Atmosphäre des Syntheseraums zu Alkoholenhydriert. Ein Teil der Aldehyde kann ferner übergehen in Säuren und Ester, teils nach bereits bekannten Reaktionen, teils wie wir gefunden haben unter dem Einfluss der sehr aktiven Synthesetemperaturen. So lässt sich zwanglos die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen mit drei oder Mehr Kohlenstoffatomen im Molekül erklären.

Die Bildung von Äthanol, bzw. Essigsäure und ihren Estern, kann man sich durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt an höhere Olefine an das als Zwischenprodukt auftretende Methylenradikal vorstellen. Ebenso ist die Bildung von Methanol bzw. Ameisensäure und deren Ester über Formaldehyd ohne Zwang verständlich, zumal Formaldehyd bei der Methanol-Synthese als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde. Mit diesen Ausführungen soll nicht gesagt sein, dass nicht auch noch andere einstweilen nicht näher bekannte Nebenreaktionen ebenfalls zu sauerstoffhaltigen Nebenprodukten führen können.

Jedenfalls sehen wir, dass die sauerstoffhaltigen Produkte welche neben höheren Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds entstehen, aus Folgereaktionen herühren und nicht, wie dies in der angelsächsischen Literatur vertreten wurde, die primär gebildeten Produkte darstellen. In der Auffindung der Wassergasanlagerung an Olefine glauben wir eine neue Stütze für die Karbidtheorie erblicken zu können. Ich habe diese Erkenntnisse voran gestellt, weil die Annahme oder Ablehnung der Karbidtheorie für unsere Vorstellungen über die Wirkungsweise der Katalysatoren entscheidend ist.

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe wird also eingeleitet durch eine Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung des Kohlenoxydmoleküls. Der analoge Vorgang bei der Ammoniak-Synthese ist die Lockerung der Stickstoffbindung. Man hat wahrscheinlich machen können, dass die N_2 -Dissoziation am Katalysator den langsamsten Vorgang bei der Ammoniak-Synthese darstellt. Sowohl der andere Reaktionsteilnehmer, nämlich der Wasserstoff als auch die katalytisch wirkenden Grundmetalle, wie z.B. Eisen

usw. sind bei beiden Synthesen die gleichen oder ähnlich. Es besteht daher wohl die Möglichkeit, dass auch bei der Kohlenwasserstoff-Synthese der entsprechende Vorgang, nämlich die Kohlenoxydspaltung der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende ist. Jedenfalls spricht bisher nichts gegen diese Möglichkeit.

Im Gegenteil, zahlreiche Beobachtungen lassen eine enge Parallellität zwischen der Kohlenwasserstoff-Synthese einerseits und der Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd andererseits erkennen. Bemerkenswert ist, dass die Kohlenoxydspaltung eine besondere Temperaturabhängigkeit gerade in dem Temperaturgebiet zeigt, in welchem der betreffende Katalysator höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden vermag. ~~Es~~

Die nun folgenden Beobachtungen beziehen sich auf Kobalt-Mehrstoff-Fällungskatalysatoren, welche uns am besten bekannt sind. Meine Ausführungen werden sich daher im wesentlichen hierauf beschränken.

Derartige Kobaltkatalysatoren bilden höhere Kohlenwasserstoffe etwa zwischen 150 und 200°. In diesem Temperaturgebiet nehmen sie aus reinem Kohlenoxyd umso mehr Kohlenstoff auf, je aktiver die betreffenden Katalysatoren für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe sind. Oberhalb und unterhalb dieses Temperaturgebietes sind die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Kohlenoxydspaltung viel geringer.

Modellversuche lassen vermuten, dass die gleichmässige Abhängigkeit der beiden Reaktionen unmittelbar zurückzuführen ist auf die strukturelle Beschaffenheit des aktiven Grundmetalls. Dies zeigten Versuche, bei denen alle anderen Ursachen für Unterschiede in der Aktivität ausgeschlossen waren, mit Ausnahme struktureller Veränderungen. Zu diesem Zweck wurde die katalytische Wirksamkeit durch Temperaturbeanspruchung stufenweise herabgesetzt, was sich bei unseren Kobaltkatalysatoren leicht herbeiführen lässt.

