

ebenso lange dauern wie die bisherige Kampagne. Infolgedessen würden bei der Lagerung der Rüben in den Trocknungsfabriken dieselben Zuckerverluste auftreten, wie sie heute in europäischen Rübenzuckerfabriken konstatiert werden. Weiterhin sei bemerkt, daß die sechs bis sieben stillgelegten bzw. auf Trocknung umgestellten Zuckerfabriken außergewöhnliche Aufwendungen für die Aufstellung der Trocknungsapparaturen machen müßten. Die alten, nicht benötigten Apparaturen und Gebäude müßten amortisiert und verzinst werden, wodurch nicht unerhebliche Kosten entstehen würden.

Zusammenfassend sei gesagt: Selbst unter der Voraussetzung, daß das Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus den getrockneten Schnitten in naher Zukunft vollkommen ausgearbeitet wird, kommt für deutsche Verhältnisse eine Umstellung der Zuckerfabrikation auf den Oxfordprozeß aus wirtschaftlichen Gründen vorläufig nicht in Frage. Eine eingehende Berechnung liefert den Beweis, daß die Herstellung von Zucker nach dem Oxfordverfahren zur Zeit teurer sein würde als nach dem jetzt in Deutschland üblichen Verfahren. [A. 53.]

Über die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck.

Von E. BERL und K. JÜNGLING¹⁾,
Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 27. Februar 1930.)

Die Versuche von P. Sabatier und Senderens²⁾ mit Nickel als Katalysator zeigten, daß durch katalytische Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenmonoxyd ausschließlich Methan entsteht. F. Fischer und H. Tropsch³⁾ gelang es in ausgezeichneten Arbeiten, diese Reaktion vor der vollständigen Reduktion zu Methan durch Anwendung von schwächer hydrierend wirkenden Katalysatoren und niederen Reaktionstemperaturen zum Halten zu bringen und interessante Zwischenprodukte in Form von paraffinartigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Die Verfasser haben das Verfahren zur Darstellung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck nachgearbeitet und geben in der vorliegenden Abhandlung einen Bericht über ihre Ergebnisse.

I. Apparatur.

Die Apparatur für die in kleinem Maßstabe durchgeführten Hydrierungen von Kohlenmonoxyd bestand im wesentlichen aus vier Teilen, und zwar 1. der Gasreinigung, 2. dem Kontaktöfen, 3. der Kühlung und Adsorption der entstandenen Hydrierungs-

Temperaturregelung versehene Aluminiumblockofen war nach den Angaben von F. Fischer und H. Tropsch⁴⁾ angefertigt. Die nach der Abscheidung der leichter kondensierbaren Anteile in Dampfform zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe wurden mit aktiver Kohle (d und e) herausgenommen und mit Wasserdampf wieder abgeschieden. Die Abgase, die noch nicht umgesetzte Reaktionsteilnehmer enthielten, wurden in einem Gasometer (G) gesammelt und zwecks weiterer Ausnutzung mittels einer Umlaufpumpe (P) wieder über den Katalysator geleitet. Um ein Hängenbleiben der Ventile der Umlaufpumpe infolge Wasserdampfkondensation zu vermeiden, waren an der Eintritts- und Austrittsstelle des Gases mit Chlorcalcium gefüllte Trockentürme angebracht. Verwendet wurde ein Wassergas folgender Zusammensetzung (Proz.): CO₂ 6,5, O₂ 0,1, CO 41,7, H₂ 40,9, CH₄ 0,2, N₂ 10,6.

Durch Verbrauch von CO und H₂ während des Umpumpens reichert sich der Stickstoff in den Restbestandteilen in einzelnen Fällen bis zu 40% an.

II. Herstellung der Katalysatoren.

Die Katalysatoren wurden in bezug auf Zusammensetzung, Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten und Ausgangsmaterialien variiert. Zur Verwendung kamen als Wasserstoffüberträger: Eisen, Kobalt und Kupfer; Reaktionsbeschleuniger: Zinkoxyd und Manganoxyd; Kondensationsmittel: Kaliumcarbonat. Von den zahlreichen zur Anwendung gekommenen Katalysatoren seien nur einige herausgegriffen.

1. Eisen - Kupfer - Zinkoxyd - Kontakt.

Der Katalysator wurde durch Zusammenmischen von 55 g Eisenoxyd, 48 g Kupferoxyd, 50 g Zinkoxyd und 3 g Kaliumcarbonat, darauf folgendes Pressen, Körnen und Reduzieren mit reinem Wasserstoff bei 350° erhalten. Im metallischen, reduzierten Zustand verhielt sich Eisen zu Kupfer wie 1 : 1, Gesamtmetall zu Zinkoxyd wie 1,5 : 1. Der Alkalizusatz betrug 2,4%.

2. Eisen - Kupfer - Zinkoxyd - Kontakt (Vorbehandlung mit K₂CO₃).

Zuerst wurden 55 g Eisenoxyd mit einer 1%igen Kaliumcarbonatlösung getränkt und getrocknet. Das derartig imprägnierte Eisenoxyd wurde mit 48 g Kupferoxyd und 50 g Zinkoxyd vermischt und, wie unter 1 beschrieben, weiter behandelt. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten war dasselbe wie bei Kontakt 1.

3. Eisen - Kobalt - Kupfer - Zinkoxyd - Kontakt.

20 g Eisenoxyd, 20 g Kobaltoxyd (aus Nitrat hergestellt), 40 g Kupferoxyd, 40 g Zinkoxyd und 1,2 g Kaliumcarbonat wurden miteinander vermischt und, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Das Mischungsverhältnis von Eisen zu Kobalt zu Kupfer war 1 : 1 : 2, von Metall zu Zinkoxyd 1,5 : 1. Der Alkalizusatz betrug 1,2%.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns.
²⁾ P. Sabatier u. Senderens, s. u. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1984 [1911], und Sabatier, Die Katalyse, 1927.
³⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 [1926]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 830, 832 [1926].
⁴⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Ztschr. angew. Chem. 40, 1204 [1927].

