

In Zusammenarbeit zwischen Rheinpreußen (Dr. Kübel, Dr. Ackermann) und Prof. Dr. Jura, Heidelberg, wurden an Eisenkatalysatoren Untersuchungen durchgeführt mit dem Zweck, Einblicke in die chemischen und physikalischen Vorgänge und Zustände am Katalysator zu gewinnen.

An Untersuchungsmethoden kamen zur Anwendung: katalytische Prüfung der CO-Hydrierung, chemische Analyse, Sorptionsmessungen, Röntgenaufnahmen und magnetische Untersuchung.

Die Arbeit gliedert sich in Untersuchungen an frisch hergestellten nichtgebrauchten Katalysatoren und solche an Katalysatoren, die auf verschiedenartigster Weise in Betrieb gewesen sind. Zur ^{Herstellung} ~~Bestimmung~~ der Ergebnisse wurden an geeigneter Stelle definierte Vergleichsstanzen in die Untersuchung mit einbezogen.

Untersuchungen an frisch hergestellten Katalysatoren:

Hier bemühten wir uns, die Frage zu klären, ob das Vorhandensein der für die katalytische Aktivität unumgänglich notwendigen Aktivatoren Kupfer und Alkali oder auch die ebenfalls aktivitätsbeeinflussende Herstellungweise den nicht gebrauchten Katalysator schon so stark beeinflussen, daß an diesem bereits seine katalytische Aktivität im Röntgenbild, dem magnetischen Verhalten oder den Sorptionseigenschaften irgendwie zum Ausdruck gelangt.

Worte in Text spez.

Einfluß der Aktivatoren bei gleicher Herstellungweise

Untersucht wurden 4 trägerfreie Soda-Ferrindinitratfällungskatalysatoren, die bei 100° getrocknet waren, die unterschieden sich folgendermaßen:

Nr.	K ₂ CO ₃ %	Cu %	Katalyt. Aktivität (30=100 %)
222	0,0	0,001	5
221	0,0	0,1	9
213	0,25	0,001	13
214	0,25	0,15	26

Röntzenographisch (Debye-Scherrer-Aufnahmen, FeK α -Strahlung)

zeigen alle 4 Präparate das α -Fe₂O₃-Diagramm mit stark vorbereiteten Linien. Am wenigsten durchkristallisiert war das Präp. 222 mit 5 Linien, es folgen Präp. 221 und 213 mit je 6 Linien und Präp. 214 mit 7 Linien. Die Kristallitgröße wurde aus der Linienverbreiterung zu etwa 50-70 μ errechnet. Am weitesten durchkristallisiert war also Präp. 214. Obwohl erfahrungsgemäß die katalytische Aktivität im Gebiet

beginnender Kristallisation ein Maximum zu haben pflegt, möchten wir die vorliegenden Röntgenbefunde doch nicht als beweiskräftig für den Aktivitätsunterschied ansprechen. Nach den Röntgenbefunden müssen vielmehr alle 4 Präparate ähnlich aktiv sein. Daß dies nicht der Fall ist, wird durch den unterschiedlichen Gehalt an Aktivatoren bewirkt. Diese beeinflussen das Röntgenbild offensichtlich nicht. Das Präp. 214 wurde im Gegensatz zu den anderen 3 kleintechnisch hergestellt und unterscheidet sich von diesen durch etwas längere Berührungsdauer mit heißem Waschwasser, daher die bessere Durchkristallisation.

Einen röntgenographischen Nachweis der Aktivatoren brachte diese Untersuchung nicht; es traten keine Fremmlinien auf.

Durch Sorptionsversuche mit n-Hexan und die Verglimmungsprobe wurden die röntgenographisch gefundenen an sich geringen Unterschiede in der Gitterdurchbildung stangemäß bestätigt.

Die Prüfung der magnetischen Suszeptibilität zeigt, daß die 4 Präp. stark paramagnetisch sind. Die Werte liegen im Gebiet des Maximums, das α -Fe₂O₃ zwischen amorph und stabil kristallisiert zu durchlaufen pflegt. Der katalytische Aktivitätsunterschied kommt aber auch magnetisch nicht zum Ausdruck. Zwar hat Präp. 214 die höchste Suszeptibilität, die überdies wegen unmaßlicher Verunreinigung durch α -Fe₂O₃ von den eisernen Fällungegeräten her feldstärkenabhängig ist, aber die zweit höchste Magnetisierung zeigt bereits das katalytisch inaktive Präp. 222.