Bei einem Kobalt-Thorium-Kieselgurkatalysator genügt es z.B., wenn man ihn, statt ihn 3/4 Stunde lang bei 350° zu reduzieren, 2 Stunden lang bei 450° mit Wasserstoff behandelt ^{Durchschrif} um seine katalytische Wirksamkeit, insbesondere seine Lebens-

deuer bereits merklich zu vermindern. Die gleiche Temperaturbeanspruchung setzt den Umfang der Kohlenoxydspaltung im Gebiet der Synthesetemperaturen auf die Hälfte herab, so dass z.B. bei 180° in den ersten 24 Stunden statt 8% nur 4% Kohlenstoff bezogen auf Kobalt abgeschieden werden.

Das angeführte Beispiel zeigt deutlich eine grosse Empfindlichkeit des angewandten Katalysators gegen höhere Temperaturen. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für unsere hochaktiven Fällungskatalysatoren, und muss bei der Herstellung derselben besonders berücksichtigt werden.

Die nähere Untersuchung dieser Temperaturempfindlichkeit brachte gewisse Aufschlüsse über die Struktur derartiger Katalysatoren. Ein Vergleich mit der Ammoniak-Synthese zeigt z.B., dass die Ammoniak-katalysatoren lange Zeit hindurch bei Temperaturen von 300° und erheblich darüber unverändert gut wirksam sind. Bei den hochaktiven Kobaltkatalysatoren dagegen genügt schon eine verhältnismässig kurze Erhitzung auf die vorgenannten Temperaturen, um eine merkliche und auf verschiedene Weise leicht nachweisbare Aktivitätsminderung herbei-zu-führen. Während sich also die Ammoniak-katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 300° strukturell im Gleichgewicht befinden, ist das bei unseren Synthesekontakten keineswegs der Fall. Diese müssen bei erheblich tieferen Temperaturen arbeiten und daher katalytisch wesentlich wirksamer sein. Die Voraussetzung dazu ist offenbar ein solcher Grad von Lockerung des aktiven Metalls, wie er bei den höheren Temperaturen nicht mehr beständig ist.

Von allen Massnahmen, welche zu wirksamen Katalysatoren führen, dürfte wohl die Fällung mit zu denjenigen gehören, welche die aktivsten Kontakte liefert. Was die Metalle der Eisengruppe angeht, so ist nach unseren Erfahrungen hier wiederum die Karbonatfällung am wirksamsten. Wir haben die Vorgänge bei der Herstellung von Karbonatniederschlägen des Kobalts unter anderem mittels der Sedimentationsgeschwindigkeit untersucht. Das Ergebnis ist, dass alle diejenigen Massnahmen, welche sogleich bei der Entstehung des Niederschlags seine Koagulation fördern, die Aktivität der daraus gewinn-

baren Katalysatoren erhöhen. Ebenso ist es vorteilhaft, den frisch koagulierten Niederschlag möglichst schnell und unverändert von der Mutterlauge zu befreien und auszuwaschen. Man kann annehmen, dass eine schnell durchgeführte Karbonatfällung mit gleichzeitiger Koagulation des Niederschlages ein Maximum an ungeordneter Verteilung der wirksamen Bestandteile ergibt. Alle weiteren Massnahmen der Katalysatorherstellung lassen erkennen, dass es darauf ankommt, diesen Zustand durch die verschiedenen nachfolgenden Arbeitsgänge hindurch bis in die fertig reduzierte Masse möglichst unverändert zu erhalten.

Bei der Durchführung der Fällung selbst wird diesem Ziel am besten entsprochen, indem man die siedende Lösung der Nitrate in eine siedend heisse Sodalösung schnell einlaufen lässt, die Mutterlauge schnellstens abfiltriert und mit heissem Wasser wäscht. Jede Abweichung hiervon hat sich als aktivitätsschädigend erwiesen.

Von entscheidendem Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit ist die Durchführung der Reduktion mittels Wasserstoff. Hierbei sind drei verschiedene Abschnitte zu unterscheiden. Zunächst muss die getrocknete und geformte Masse bis auf Reduktionstemperatur erhitzt werden. Während dieses Abschnittes wird das noch anwesende Wasser, sowie der grösste Teil der Karbonatkohlensäure ausgetrieben. Im zweiten Abschnitt erfolgt die eigentliche Reduktion unter Herausnahme des Sauerstoffs und Bildung des freien Metalls. Hieran anschliessend ist noch die Periode der Nacherhitzung festzustellen, weil es praktisch nicht möglich ist, das soeben reduzierte Teilchen unmittelbar danach aus der Zone der hohen Temperatur zu entfernen.