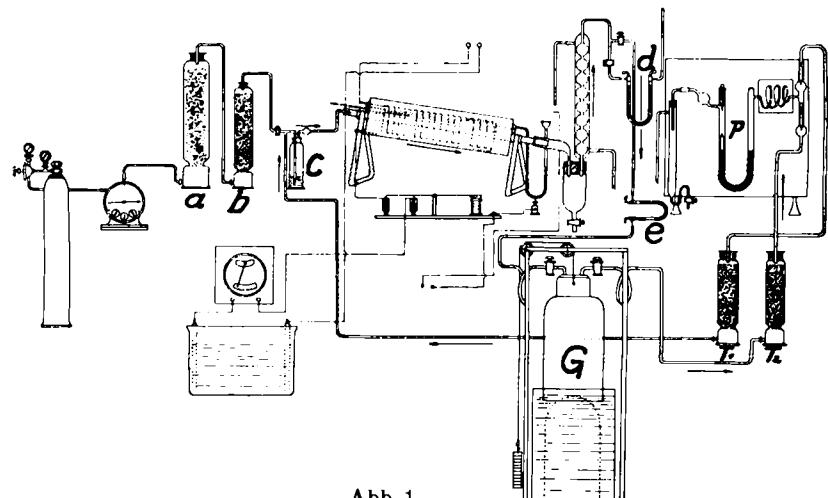


Abb. 1.

produkte und 4. einem Gasometer zum Auffangen der Abgase.

Die beiden Reinigungstürme (a und b) waren mit Gasreinigungsmaße bzw. aktiver Kohle gefüllt, um die in dem technischen Wassergas enthaltenen Schwefelverbindungen zu beseitigen. In der Waschflasche (c) befand sich konzentrierte Kalialauge, die das bei dem Prozeß gebildete Kohlendioxyd entfernte. Der elektrisch geheizte und mit einer automatischen

Bei der Herstellung der im folgenden beschriebenen Katalysatoren dienten die Niträte der Metalle als Ausgangsmaterial.

4. Kobalt-Kupfer-Manganoxyd-Kontakt.

Eine Lösung von 295 g Kobaltnitrat, 60 g Kupfernitrat und 50 g Manganchlorür in 1 l Wasser wurde nach dem Filtern tropfenweise und unter Umrühren mit einer 60%igen Kaliumhydroxydlösung versetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagierte. Der Niederschlag wurde durch Leinen filtriert und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kein Kaliumnitrat enthielt. Der Filterkuchen wurde dann in halbfeuchtem Zustand in Zylinderchen von 2 mm Durchmesser gepreßt. Nachdem diese bei 100° getrocknet waren, wurde die Reduktion langsam mit Wassergas bei maximal 300° vorgenommen. Es verhielt sich Kobalt zu Kupfer wie 3:1 und Metall zu Manganoxyd wie 3:1.

5. Eisen-Kupfer-Manganoxyd-Kontakt.

Der Katalysator wurde unter denselben Bedingungen, wie unter 4 beschrieben, hergestellt. Eisen zu Kupfer wie 3:1, Metall zu Manganoxyd wie 3:1.

6. Eisen-Kobalt-Kupfer-Manganoxyd-Kontakt.

Die Herstellungsweise war genau wie oben angegeben. Kobalt zu Eisen wie 1:1, Kobalt + Eisen zu Kupfer wie 3:1, Metall zu Manganoxyd wie 3:1.

7. Kobalt-Kupfer-Zinkoxyd-Kontakt.

Die Herstellung erfolgte wie bei 4. Kobalt verhielt sich zu Kupfer wie 2:1. Gesamtmetall zu Zinkoxyd wie 2:1.

III. Die Wirkungsweisen der Katalysatoren.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Ölmengen sind nur annähernd quantitativ bestimmt. Sie stellen diejenigen Beträge dar, die durch Austreiben aus aktiver Kohle erhalten wurden und sich bei der Konensation der Dämpfe über dem Wasser ansammelten. Die nachgewiesene Menge der entstandenen Kohlenwasserstoffe erhöhte sich bedeutend (siehe spätere Versuche), wenn ihre Bestimmung aus der Gewichtsdifferenz der aktiven Kohle vor und nach dem Versuch erfolgte. Verluste an Kondensat traten dadurch ein, daß ein Teil von ihnen von der aktiven Kohle zurückgehalten wurde, auch an den Kühlwandungen hängen blieb und sich in dem Wasser löste.

Tabelle 1. Katalysator 1.
(Eisen-Kupfer-Zinkoxyd.) Temperatur = 290°.

Ver- such Nr.	Gas- menge in l	Kon- trak- tion %	Um- pump- zeit in h	Restgaszusammensetzung in Vol. %				Ölaus- beute in mg
				CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	
1	20	70,0	11	—	—	—	—	202
2	20	42,0	16	—	—	—	—	98
3	20	65,0	14	—	—	—	—	244
4	20	67,5	10	—	—	—	—	150

Differenz zu 100 = Stickstoff.

Tabelle 2. Katalysator 2.
(Eisen-Kupfer-Zinkoxyd [Vorbehandlung mit K₂CO₃]) Temperatur = 290°.