Die röntgenographischen und magnetischen Befunde besagen demnach lediglich etwas aus über die Gitterdurchbildung, die ein Maß für die Oberflächenaktivität eines Katalysators ist. Das spezifische Verhalten des Katalysators bei der CO-Hydrierung wird aber offensichtlich durch die Aktivatoren geregelt.

Einfluß der Herstellungsweise bei gleichartig aktivierten Katalysatoren

Bei gleichartig (0,25 % K₂O, 0,1 % Cu) aktivierten Katalysatoren scheinen dagegen einfache und klare Beziehungen zwischen Röntgenbefund und katalytischer Aktivität zu bestehen. So verhalten sich schnell getrockneter Fällungskatalysator und durch schnellste Zersetzung hergestellter Ferrinitratzeratzungskatalysator röntgenographisch und katalytisch gleich. Künstlich gealterte Katalysatoren, beispielsweise durch verzögerte Trocknung oder durch Tempern nach dem Trocknen sind stabiler durchkristallisiert und entsprechend weniger aktiv. Die magnetische Untersuchung gab dagegen ein weniger klares Bild.

Untersuchungen an gebrauchten Katalysatoren

Das weitans größere Interesse beanspruchten Untersuchungen an Katalysatoren, die bereits den Bedingungen der CO-Hydrierung unterworfen waren. In diesem Zustand sind sie gegenüber dem "Grünkorn" chemisch und physikalisch vollständig umgewandelt. Es interessierte deshalb besonders zu erfahren, welche chemischen und kristallographischen Individuen überhaupt vorhanden und welche von diesen für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Ein Einblick in die Zustände im Katalysator würde dann vielleicht einen Hinweis für den Reaktionsmechanismus der CO-Hydrierung geben können.

Röntgenographisch wurde an kurzzeitig mit H₂-reichem Synthesegas bei Normaldruck in Betrieb gewesen Katalysatoren gefunden, daß die unabhängig von der Art der Aktivierung durch Cu oder K₂CO₃ in der Hauptmasse aus Magnetit bestehen, dessen Gitter mäßig gut durchgebildet ist und dessen Gitterkonstante von der des stabil kristallisierten Fe₃O₄ innerhalb der Messgenauigkeit nicht abweicht. Linien anderer Substanzen zeigen sich nicht, obwohl diese vorhanden sein müssen, denn beim Erhitzen des von Syntheseprodukten freien Katalysators auf 800° zeigt das Röntgendiagramm nur die Linien des FeO. Er enthielt also reduzierte Bestandteile, diese können sein: Fe, O oder Verbindungen dieser Elemente.

Die chemische Analyse weist auf das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff und von als Karbid gebundenem Kohlenstoff, letzterer an einem aktiven Katalysator 15% als Fe₃C oder 10,3% als Fe₂C berechnet ausmachend. Daß so große Karbidgehalte röntgenographisch nicht nachweisbar sind, wird auf deren geringe Gitterdurchbildung zurückgeführt, d.h. die Karbide sind röntgenamorph. Daß ein Teil des Eisens an Kohlenstoff gebunden sein muß, legt auch die Sauerstoffbestimmung nahe. Sie ergibt die Zusammensetzung FeO 1,24, während röntgenographisch nur die Linien von FeO 1,33 auftreten.

Im übrigen wird die röntgenographisch nachgewiesene verhältnismäßig gute Gitterdurchbildung des Fe₃O₄ im gebrauchten Katalysator durch die Sorptions-eigenschaften bestätigt. Die Sorption von n-Hexan ist bedeutend geringer als am nicht gebrauchten Katalysator. Ein Einfluß irgend eines Aktivators besteht auch beim gebrauchten Katalysator nicht.

Das thermomagnetische Verhalten, zwischen 20 und 525°C mit steigenden und fallenden Temperaturen aufgenommen, weist auf das Vorhandensein von Fe₃O₄ neben Fe₃O₄ hin. Die verschiedenartig aktivierten Präparate zeigen alle den Curiepunkt bei 525°C, haben aber darüberhinaus eine Stufe bei 220-230°C, wie wir an noch zu besprechenden Modellversuchen

nachweisen konnten, ist diese Stufe charakteristisch für das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Nun ist diese Stufe an den untersuchten, in der CO-Hydrierung bei Normaldruck kurze Zeit in Betrieb gewesen, Präparaten nicht reversibel, d.h. sie zeigt sich in der Abkühlungskurve nicht mehr.