Die Reduktion kann mehr oder weniger weit getrieben werden. Es hat sich gezeigt, dass es zweckmässig ist, den Metallgehalt nur bis auf mittlere Werte zu bringen. Bei den Kobalt-Mehrstoffkontakten erhält man z.B. in dem Bereich von etwa 40 - 80% Metall gut wirkende Katalysatoren. Es ist keineswegs günstig, die Reduktion vollständig verlaufen zu lassen, bis alles Kobalt als Metall vorliegt. Hierfür können

wir mehrere Ursachen erkennen:

1. Der nicht reduzierte Anteil dürfte als Störsubstanz eben falls einer Verminderung der aktiven Stellen entgegenwirken.
2. Es scheint, dass im Syntheseraum eine Katalysatormasse mit etwa 60 - 70% Metall mit den gas- und dampfförmigen Reaktionsteilnehmern im Oxydation-Reduktions-Gleichgewicht ist. Es hat daher keinen Zweck anfänglich höher zu reduzieren.
3. Die Überführung auch der letzten Anteile ~~in~~ ^{oder} freies Metall ist schwieriger als die vorherigen Anteile. Daher werden bei vollständiger Reduktion die zuerst reduzierten Anteile des Metalls übermäßig lange der hohen Temperatur ausgesetzt und dadurch bereits geschädigt, so dass die Gesamtwirkung nicht besser ist als bei einer weniger weitgehenden Reduktion.

Es kommt also darauf an, die Reduktion bis zu einem ganz bestimmten Metallgehalt verlaufen zu lassen und sie dann abubrechen. Umfang und Geschwindigkeit der Reduktion sind in bekannter Weise sehr von den physikalischen und chemischen ~~Verhältnissen~~ ^{Bedingungen} abhängig, von der Temperatur, von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, von seinem Gehalt an Wasser und Kohlensäure, von der Schichtdicke usw. Man kann daher innerhalb eines weiten Spielraumes von Bedingungen brauchbare Katalysatoren erhalten. Wir konnten z.B. einen Kobalt-Thorium-Kieselgurkontakt mit schnell strömendem Wasserstoff bei 400° bereits in einer Minute zu 100% reduzieren und bei nur 250° in einer Stunde zu 85%, wenn die Schichtdicke nicht mehr als 1 cm betrug. In dickeren Schichten ist die Reduktion an der Eintrittsseite des Wasserstoffs stets weiter fortgeschritten als an der Austrittsseite, weil der entstehende Wasserdampf stark hemmend wirkt. Daher erhält man aus dickeren Schichten immer ein Gemisch verschieden weit reduzierter Katalysatoren.

Änderungen der Zusammensetzung des Katalysators können die Geschwindigkeit der Reduktion stark beschleunigen oder verlangsamen. Wenn man also nur bis zu einem bestimmten Metallgehalt ~~reduzieren~~ ^{Durchschnitt} darf, um höchste Aktivität zu er-

zielen, so muss für jeden neuen Katalysator zunächst seine Reduzierbarkeit ermittelt werden, damit man die für ihn optimalen Reduktionsbedingungen anwenden kann. Diese Berücksichtigung der individuellen Reduzierbarkeit hat sich als eine der wichtigsten Bedingungen bei der Entwicklung neuer Katalysatoren erwiesen.

Das bekannteste Mittel zur Herabsetzung der Reduktionstemperatur ist der Zusatz von Kupfer. Kupferhaltige Kobaltkontakte lassen sich durch Behandeln mit Wasserstoff bereits im Bereich der Synthesetemperatur auf ihre volle Aktivität bringen. Ihre Lebensdauer ist jedoch merklich geringer als die der entsprechenden kupferfreien Kontakte.