Ver- such Nr.	Gas- menge in l	Kon- trak- tion %	Um- pump- zeit in h	Restgaszusammensetzung in Vol. %				Ölaus- beute in mg leicht	Ölaus- beute in mg schwer	
				CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂			
1	20	50	21	0,6	0,6	0,4	72,7	9,7	277	—
2	20	55	15,5	0,0	0,0	0,0	66,3	8,9	312	—
3	15	33	10	1,8	0,1	2,1	70,4	6,4	170	—
4	20	45	12,5	1,4	0,6	2,9	70,4	4,2	220	18
5	20	60	16,5	0,0	1,1	0,0	65,7	8,3	415	—
6	15	46	9	1,7	0,4	1,9	66,3	6,9	249	—
7	20	45	12,5	2,3	0,5	4,4	60,2	9,4	274	—
8	20	50	22	1,0	1,0	0,2	66,4	8,3	302	119
9	20	75	14	0,0	1,0	0,0	43,5	16,4	620	—
10	15	53	8,5	1,4	0,8	1,1	59,0	10,9	383	—
11	20	70	13,5	0,6	2,3	0,0	43,6	20,4	429	106
12	20	60	13,5	1,4	1,1	0,9	58,4	11,1	437	—
13	20	65	11	1,9	1,0	1,6	56,1	11,8	390	—
14	20	60	13	0,6	1,1	0,5	55,2	15,9	333	179

Differenz zu 100 = Stickstoff.

Vergleicht man die Wirkungsweisen der beiden Katalysatoren in bezug auf die Ölausbeuten miteinander, so erkennt man, daß mit dem Katalysator 2 (bei dem gegenüber Kontakt 1 eine Vorbehandlung des Eisenoxids mit Alkalicarbonat stattgefunden hatte) viel größere Ölmengen erhalten wurden.

Tabelle 2 stellt nur einen Ausschnitt aus der mit Katalysator 2 durchgeföhrten Versuchsreihe dar. Es konnte beobachtet werden, daß im Laufe der Zeit die Aktivität des Katalysators erlahmte, da sich Paraffin auf dessen aktive Oberfläche festsetzte. Dieser Übelstand war dadurch abzuheben, daß eine Regenerierung des Kontaktes mit Luft bei 400° vorgenommen wurde. Die hierauf folgende Reduktion erfolgte teils mit reinem Wasserstoff, teils mit Wassergas bei Temperaturen über und unter 300°. Bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel wurden die kleinsten Ausbeuten erzielt, im Gegensatz zu den anderen Versuchen, bei denen die Reduktion mittels Wassergas vorgenommen wurde. Die Reduktionstemperatur spielte ebenfalls eine Rolle. So kann aus der Tabelle 2 entnommen werden, daß bei den Versuchen 5, 9 und 12, wobei die Reduktion mit Wassergas bei der Arbeitstemperatur 290° stattfand, bessere Ausbeuten erhalten wurden als bei Versuch 1, bei dem die Reduktion bei 350° erfolgte.

Im Restgas war das Kohlenoxyd praktisch vollständig verbraucht. Es blieb Gas übrig, das neben Wasserstoff und Methan nur noch Stickstoff enthielt.

Tabelle 3. Katalysator 3.
(Eisen-Kobalt-Kupfer-Zinkoxyd.) Temperatur = 290°.

Versuch Nr.	Gasmenge in l	Kontraktion %	Umpump- zeit in h	Kontraktion %	Umpump- zeit in h	Ölausbeute in mg
1	20	75	—	75	—	201
2	20	80	—	80	—	266
3	30	73	—	73	—	300
4	20	80	—	80	—	182
5	20	80	—	80	—	121
6	20	70	—	70	—	95

Differenz zu 100 = Stickstoff.

Diese Versuche zeigen, daß sich eine Verstärkung der katalytischen Wirkung durch gleichzeitige Anwendung von Eisen und Kobalt im Katalysatorengemisch nicht erreichen läßt. Daß vielmehr eine Abschwächung der Reaktion stattfand, geht daraus hervor, daß bei durchschnittlich doppelt so langer Umpumpzeit und höherer Kontraktion des Gases verhältnismäßig kleinere Ausbeuten erzielt wurden.

Die folgenden Versuchsreihen sind mit Katalysatoren ausgeführt, bei deren Herstellung von den Nitraten aus gegangen war.

Tabelle 4. Katalysator 4.
(Kobalt-Kupfer-Manganoxyd.)

Ver- such Nr.	Gasmenge in l	Kontraktion %	Umpump- zeit in h	Restgaszusammensetzung in Vol. %	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	Ölaus- beute in mg	Tempe- ratur
1	20	65	15	0,0	0,2	41,0	0,0	25,9	—	335	270
2	20	75	13,5	14,2	0,0	25,2	0,0	19,6	—	366	270
3	20	70	5,5	4,4	0,2	27,9	14,8	17,7	—	464	270
4	20	55	6	0,7	0,0	39,2	16,3	20,4	—	508	260
5	20	65	9,5	0,8	0,2	36,0	7,0	26,0	—	654	260
6	20	50	7,7	0,8	0,0	35,9	17,9	24,2	—	394	260
7	20	70	14	1,4	0,0	26,5	13,2	21,9	—	434	260
8	20	65	7,5	1,2	0,7	43,4	7,7	17,0	—	459	260
9	20	85	14	—	—	—	—	—	—	928	260
10	20,5	66	7	—	—	—	—	—	—	654	260
11	20	80	14	1,8	1,9	13,8	0,0	30,0	—	644	260

Differenz zu 100 = Stickstoff.

Aus der Tabelle 4 kann entnommen werden, daß der Reaktionsverlauf in bezug auf die Ölausbeuten bei Verwendung von kobalthaltigen, eisenfreien Katalysatoren viel günstiger als bei Eisenkatalysatoren ist. Während bei dem Eisenkontakt (Tabelle 2) der Maximalwert bei 620 mg je 20 l Gas und 14 h Versuchsdauer lag, erhöhte er sich bei dem Kobaltkontakt auf 928 mg (Tabelle 4). Die ausgeführten Versuche zeigen, daß es vorteilhafter ist, die Regenerierung des Kontaktes nicht, wie bei Eisen, mit Luft, sondern mit reinem Wasserstoff⁵⁾ bei erhöhter Temperatur (355°) auszuführen. So wurde z. B. bei Versuch 8 Luftregenerierung angewendet, während die Regenerierung bei den Versuchen 9, 10 und 11 durch Erhitzen des Kontaktes auf 335° und Überleiten von reinem Wasserstoff ausgeführt wurden. In letzterem Falle waren die Ausbeuten wesentlich höher.