Thermomagnetische Untersuchungen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3

Die vorstehend beschriebenen thermomagnetischen Befunde stehen in Übereinstimmung mit den von Lefebvre und Le Glarec¹⁾ an Cu- und Alkali-aktivierten Eisenkatalysatoren gemessenen thermomagnetischen Kurven. Hiernach liefert der gebrauchte, alkalihaltige Katalysator eine reversible 220°-Stufe, die diese Autoren als Beweis für das Vorliegen einer festen Lösung von Kaliumferrit in kubischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ansehen. Derselbe Katalysator, durch Auslaugen alkalifrei gemacht, zeigt die thermomagnetische 220°-Stufe ebenfalls aber nun nicht mehr reversibel, d.h. sie tritt nur noch in der Aufheizkurve auf. Diese Erscheinung wird als Nachweis für das Vorliegen nur von Magnetit (Fe_3O_4) angesehen. Ein solcher Katalysator ist Anthause²⁾, der ebenfalls röntgenographische und thermomagnetische Untersuchungen am Eisenkatalysator durchführte, weist nach, daß metallisches Eisen im gebrauchten aktiven Katalysator nicht vorliegt und sieht als Hauptbestandteile Fe_3O_4 und feste Lösungen von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 an. Im Gegensatz zu Lefebvre u.a. soll bei vollkommenem Ausschluß von Alkali die gegenseitige Lösung dieser beiden Oxyde und damit die Aktivität des Katalysators gesteigert werden. Die in allen diesen Veröffentlichungen geäußerten Auffassungen sind weder durch Aufnahmen an Vergleichspräparaten noch durch chemische Analysen gestützt.

Unsere zur Klärung dieser Widersprüche durchgeführten Untersuchungen ergaben:

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, durch Fällen einer Mischung von 80 % Ferronitrat und 20 % Ferrinitrat mit Soda und autoxydative Trocknung bei 110° hergestellt, zeigt röntgenographisch das Gitter des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Weil es noch Linienverbreiterung zeigte, wurde eine Probe durch Tempern bei 300° stabiler kristallisiert. Beide Präparate haben die Gitterkonstante des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Thermomagnetisch verhalten sich die Präparate für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ typisch, die bei 340° beginnende Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1) Congr. Chim. ind., Nancy, 18, II. 725-730 (1939)

2) Anthause, Debarrière und Beant, Chim. et Ind., 31, 421 (1934); Anthause Sonderdruck 1934.

läßt die Suszeptibilitätskurve absinken und oberhalb 500° den Wert des α -Fe₂O₃ erreichen, der sich beim Abkühlen natürlich nicht mehr ändert. Diese Umwandlung in das stabile α -Fe₂O₃ wurde auch röntgenographisch nachgewiesen.

Fe₃C-Demantit aus Roheisen gewonnen, zeigt nur die Röntgenlinien des Fe₃C und thermomagnetisch die vollständig reversible sehr hohe 220°-Stufe, entsprechend dem Curie-Punkt des Fe₃C. (Abb. 26)

Ein Gemenge von 80 % Fe₃O₄ und 20 % α -Fe₂O₃ verhält sich thermomagnetisch nahezu wie reines Fe₃O₄, das heißt Abfall in der Aufheizkurve in der Nähe des Curie-Punktes (575°) und nahezu reversible Abkühlkurve, die lediglich durch die γ - α -Umwandlung des Fe₂O₃ etwas gedrückt ist. Eine 220°-Stufe tritt nicht auf.

Dagegen zeigt ein Gemenge von beispielsweise 80 % Fe₃O₄ und 20 % Fe₃C ein thermomagnetisches Verhalten, das mit dem eines längere Zeit in Betrieb genommenen Katalysators identisch ist, bestehend aus reversibler 220°-Stufe (Curie-Punkt Fe₃C) und Curiepunkt Fe₃O₄ bei 575°. Demnach müssen Fe₃O₄ und Eisenkarbid als die Hauptbestandteile des aktiven Eisenkatalysators angesprochen werden. Ob neben oder anstelle von Fe₃C vielleicht Fe₂O vorliegt, ist nicht zu entscheiden, solange dessen Kristall- und magnetische Eigenschaften nicht bekannt sind.