Klare Abhängigkeiten der Reduzierbarkeit wurden erkannt von der Menge und Beschaffenheit der als Träger zugesetzten Kieselgur. Je grösser die Menge der Kieselgur ist, umso schwerer reduzierbar wird der Katalysator. Beispielsweise wurde Kobalt-Thorium ohne Träger bei 350° zu 90% reduziert. Wurden steigende Mengen einer lockeren Kieselgur zugesetzt, so sank der unter den gleichen Bedingungen erzielte Metallgehalt bei 100 Teilen Kieselgur auf 60%, bei 250 Teilen auf 150% und bei 500 Teilen auf 25% herab. Ferner wurde beobachtet, dass die Katalysatoren umso leichter reduzierbar werden, je mehr die verwendete Kieselgur zuvor durch Rösten oder Glühen gesintert wurde. Diese Wirkungen werden verständlich, wenn man sich vorstellt, dass die bei der Reduktion des einen Kobaltteilchens frei werdende Wärme die Reduktion benachbarter Teilchen umso mehr beschleunigen kann, je weniger das Kobalt durch dazwischen gelagerte Kieselgur aufgelockert ist.

Aktivatoren können die Reduktion des Kobalts beschleunigen oder verlangsamen. Besonders gut untersucht haben wir die Verhältnisse beim Thorium und Magnesium, welche zu den wirksamsten Aktivatoren beim Kobalt zählen. Diese Oxyde sind so schwer reduzierbar, dass sie sich nicht wie Kupfer, Cer oder dergleichen durch Sauerstoffübertragung an der Reduktion chemisch beteiligen. Infolgedessen ist ihre Wirkung z.B. in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge die gleiche wie bei der Kieselgur mit zunehmender Menge wird die

Reduktion mehr und mehr erschwert.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass Katalysatoren, welche gleichzeitig Thorium und Magnesium in bestimmten Mengenverhältnissen enthalten, besonders charakteristische Eigenschaften aufweisen. Kobalt-Thorium-Magnesiumkatalysatoren zeigen gegenüber denjenigen, welche entweder nur Thorium oder nur Magnesium enthalten erhöhte Aktivität, erschwerte Reduzierbarkeit, erschwerte Oxydierbarkeit, sowie nach der Fällung und im reduzierten Zustande ein grösseres Volumen.

Die besonders aktivierende Wirkung des Magnesiums beim Kobalt kann darauf beruhen, dass Magnesiumoxyd mit 11,3 und Kobalt-2-Oxyd mit 11,6 nahezu das gleich Mol.-Volumen haben, sowie eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Für die bei der Ammoniak-Synthese verwendeten Eisen-Aluminiumkatalysatoren wurde von Brill gefunden, dass Aktivierung nur dann eintritt, wenn sich leicht reduzierbare Mischkristalle bilden. Von diesem Befund abweichend haben wir beobachtet, dass im Falle der Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakte dann die beste Aktivität erhalten wird, wenn die Katalysatoren am schwersten reduzierbar sind.

Die aktivierende Wirkung des Magnesiumoxyds und des Thoriumoxyds dürfte in beiden Fällen die von Störsubstanzen sein, welche einer Vergrößerung des mittels der Fällung fein verteilten Kobalts entgegenwirken. Für das Thorium konnten wir in dieser Hinsicht eine ganz spezifische Wirkung nachweisen, nämlich den Schutz des Kobalts gegen den schädlichen Einfluss von Verunreinigungen.

Wie wir gefunden haben, kann die Aktivität von Kobaltkatalysatoren schon durch sehr geringen Mengen von gewissen Metallen erheblich geschwächt werden, wenn diese Metalle gleichzeitig mit dem Kobalt ausgefällt werden. Diese Wirkung haben vor allem Kalzium, Aluminium und Kupfer. Der Zeitpunkt, in welchem diese Schädigung eintritt, konnte genau ermittelt werden. Sie erfolgt nach vollzogener Reduktion während der Nacherhitzungsperiode. Die Wirkung ist besonders stark, wenn mehrere derartiger Verunreinigungen gleichzeitig vorhanden sind, kann aber schon durch geringe Mengen von Thorium ab-

Durchschrift

geschwächt werden. In dieser Beziehung konnte das Thorium bisher durch keinen anderen Aktivator ersetzt werden.

Durch Aufklärung dieser Vorgänge konnte bei der grosstechnischen Herstellung von Kobaltkatalysatoren klargestellt werden, welche Verunreinigungen aus den zu regenerierenden Lösungen entfernt werden müssen. Auch konnten wir hieraus eine abgekürzte Prüfung der Aktivität ableiten. Bei optimaler Reduktion macht sich die Wirkung der Verunreinigungen erst im Laufe einer längeren Betriebszeit bemerkbar, nach starker Temperaturbeanspruchung jedoch schon nach kurzer Zeit. Daher überwachen wir unsere technische Produktion u.a. dadurch, dass wir aus den bereitgestellten Kobaltlösungen Probekatalysatoren herstellen, diese statt optimal verschärft reduzieren und dann auf ihre Aktivität untersuchen.