Die wiedergegebenen Analysen des Restgases lassen erkennen, daß sich ein Kobaltkatalysator in seiner Wirkungsweise grundsätzlich von einem Eisenkatalysator unterscheidet. Der Kobaltkontakt setzt hauptsächlich den Wasserstoff um, während der Eisenkontakt das Kohlenoxyd verwertet.

Katalysator 5.

Weitere Versuche wurden mit einem Eisen-Katalysator ausgeführt, der unter denselben Bedingungen wie der Kobaltkatalysator 4 hergestellt war.

Tabelle 5. Katalysator 5.
(Eisen-Kupfer-Manganoxyd.)

Ver- such Nr.	Gas- menge in l	Kon- trak- tion %	Um- pump- zeit in h	Restgaszusammensetzung in Vol. %				Ölaus- beute in mg	Tempe- ratur
				CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂		
1	20	75	14,5	0,0	0,0	0,0	20,3	33,3	239
2	20	75	8,5	5,9	0,4	0,0	6,6	42,5	119
3	20	77,5	14	0,0	0,6	0,0	7,0	42,7	302
4	20	75	14	0,0	1,2	0,0	37,4	15,3	503
5	20	75	9	6,8	5,8	0,0	20,2	22,2	607
6	20	62,5	13	6,1	3,4	0,9	39,2	15,5	475
7	20	67,5	9	2,6	4,0	0,0	40,9	20,4	185
8	20	62,5	10,5	0,0	2,8	0,0	43,4	19,4	184
9	20	77,5	12	0,8	5,6	0,0	28,0	25,0	347
10	20	62,5	11	2,5	2,1	0,7	48,7	18,0	119

Differenz zu 100 = Stickstoff.

Man kann hier wie bei den Versuchen mit Katalysator 2 erkennen, daß bei Verwendung von Eisenkatalysatoren der Reaktionsverlauf in bezug auf die gebildeten Ölmengen ungünstiger ist. Das Restgas bestand hauptsächlich aus Wasserstoff und Methan. Das Kohlenoxyd war vollkommen umgesetzt. Wiewohl dieser Katalysator auf andere Weise hergestellt war als der Katalysator 2, ergab er grundsätzlich ähnliche Ergebnisse wie dieser.

Katalysator 6.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit einem eisen- und kobalthaltigen Katalysator ausgeführt, der genau wie die Kontakte 4 und 5 hergestellt war.

Tabelle 6. Katalysator 6.
(Eisen-Kobalt-Kupfer-Manganoxyd.)

Ver- such Nr.	Gas- menge in l	Kon- trak- tion %	Um- pump- zeit in h	Restgaszusammensetzung in Vol. %				Ölaus- beute in mg	Tempe- ratur
				CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂		
1	20	75	15	0,0	0,0	39,0	0,0	19,0	224
2	20	70	9	1,4	0,0	29,0	0,0	30,6	180
3	20	65	14,5	0,0	0,0	40,8	1,2	22,1	197
4	20	80	12,5	0,6	0,0	10,5	0,0	37,4	148
5	20	57,5	11,5	0,6	1,2	37,2	5,5	22,1	77

Differenz zu 100 = Stickstoff.

⁵⁾ David F. Smith, Charles O. Hawk, D. H. Reynolds, Ind. Engin. Chem. 20, 1341 [1928].

Man kann auch hier, wie bei Katalysator 3, die Feststellung machen, daß bei gleichzeitiger Gegenwart der Metalle Eisen und Kobalt im Katalysatorenengemisch die Ölausbeuten ungünstiger sind als bei getrennter Verwendung von Eisen und Kobalt. Außerdem wird ersichtlich, daß hauptsächlich der Wasserstoff umgesetzt wird. Es liegt demnach ein Reaktionsverlauf vor, wie er bei Katalysatoren beobachtet wurde, die nur Kobalt enthalten.

IV. Die Beziehungen zwischen Gasreaktion und Ölausbeuten.

Im allgemeinen ist die Kontraktion als Maß für die Ölausbeuten anzusehen. Es können jedoch auch Fälle eintreten, wo trotz großer Kontraktion des Gases nur eine geringe Ölmenge erhalten wird. Die Bildung von Wasser bzw. Kohlendioxyd spielt beim Reaktionsablauf eine große Rolle. Ihr Entstehen hängt von dem Aktivitätszustand des Katalysators ab, der sich dauernd durch gewisse Vorgänge, wie z. B. Belegung der Kontaktfläche durch feste Stoffe ändert.

Werden die Reaktionsprodukte Wasserdampf, Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe nicht aus dem Restgas abgeschieden, so stellt sich bei wiederholtem Überleiten ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff einerseits und den Reak-

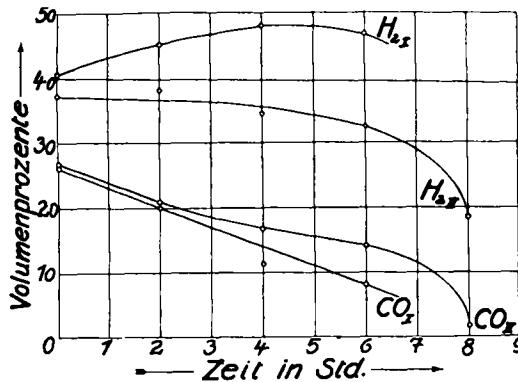


Abb. 2.

tionsprodukten andererseits ein. Wird durch Abscheidung von Kohlendioxyd, Wasser und Kohlenwasserstoffen in Adsorptionsröhren mit Natronkalk, Chlorcalcium bzw. A-Kohle dieses Gleichgewicht dauernd gestört, so schreitet die Reaktion fort zugunsten der Bildung der Reaktionsprodukte.