Röntgenographisch war die Beimengung von Fe₃C (Cementit) herunter bis zu 5 % soeben noch zu erkennen. Die Tatsache, daß der im gebrauchten Katalysator nachgewiesene hohe Eisenkarbidgehalt von 10-15 % röntgenographisch nicht nachweisbar ist, könnte mit dessen röntgenamorphem Zustand erklärt werden.

Ein ungeklärtes Problem stellt noch die besonders an jungen Katalysatoren beobachtete Irreversibilität der 220°-Stufe dar. Diese Stufe ist am stabilkristallisierten Fe₃C bekanntlich reversibel. (Vgl. Abb. 26)

Bei einem aktiven, trägerfreien jungen Katalysator, ist die 220°-Stufe irreversibel. Wurde dieser paraffinfrei extrahiert und entsprechend dem Vorgehen bei der thermomagnetischen Prüfung auf 500° erhitzt, abgekühlt und 70 Stdn. in der Synthese weiter betrieben, so war er fast inaktiv geworden und hat nur eine sehr schwache 220°-Stufe, die irreversibel ist. Eine andere Probe desselben Katalysators, normal 400 Stunden in Betrieb gewesen, zeigt eine starke, reversible Stufe. Die Beurteilung der Carbidverhältnisse könnte etwa folgende sein:

- Fall 1: Noch wenig instabiles Carbid.
- " 2: Instabiles Carbid zerfallen, Spuren neugebildet
- " 3: Viel stabiles Carbid.

Auch im Fall 3, wo viel stabiles Carbid vorliegt, ist der Katalysator noch sehr aktiv.

Die Stärke der 220°-Stufe scheint ein Maß für die Aktivität zu sein. Ist sie nicht vorhanden, so ist der Katalysator auf jeden Fall inaktiv. Nur wenn sie vorhanden ist, kann der Katalysator aktiv sein, braucht es aber nicht zu sein, wie die Versuche mit Cu- und Alkali-freiem Katalysatoren gezeigt haben. Ein Einfluß der Reversibilität der 220°-Stufe auf die Aktivität wurde nicht festgestellt.

Untersuchungen, die nun an verschiedenartigsten Katalysatoren mit verschiedenartigster Vorgeschichte durchgeführt wurden, brachten eine Menge neuartiger Befunde, deren Klärung mit unseren Kenntnissen über die einfachen Modells-substanzen nur zum geringen Teil möglich war und darum noch offen steht. Wir führen diese Versuche im folgenden kurz auf:

Die thermomagnetische Untersuchung eines gebrauchten trägerhaltigen Katalysators (100 Fe, 100 BaCO₃, 0,1 Cu, 0,25 K₂CO₃) zeigte bei 180° und 450° je ein Maximum, die in der Abkühlkurve nicht mehr auftraten. Eine 2-stündige Wasserstoffbehandlung von kurzzeitbetriebem trägerfreiem Katalysator bei Synthesetemperatur baute, analytisch nachgewiesen, nur etwa 1/10 des Fe₃C ab. Dementsprechend war die thermomagnetische 220°-Stufe, die bekanntlich irreversibel ist, auch am hydrierten Präparat noch vorhanden, unabhängig davon, ob aktiver, Cu-haltiger oder wenig aktiver, Cu-freier Katalysator vorlag.

Der Kupfergehalt Cu-reicher, gebrauchter Katalysatoren ist röntgenographisch bei 20 % Cu noch eindeutig nachweisbar, bei 5 % Cu und darunter nicht mehr. Weil Cu₂O·Fe₂O₃ in Kristallstruktur und Gitterkonstante mit Fe₃O₄ übereinstimmt, ist röntgenographisch nicht zu entscheiden, ob jenes vorliegt. Thermomagnetisch tritt die irreversible 220°-Stufe auf, deren Höhe in direkter Beziehung zum Cu-Gehalt zu stehen scheint.