~~Die optimalen-Reduktionstemperaturen-für-Kobalt-Mehrstoff-Kieselgur-Fällungskatalysatoren-liegen-zwischen-300-und-400°. Diejenige-strukturelle-Beschaffenheit, welche die-Ka-~~

In der normal getrockneten Katalysatormasse liegt das Kobalt vor der Reduktion nur zu einem ganz geringen Teil von wenigen Prozenten in dreiwertiger Form vor. Behandlung mit Luft bei erhöhter Temperatur z.B. bei 150 - 250°, ergibt bis zu etwa 70% dreiwertiges Kobalt. Die Möglichkeit zur Spinell-Bildung ist ^{dann} also gegeben, aber eine derartige Oxydation beeinflusst das katalytische Verhalten in keiner Weise. Aus diesen Gründen und unter Berücksichtigung der schonenden Art, in welcher die Reduktion ausgeübt wird, kann man annehmen, dass das Kobalt nach der Reduktion mehr oder weniger vollständig in der Gitterstruktur des Kobalt-2-Oxydes verharret.

Die günstigsten Reduktionstemperaturen für Kobalt-Mehrstoff-Kieselgur-Fällungskatalysatoren liegen zwischen 300 und 400°. Diejenige strukturelle Beschaffenheit, welche die Katalysatoren bei diesen Temperaturen annehmen, ist bei dem um rund 150° tieferen Synthesetemperaturen so stabil, dass sie sich im Laufe des Synthesebetriebs auch bei noch so langer Dauer nicht mehr verändert. Für diese Ansicht können wir mehrere Gründe geltend machen. Zunächst bleibt, wie bereits erwähnt, der Reduktionswert unverändert, wenn der Katalysator zu Beginn der Synthes

Durchschrif

einen richtigen Metallgehalt hat. So dann haben wir bei Modellkatalysatoren, welche wir 1000 Stunden lang in inerte Gasatmosphäre bei Synthesetemperatur belassen haben, durch diese Behandlung keine Aktivitätsminderung feststellen können. In anderen Versuchsreihen haben wir die Katalysatoren in schonster Weise fraktioniert aufgelöst. Dabei ergab sich unmittelbar nach der Reduktion oder nach langer Betriebsdauer kein Unterschied in der Löslichkeit irgendeines Bestandteiles. Schliesslich gelang uns die vollständige Wiederbelebung erlahmter Katalysatoren. Letzteres wäre unmöglich, wenn das allmähliche Erlahmen durch nicht wieder zu behebende strukturelle Veränderungen verursacht würde.

Als Ergebnis unserer Untersuchungen über das allmähliche Erlahmen können wir heute sagen, dass abgesehen von Vergiftungen durch Verunreinigungen im Gas, als Ursache des Nachlassens der katalytischen Wirksamkeit von Kobalt-Fällungskatalysatoren bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe ausschliesslich die Ablagerung höher- und höchstmolekularer bzw. fester Produkte aus Haupt- und Nebenreaktionen anzusehen ist. Diese Produkte lassen sich in leicht und in schwer entfernbare unterscheiden. Die ersteren bestehen aus höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen von etwa 30 Kohlenstoffatomen im Molekül an aufwärts. Diese Paraffine lassen sich mehr oder weniger weit austragen:

1. durch Extraktion mit Lösungsmitteln,
2. durch hydrierenden Abbau mit Wasserstoff bei Synthesetemperaturen.

Durch wiederholte Anwendung derartiger Entparaffinierungen kann bei Kobalt-Thoriumkatalysatoren z.B. die Lebensdauer bei der Normaldruck-Synthese von rund 1 - 2 Monaten auf etwa 4 - 6 Monate verlängert werden. Die abgelagerten Paraffinmengen können beträchtlich sein. Sie betragen beispielsweise bei Kobalt-Thoriumkontakten 200 - 500% bezogen auf Kobalt oder 100 - 150% bezogen auf das Gesamtgewicht.