Aus Abb. 2 kann entnommen werden, daß allen Versuchen ein starker Abfall des Kohlenoxydgehaltes gemeinschaftlich ist. Versuch 1 ist mit einem Eisenkontakt durchgeführt. Der Wasserstoffgehalt steigt zunächst, da mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff umgesetzt wird und sich infolgedessen der Wasserstoff anreichert. Versuch 2 zeigt im Gegensatz dazu eine fast gleichmäßige Abnahme von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Bei Anwendung des Katalysators 7 (Kobalt-Kupfer-Zinkoxyd) wurde ein Gasvolumen von 15 l bei 285° viele Stunden durch Umpumpen über den Kontakt geleitet. Die Gasproben wurden entnommen, nachdem das den Kontakt verlassende Gas durch aktive Kohle gegangen war.

Den Reaktionsverlauf zeigt Abb. 3. Es ist festzustellen, daß der Kontakt anfänglich an Aktivität gewinnt, schließlich ein Optimum der Wirksamkeit erreicht, das wieder abnimmt. Dieser Punkt der stärksten Wirksamkeit ist nach ungefähr 68 h erreicht.

V. Materialbilanzen.

Die Materialbilanzen wurden aufgestellt, um Aufschluß darüber zu erhalten, in welcher Weise sich die einzelnen im Wassergas vorhandenen Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch die Umsetzungsreaktion verteilen. Die

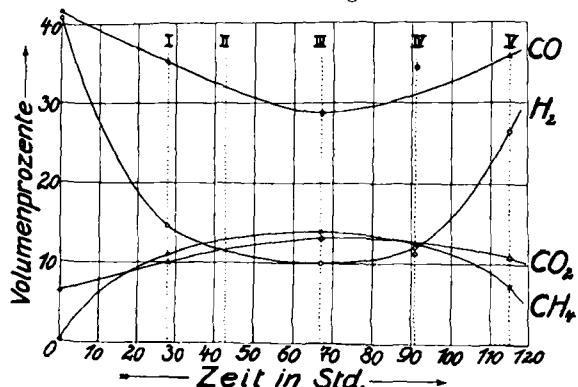


Abb. 3

Versuche wurden für einen eisen- (5) und einen kobalthaltigen (4) Katalysator ausgeführt.

Die Apparatur wurde zweckentsprechend umgeändert. Das Eintrittsgas war vorher mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem das Reaktionsgemisch den Kontakttraum verlassen hatte, wurden hinter dem Kontaktrohr zuerst der Wasserdampf mittels Chlorcalcium, die entstandenen Kohlenwasserstoffe mit aktiver Kohle und zuletzt das Kohlendioxyd mit Natronkalk herausgenommen. Die nicht umgesetzten Reaktionsteilnehmer wurden zwecks weiterer Ausnutzung in dem Gasometer gesammelt. Alle Gase (Wassergas, Methan und Restgas) sind bei der Berechnung auf Normalbedingungen reduziert.

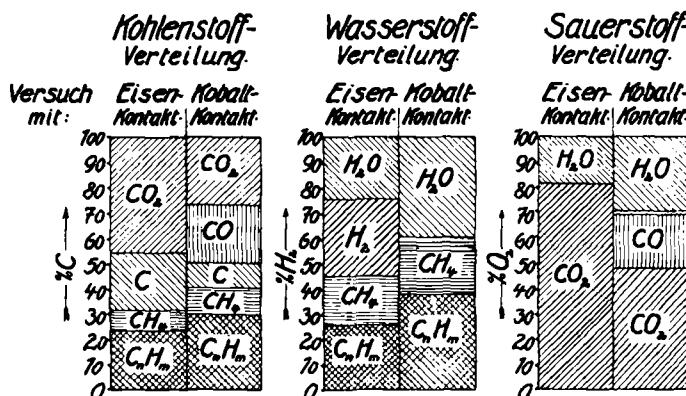


Abb. 4. Materialbilanz.

Verteilung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auf nicht ungesetzte Reaktionsteilnehmer und auf die Reaktionsprodukte.

Die Materialbilanzen (Abb. 4) geben die prozentuale Verteilung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auf die Entstehungsprodukte: Kohlendioxyd, Wasser, Methan und Kohlenwasserstoffe, sowie auf die nicht umgesetzten

Reaktionsteilnehmer Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd wieder. Von 100 Teilen C bzw. H₂ und O₂ sind die angegebenen Anteile in Reaktion getreten, der Rest ist unverbraucht zurückgewonnen worden.

Die Abbildung zeigt wiederum, daß durch Eisenkatalysatoren ein anderer Reaktionsverlauf als durch Kobaltkatalysatoren hervorgerufen wird. Zunächst erkennt man, daß bei Anwendung von Eisen als Katalysator ein Restgas übrigbleibt, das sich aus Wasserstoff und Methan zusammensetzt, während bei Verwendung von Kobalt das Restgas Kohlenoxyd und Methan enthält. Ferner wird ersichtlich, wie sich der Sauerstoff des Kohlenoxyds auf das entstandene Kohlendioxyd und Wasser verteilt.