In der Mitteldrucksynthese 2 200 Stunden betriebener, normal aktivierter, trägerfreier Katalysator gibt thermomagnetisch eine schwache, irreversible 220°-Stufe. Röntgenographisch treten 3 neue Linien auf, deren Deutung offen steht. Der durch verschiedenartige Formierung unterschiedliche Aktivitätszustand kann ist ohne Einfluß auf diese Befunde.

Eine Untersuchung auf das Vorliegen von metallischem Eisen, das vermutungsweise bei der Normaldruckformierung mit CO₂-haltigen Synthesegas statt mit CO₂-freiem auftreten sollte, zeigte, daß dieses auch nicht in Spuren auftritt; denn die thermomagnetische Kurve nähert sich beim Curie-Punkt des Fe₃O₄ dem Nullpunkt. Röntgenographisch wurde, wie üblich, nur das Fe₃O₄-Gitter nachgewiesen.

Katalysatoren der Mitteldruck-Flüssigphasensynthese 150, 600 und 1350 Stdn. in Betrieb gewesen, geben röntgenographisch das Gitter der Fe_3O_4 , wobei der am längsten in Betrieb gewesene wieder die 3 unbekannt Linien bei kleinen Ablenkungswinkeln zeigt, die auch die Gasphasen-Mitteldruckkontakte aufwiesen. Thermomagnetisch weichen die 3 Proben von den bisher untersuchten und unter sich sehr ~~stark~~ ab. Aufklärung hierüber könnten nur weitere Versuche geben.

Der Einfluß des Alkaligehaltes (0,25, 1 und 5 %) wirkt sich sehr stark aus. Während mit 0,25 % und 1 % K_2CO_3 nach 95 Stdn. Betriebsdauer noch das Fe_3O_4 -Gitter auftritt, zeigt das Präparat mit 5 % K_2CO_3 ein ganz anderes Gitter, das aber mit dem Gitter des $K_2O \cdot Fe_2O_3$ nicht identisch ist. Dieser Katalysator ist im Gegensatz zu den schwächer alkalisierten bereits fast inaktiv. Thermomagnetisch ist der Alkalieinfluß ebenfalls sehr deutlich. 0,25 % K_2CO_3 gibt die starke 220°-Stufe, die irreversibel ist; 1 % K_2CO_3 dieselbe Stufe, wenn auch schwächer und teilweise reversibel und 5 % K_2CO_3 eine ungewöhnlich große, vollkommen reversible 220°-Stufe.

Abb. 24

Thermomagnetisches Verhalten eines kurzzeitig
bei Normaldruck betriebenen Katalysators

2 Aufnahmen

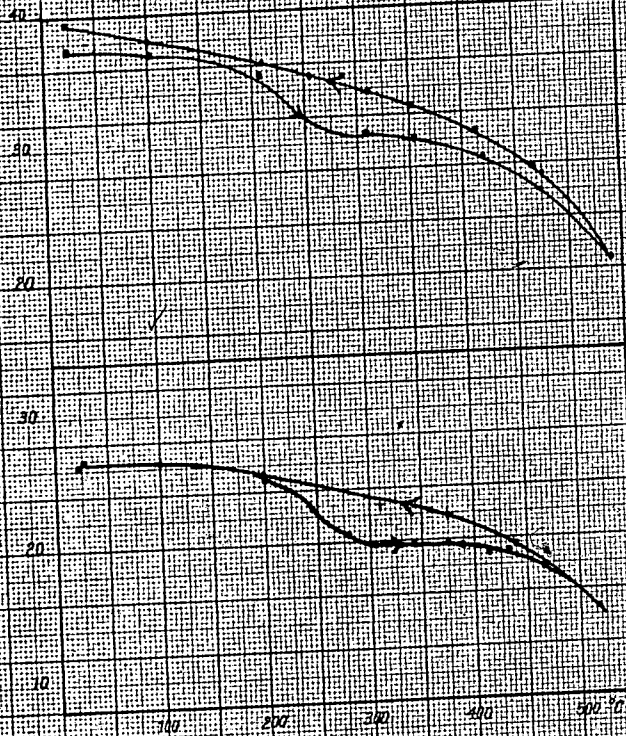


Abb. 25

Thermomagnetisches Verhalten von kubischem γ - Fe_2O_3

- a) stabil kristallisiert
- b) weniger stabil kristallisiert
- c) nach längeren Verweilzeiten bei 400-425°