Während das Studium der Kohlenoxydspaltung, der Temperaturempfindlichkeit und der Reduzierbarkeit Aufschlüsse über die Feinstruktur des aktiven Metalls gab, lieferte die

Untersuchung der Paraffinbeladung Einblicke in die Makrostruktur des Katalysatorkornes, sowie in die Abhängigkeit der Syntheserichtung von der Art des Aktivators. Von den wichtigsten Aktivatoren begünstigt besonders das Thorium die Bildung und Ablagerung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Die gleiche Wirkung hat auch das Mangan. Das Magnesium hingegen bewirkt sehr deutlich eine Verschiebung der Siedelag. zu leichteren Produkten hin. Nicht nur die Menge der überhaupt gebildeten höhermolekularen Kohlenwasserstoffe ist beim Magnesium erheblich geringer als bei Kobalt-Thoriumkontakten. Vor allem ist die nach Hydrierung verbleibende Restparaffinbeladung verschwindend gering. Beispielsweise betrug nach 2300 Betriebsstunden die durch Hydrierung nicht mehr entfernbare Restbeladung bei einem Kobalt-Thoriumkontakt 500% bezogen auf Kobalt und bei einem Kobalt-Magnesiumkontakt nur 25%.

Grundsätzlich die gleichen Wirkungen zeigen die drei genannten Aktivatoren auch beim Nickel. Thorium und Mangan lenken die Synthese bevorzugt zu höheren Kohlenwasserstoffen. Das Magnesium hingegen begünstigt die Bildung leichterer Produkte so sehr, dass die Aktivierung des Nickels mit Magnesium zu besonders für die Methanbildung geeigneten Kontakten führte.

Von der physikalischen Beschaffenheit der verwendeten Kieselgur hängt der Verlauf der Paraffinbeladung wie folgt ab. Sowohl bei feinteiligen lockeren Guren, als auch bei durch Sinterung vergrößerter Kieselgur ist die anfängliche Gesamtbeladung unter sonst gleichen Umständen ungefähr gleich gross. Die Entparaffinierung mittels Hydrierung dagegen vermag bei der feinteiligeren Gur erheblich mehr Paraffin auszutragen als bei der gesinterten. Dementsprechend ist bei der letzteren die Restbeladung immer höher als bei der lockeren Gur, z.B. nach 1200 Betriebsstunden 300% gegen 200% und nach 2700 Betriebsstunden 400% gegen 250%.

Wir führen diese Unterschiede darauf zurück, dass die feinteiligere Gur durch grössere Auflockerung der Katalysatormasse die Fortbewegung der Reaktionsteilnehmer und der

Produkte im Innern des Katalysatorkornes erleichtert. Man darf wahrscheinlich die Entfernbarkeit des abgelagerten Paraffins u.a. als ein Mass für die innere Zugänglichkeit ansehen.

Durch Extraktion mit geeigneten, indifferenten Lösungsmitteln lassen sich die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe aus dem Katalysatoren so gut wie vollständig herauslösen, ohne dass damit eine Schädigung der Aktivität verbunden ist. Aber mit keiner noch so weit getriebener Extraktion lässt sich die Ausgangsaktivität wieder herstellen. Mengemässig ist der nicht extrahierbare Rest so gering, dass fraglich war, ob die bleibende Schädigung durch diese schwer entfernbaren Ablagerungen oder durch andere chemische oder physikalische Vorgänge verursacht wurde.

Gelegentlich der eingangs erwähnten Versuche über die Kohlenoxydspaltung haben wir beobachtet, dass der abgeschiedene Kohlenstoff die katalytische Wirksamkeit besonders stark beeinträchtigt. 1% Kohlenstoff genügt bereits, um die anfängliche Methanbildung zu unterdrücken. Mehrere Prozent Kohlenstoff reichen aus, um die Aktivität ebenso sehr herabzumindern, wie ein normaler Synthesebetrieb von einem halben Jahr. Und noch mehr Kohlenstoff führte bald vollständige Unwirksamkeit herbei. Nun haben Bahr und Jessen gefunden, dass von dem aus Kohlenoxyd vom Kobalt abgeschiedene Kohlenstoff der karbidische Anteil bei 240 - 250° und der freie Kohlenstoff bei 400° und darüber mit Wasserstoff wieder ausgetragen werden kann. Dementsprechend konnten wir unsere künstlich gekohlten Katalysatoren mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen wieder entkohlen. Es zeigte sich, dass dadurch auch die katalytische Wirksamkeit wieder hergestellt wurde.