Bei dem Versuch mit Eisenkontakt verhält sich die Menge Sauerstoff, die an Wasserstoff gebunden ist, zu der an Kohlenstoff zu CO_2 gebundenen wie 1 : 4,5. Dagegen ist bei dem Kobaltkontakt dieses Verhältnis 1 : 1,5. Die erheblichen Mengen von festem, auf dem Kontakt abgeschiedenem Kohlenstoff zeigen, daß Eisen eine wesentlich stärkere Kohlenstoffabscheidung als Kobalt bedingt. Zu berücksichtigen ist bei dem mit dem Eisenkatalysator ausgeführten Versuch, daß sich auf dem Chlorcalcium, das zur Abscheidung des Wassers diente, geringe Mengen von höhersiedenden Paraffinen festsetzen, die als Wasser mitgewogen wurden. Dadurch fiel der Sauerstoffwert, der sich aus dem entstandenen Wasser errechnete, zu hoch aus. Der geringe Beitrag an Sauerstoff, der für die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen hätte veranschlagt werden müssen, kommt in der Bilanz nicht zum Ausdruck.

Bei dem besten Versuch mit dem Eisenkatalysator wurden 1,254 g Kohlenwasserstoff aus 20 l Gas, das sind 63 g je m³ Wassergas, und bei dem besten Versuch mit dem Kobaltkatalysator 1,842 g aus 20 l, das sind 92 g je m³ Gas erhalten.

VI. Die Charakterisierung der Entstehungsprodukte.

Es wurden Elementaranalysen jener Körper ausgeführt, die aus der Gasphase mittels aktiver Kohle adsorbiert wurden, und derjenigen, die sich durch Kühlung abschieden. Die Analysen geben die mittlere Zusammensetzung an und sind nach der Halbmikromethode von E. Berl, A. Schmidt und K. Winnacker⁸⁾ ausgeführt worden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei den leichflüchtigen Produkten der Wasserstoffgehalt zwischen 12,4% und 13,6% schwankt und der Kohlenstoffgehalt zwischen 81,3 und 83,6% liegt, während bei den höher-

⁸⁾ E. Berl, A. Schmidt u. K. Winnacker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 83 [1928].

Tabelle 7.

Aus aktiver Kohle abgeblasene Produkte					Dickflüssige Produkte				Feste Produkte			
Katalysator	Aussehen des Körpers	% H	% C	% O	Aussehen des Körpers	% H	% C	% O	Aussehen des Körpers	% H	% C	% O
(1) Fe, Cu, ZnO K ₂ CO ₃	mehr	12,57	81,34	6,09	dunkelbraun und dunkelgrün fluoreszierend	13,18	86,79	0,03	graugrün	13,77	85,00	1,23
(2) Fe, Cu, ZnO K ₂ CO ₃	oder weniger	12,36	82,70	4,94	dunkelgrün	13,40	83,78	2,82	dunkelbraun	13,20	84,91	1,89
(3) Fe, Co, Cu, ZnO K ₂ CO ₃		12,87	83,12	4,01	dunkelbraun	13,89	84,79	1,32	—	—	—	—
(4) Co, Cu, MnO		82,99	4,38		hellbraungelb	13,75	86,21	0,04	—	—	—	—
		13,56	83,57	2,87	farblos	13,47	84,00	2,53	—	—	—	—

siedenden Körpern die Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte höher liegen. Es wurden Werte zwischen 10,7 und 13,9% Wasserstoff und 83,8 und 89,3% Kohlenstoff gefunden. Man erkennt aus dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der höhersiedenden Körper, daß bei diesem Prozeß nicht nur rein aliphatische Paraffine entstehen, sondern auch Körper von cyclischem Charakter mit höherem Kohlenstoff- und niedrigerem Wasserstoffgehalt auftreten. Ferner zeigen die Analysen, daß die Reaktionsprodukte Sauerstoff (bis zu 6,1%) enthalten, und zwar die leichtsiedenden mehr, die höhersiedenden weniger. Daneben treten auch sauerstofffreie Körper auf. Mit Bestimmtheit kann gesagt werden, daß die Sauerstoffverbindungen als Aldehyde⁷⁾ und Carbonsäuren auftreten, die einwandfrei in den wässrigen Auszügen der Leichtöle nachgewiesen werden konnten.

Um noch einen genaueren Einblick in die Beschaffenheit der Körper zu erhalten, wurden mit dem Eisenkatalysator (2) und dem Kobaltkatalysator (4) größere Mengen der Öle hergestellt. Durch Fraktionie-

tivität gegenüber dem Eisenkatalysator auszeichnet, was von Einfluß auf die Entstehungsprodukte ist. Bei aktiveren Kontakten ist die hydrierende Wirkung bedeutend größer (siehe Jodzahl) als bei weniger aktiven. Ferner kann erkannt werden, daß bei ersten die Bildung von Sauerstoffverbindungen stärker unterdrückt wird. Mit dem alkalisierten Eisenkontakt wurden größere Mengen von festem Paraffin erhalten, dessen Molekulargewicht auf einen Kohlenwasserstoff mit 19 Kohlenstoffatomen schließen läßt.

VII. Zusammenfassung.

1. Bei dem Wassergasumsatz nach Franz Fischer und Tropsch ruft ein Eisenkatalysator einen anderen Reaktionsverlauf als ein Kobaltkatalysator hervor. Ersterer setzt das Kohlenoxyd, letzterer den Wasserstoff vollkommen um.

2. Es hat sich für die Herstellung der Katalysatoren vorteilhaft erwiesen, von den Nitraten der vorgenannten Metalle auszugehen und sie in den oxydischen bzw. me-

Tabelle 8. Eisenkatalysator (2). Temperatur: 290°.