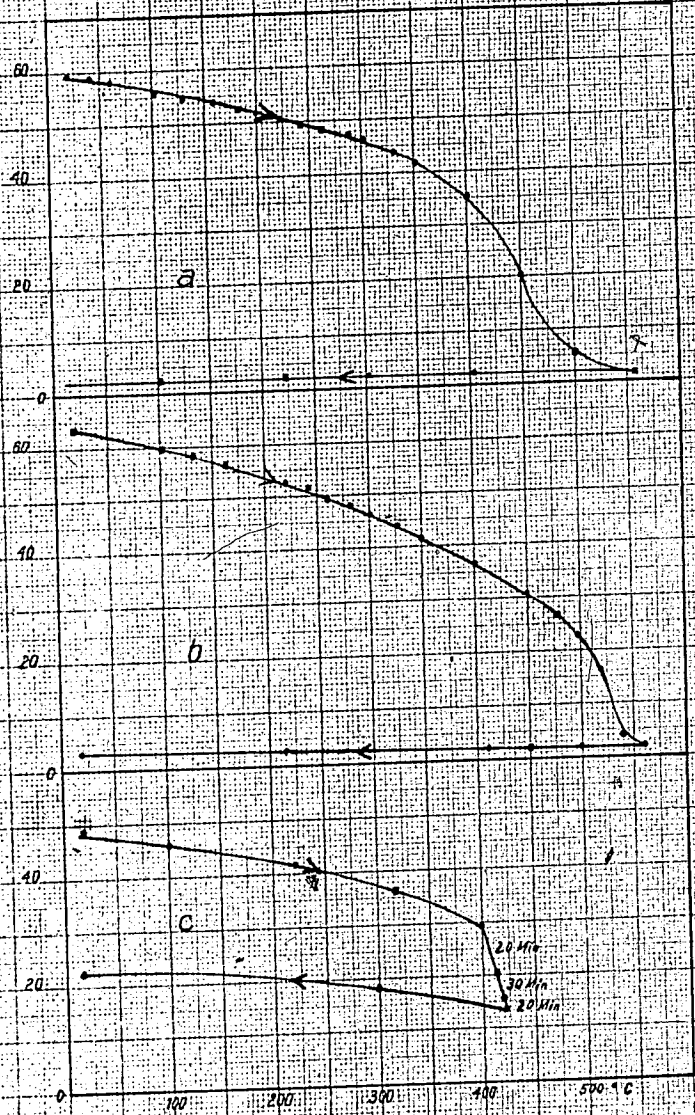
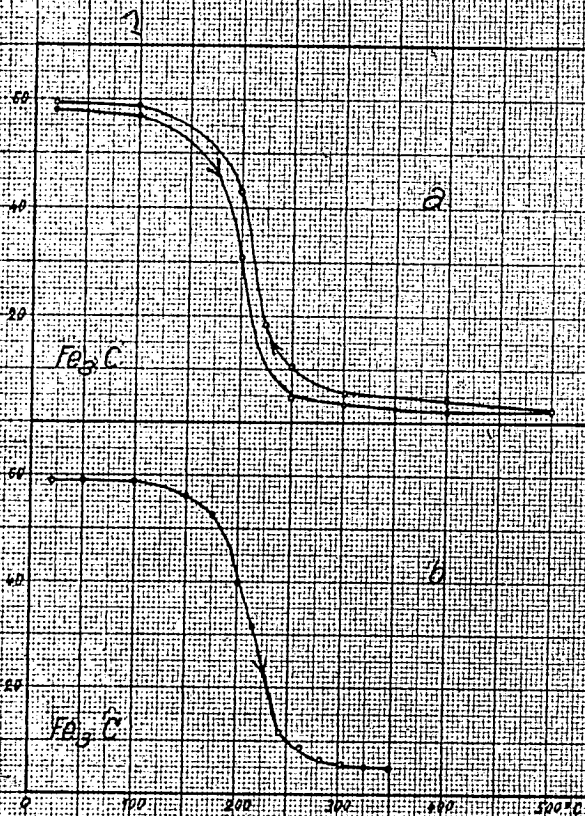


Abb. 26

Thermomagnetisches Verhalten von Cementit (Fe_3C)

a) Aufnahme

b) Aufnahme derselben Probe



Thermomagnetisches Verhalten der Gemenge von