Beispielsweise wurden in dem Kobalt-Thorium-Kieselgurkatalysator 35% Kohlenstoff bezogen auf Kobalt eingelagert, das sind rund 10% des Gesamtgewichtes. Dies hatte völlige Inaktivität für die Kohlenwasserstoff-Synthese zur Folge. Durch Behandlung mit Wasserstoff bei 400 - 450° wurde der Kohlenstoff zu Methan hydriert und entfernt. Danach war der Katalysator ebenso wieder aktiv wie ein frisch hergestellter.

Hiernach entstand die Frage, ob etwa das Erlahmen bei der Kohlenwasserstoff-Synthese durch eine im geringen Umfang als Nebenreaktion verlaufende Kohlenstoffabscheidung verursacht wird. Elementaranalysen erschöpfend extrahierter ausgebrauchter Katalysatoren brachten keinen befriedigenden Aufschluss, weil die Kieselgur hartnäckig unbestimmte Mengen Wasser zurückhält. Daher konnten wir nicht mit Sicherheit sagen, wieviel Wasserstoff neben Kohlenstoff vorhanden war.

Wir stellten uns dann Modellkatalysatoren her durch Fällungen von Kobalt-Magnesium auf Magnesium-Karbonat als Träger. Derartige Katalysatoren ergeben normalen Syntheseverlauf und liessen sich nach der Extraktion in verdünnten Säuren glatt auflösen. Als Rückstand fanden wir den gesuchten Kohlenstoff. Seine Menge nahm zu mit der Konzentration des Kohlenoxyds im Synthesegas und mit der Betriebstemperatur, beides Umstände, welche bekanntlich bei der Normal-Druck-Synthese die Lebensdauer herabsetzen. Damit war festgestellt, dass an Kobaltkatalysatoren nicht nur, wie bereits bekannt in Folge von Überhitzungen, sondern auch bei der normalen Durchführung der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe in mehr oder weniger geringem Umfange Kohlenstoff abgeschieden wird und dass dadurch die katalytische Wirksamkeit beeinträchtigt wird.

Wir sahen eingangs, dass die Kohlenwasserstoff-Synthese durch eine Spaltung des Kohlenoxyds eingeleitet wird. In Gegenwart von genügend Wasserstoff wird der frei werdende Kohlenstoff sogleich hydriert. Dass Bruchteile von Prozenten dieser Hydrierung entgehen können, ist verständlich. Wenn nur 0,01% des im Synthesegas enthaltenen Kohlenoxyds Kohlenstoff abscheiden, so ergibt das bei einer Laufzeit von einem Halben Jahr bereits 5% Kohlenstoff bezogen auf Kobalt. Nach den Ergebnissen der Modellversuche genügt eine solche Menge, um die bleibende Erlahmung zu erklären.

Nach diesen Feststellungen haben wir anschliessend versucht, auch Kieselgurhaltige im Verlaufe normaler Synthesen erlahmte Kobaltkontakte durch Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen wieder zu beleben. Nach anfänglichen Misserfolgen durchstufte schliesslich auch gelungen,

auf diese Weise die Anfangsaktivität in vollem Umfange wieder herzustellen. Besonders gut eignen sich hierfür die schwer reduzierbaren und gegen höhere Temperaturen beständigeren Kobalt-Thorium-Magnesiumkatalysatoren. Wie weit bei dieser trocknen Regeneration ausser Kohlenstoff auch noch andere Stoffe ausgetragen werden, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Jedenfalls verhalten sich die wiederbelebten Katalysatoren in jeder Beziehung wie frisch hergestellte. Dies geht auch daraus hervor, dass man diese Wiederbelebung mehrfach mit dem gleichen Erfolg wiederholen kann. Ein Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselgurkontakt ergab z.B. bei insgesamt dreimaliger trockener Regeneration eine Laufzeit von rund zwei Jahren.

Damit war der Beweis erbracht, dass die unter normalen Synthesebedingungen im Verlaufe des ersten halben Jahres eintretende allmähliche Erlahmung nicht durch nicht wieder behebbare, vergrößernde Gefügeänderungen verursacht wird.