Siedegrenze	Fraktion	Aussehen	Gewicht in g	Gesamtprozent	Elementaranalyse			Spez. Gewicht 20°	Jodzahl	Molekulargewicht
					% H	% C	% O ₂			
Ausgangsmenge										
41—58°	braungelb	farblos	8,1912	100,0	12,87	83,12	4,01	0,7575	94	—
58—80		"	0,2024	2,47	12,10	81,80	6,10	—	—	—
80—102		"	0,3920	4,79	12,30	82,00	5,70	—	—	—
102—118	gelblich		0,6126	7,48	12,70	82,50	4,80	—	117	101
118—156	hellgelb		1,0794	13,10	12,50	82,70	4,80	0,7392	91	111
156—195	gelb		2,1511	26,26	12,58	82,90	4,52	0,7678	81	138
Rest	rotbraun		0,9612	11,73	12,87	83,00	4,13	0,7977	67	168
Verlust	—		1,9434	23,72	13,19	84,56	2,25	0,8346	40	183
Flüssiger Kohlenwasserstoff aus der Vorlage	0,8491	10,45	—	—	—	—	—	222
Fester Kohlenwasserstoff			13,89	84,79	1,32	—	—	263

Kobaltkatalysator (4). Temperatur: 260°.

Ausgangsmenge		hellgelb	farblos	7,0394	100,0	13,47	84,00	2,53	0,7251	59	—
33—40°		"		0,2028	2,89	13,16	83,11	3,73	—	—	—
40—80		"		1,8734	26,60	13,67	83,57	2,76	0,6972	93	96
80—125		gelblich		0,9575	13,60	13,80	83,79	2,41	0,7296	72	112
125—155		braungelb		2,0814	29,53	14,05	84,20	1,75	0,7542	48	138
Rest				1,3506	19,20	14,30	84,40	1,30	0,7941	11	165
Verlust	—			0,5737	8,18	—	—	—	—	—	—

ren wurden die Körpermischungen in einzelne Fraktionen abgeteilt, die dann durch Elementaranalysen, Bestimmung von spezifischem Gewicht, Jodzahl⁸⁾ und Molekulargewicht näher gekennzeichnet wurden. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 8 zu ersehen.

Die Siedeanalysen zeigen, daß mit dem Eisenkatalysator höhersiedende Kohlenwasserstoffe als mit dem Kobaltkatalysator erhalten werden. Es entstehen um so mehr höhersiedende Körper, je höher die Versuchstemperatur ist⁹⁾. Die Elementaranalysen zeigen, daß es sich bei den Leichtölen um rein aliphatische Körper handelt, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit der Siedetemperatur ansteigt. Dementsprechend verringert sich der Gehalt an Sauerstoff. Aus den Jodzahlen wird ersichtlich, daß mit steigendem Molekulargewicht der Grad der Sättigung zunimmt^{10), 11)}. Es wurde früher gezeigt, daß der Kobaltkatalysator sich durch größere Ak-

tivität gegenüber dem Eisenkatalysator auszeichnet, was von Einfluß auf die Entstehungsprodukte ist. Bei aktiveren Kontakten ist die hydrierende Wirkung bedeutend größer (siehe Jodzahl) als bei weniger aktiven. Ferner kann erkannt werden, daß bei ersten die Bildung von Sauerstoffverbindungen stärker unterdrückt wird. Mit dem alkalisierten Eisenkontakt wurden größere Mengen von festem Paraffin erhalten, dessen Molekulargewicht auf einen Kohlenwasserstoff mit 19 Kohlenstoffatomen schließen läßt.

3. Wichtig für die Herstellung eines hochaktiven Katalysators ist die Art der Reduktion. Sie muß langsam mit verdünntem Wasserstoff (Wassergas) bei tunlichst niederer Temperatur vorgenommen werden. Am besten wird die Arbeitstemperatur bei der Reduktion nicht überschritten.

4. Die gleichen Vorsichtsmaßnahmen gelten für die Regenerierung des Kontaktes. Bei Kobalt hat das Erhitzen des Kontaktes nach dem Versuch auf etwa 330° im Wasserstoffstrom gute Erfolge gezeigt. Bei der Regenerierung des Eisenkontaktees wirkt reiner Wasserstoff ungünstig. Man wendet bei Eisenkontakten besser die Luftregenerierung bei etwa 400° an, und reduziert hierauf mit Wassergas bei der Arbeitstemperatur. Bei schonender Behandlung ermöglicht der Katalysator ein wochen- und monatelanges gutes Arbeiten, ohne an Wirksamkeit erheblich einzubüßen.

⁷⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 299 [1926].

⁸⁾ B. M. Margosches, W. Himer u. L. Friedmann, Ztschr. angew. Chem. 37, 334 [1924].

⁹⁾ Vgl. Smith, Hawk u. Reynold, Ind. Engin. Chem. 20, 1341 [1928].

¹⁰⁾ Vgl. Fischer u. Tropsch, Brennstoff-Chem. 9, 21 [1928].

5. Durch die Wahl der Temperatur und geeigneter Katalysatoren hat man es in der Hand, bei höherer Temperatur vorwiegend hochsiedende Schmieröle und feste Paraffine herzustellen, bei niederen Temperaturen Kohlenwasserstoffe von Benzin- und Petroleumcharakter.

6. Die flüssigen und festen Entstehungsprodukte weisen Ketten mit 5 bis 20 Kohlenwasserstoffen auf. Sie sind gesättigter und ungesättigter Natur. Der Grad der Sättigung nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Der höhere Kohlenstoff- und niedrigere Wasserstoff-

gehalt bei einigen der erhaltenen Körper deutet auf Paraffine mit cyclischem Charakter hin.

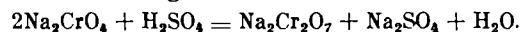
7. In untergeordnetem Maße entstehen außerdem Sauerstoffverbindungen in Form von Aldehyden und Carbonsäuren. Je größer die hydrierende Aktivität des Katalysators ist, um so weniger Sauerstoffverbindungen und ungesättigte Körper entstehen. Die Sauerstoffverbindungen treten hauptsächlich in den wässerigen Auszügen der Öle auf und nehmen mit steigendem Molekulargewicht der Kondensationsprodukte ab. [A. 31.]

Die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Natriummonochromat zur Überführung desselben in Bichromat.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. C. EXSSNER,
Institut für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Breslau.

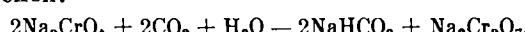
(Eingeg. 18. Februar 1930.)

Die Umwandlung von Monochromat in Bichromat erfolgt technisch bisher ausschließlich mit Schwefelsäure. Dabei fällt als ziemlich wertloses Nebenprodukt ein stets chromhaltiges Natriumsulfat ab.



In der Patentliteratur finden sich nun seit längerer Zeit schon Vorschläge, an Stelle von Schwefelsäure Kohlensäure unter Druck zu verwenden.

Die Umsetzung müßte dann in folgender Weise vor sich gehen:



Der Vorteil gegenüber dem Schwefelsäureverfahren würde darin bestehen, daß man statt der teuren Schwefelsäure billige Kohlensäure (Kalkofengase) verwenden könnte, und daß man statt ziemlich wertlosem Natriumsulfat Natriumbicarbonat erhielte, welches als Soda wieder in den Prozeß zurückgehen könnte.

Den ersten Vorschlag zur Umwandlung von Mono- in Bichromat mit Kohlensäure unter Druck hat 1882 Pontius (D. R. P. 21 589) gemacht. Später haben noch die Soc. Ind. de Produits Chim. (D. R. P. 355 851, 1918 und D. R. P. 360 202, 1919) und die Chem. Fabrik Griesheim (D. R. P. 367 768, 1920 und D. R. P. 379 410, 1921) Patente auf diese Arbeitsweise genommen. Aus diesen Patenten sind aber genaue Angaben über die Größe der Umsetzung unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht zu entnehmen. Was an Versuchen in dieser Richtung bis jetzt bekannt ist, geht alles in der Hauptsache auf Juschkewitsch und seine Mitarbeiter zurück: 1926 haben Juschkewitsch und Lewin¹⁾ angegeben, daß in einer gesättigten Natriummonochromatlösung (16,98% Cr in 100 g Lösung) bei 23° mit einem Kohlensäuredruck von 4 at in 5 h 66% des Chroms in die Bichromatlösung übergeführt werden können, mit 8 at in einer etwas verdünnten Lösung (14,3% Cr) in 2 h 65%. Dann haben Juschkewitsch, Karshian und Schokin²⁾ die Kohlensäuredrucke über einer Lösung von Na_2CrO_7 , die mit festem NaHCO_3 versetzt war, bestimmt. Sie haben weiter die Löslichkeiten von Na_2CrO_4 in Wasser festgestellt, ebenso die Löslichkeiten der beiden Chromate zusammen^{3), 4)}. Dabei wurde in diesen Arbeiten über die Einwirkung

von Kohlensäure noch angegeben, daß mit Kalkofengasen von etwa 35% CO_2 bei 5 at Druck bei Zimmertemperatur in einer Monochromatlösung, welche 15 g Cr in 100 g Lösung enthielt, 65–75% Chromat in Bichromat übergeführt werden können. Mit diesen Arbeiten von Juschkewitsch und Mitarbeitern beschäftigt sich noch eine Polemik von Goldstein^{5), 6)}. Da aus diesen Mitteilungen, soweit uns ihr Inhalt zugänglich war, ein einwandfreies Bild von den Grenzen der Einwirkung der Kohlensäure auf Monochromatlösungen nicht zu erhalten war, so haben wir eine Reihe systematischer Versuche angestellt, um unter verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der Konzentration die Gleichgewichtsverhältnisse bzw. die Größe der möglichen Umsetzung zu ermitteln. Hieraus müssen sich dann auch Folgerungen für die Verwendbarkeit dieses Verfahrens für technische Zwecke ergeben.

Die Versuchsausrüstung.

Die Durchführung von Versuchen, welche die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Natriummonochromat und die Feststellung der entstandenen Bichromatmenge ermöglichen sollte, verlangt ein Gefäß, in welchem die Kohlensäure unter Druck auf die erstgenannte Lösung einwirken konnte und welches nachher gestattete, das gebildete Bicarbonat unter Druck abzufiltrieren, damit sich das erreichte Gleichgewicht beim Entspannen nicht wieder nach rückwärts verschieben konnte. Dieser Zweck wurde erreicht durch ein besonders konstruiertes, nachstehend beschriebenes, dreiteiliges Glasgefäß; es war eingebaut in eine Hugershoff-sche calorimetrische Verbrennungsbombe, in welche die Kohlensäure eingepreßt wurde.

Dieses Gefäß aus Spezialglas bestand, wie beistehende Skizze zeigt, aus einem zylindrischen, unten abgerundeten Unterteil A von etwa 50 cm³ Inhalt; es hatte in halber Höhe einen seitlichen, nach oben gebogenen Rohransatz von 50 mm Länge und 6 mm Durchmesser. Das Gefäß trug am oberen Rande innen und außen Schliffe. Auf den äußeren Schliff paßte eine gläserne Kappe B von etwa 25 cm³ Fassung, welche

¹⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 329 [1926]. Chem. Ztbl. 1926, I, 3390.

²⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 951 [1926]. Chem. Ztbl. 1927, I, 167.

³⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 3, 1119 [1926]. Chem. Ztbl. 1927, I, 2467.

⁴⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 4, 204 [1927]. Chem. Ztbl. 1928, I, 562.

⁵⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 564 [1926]. Chem. Ztbl. 1926, II, 369.

⁶⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 4, 495 [1927]. Chem. Ztbl. 1927, II, 2167.

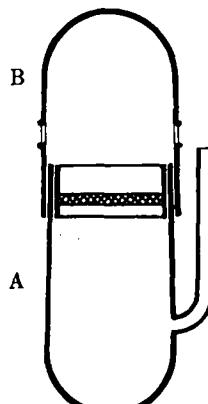


Abb. 1.