

**49 Franz Fischer und Karl Meyer:**  
**Über die Eignung von Legierungs-Skeletten als Katalysatoren für**  
**die Benzin-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 12. Januar 1934.)

I. Einleitung.

Die Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck nach dem Verfahren von Franz Fischer und Tropsch<sup>1)</sup> hat in den letzten Jahren eine Weiterentwicklung erfahren, die es ermöglicht, eine großtechnische Durchführung der Benzin-Synthese ernsthaft ins Auge zu fassen. Es gelingt heute, mit Hilfe von hochaktiven Kobalt- oder Nickel-Katalysatoren, die schon bei Temperaturen unterhalb 200° ihre höchste Leistungsfähigkeit erreichen, bei einmaligem Überleiten eines Mischgases, welches 1 Tl. Kohlenoxyd und 2 Tle. Wasserstoff enthält, fast das gesamte Kohlenoxyd umzusetzen, und zwar bis zu 70% zu höheren flüssigen Kohlenwasserstoffen. Da Kobalt und Nickel nach der Gleichung  $(\text{CO})_x + (2\text{H}_2)_x = (\text{CH}_2)_x + (\text{H}_2\text{O})_x$  den Sauerstoff des Kohlenoxyds vorwiegend in Wasser überführen, so verwendet man zweckmäßig ein Gasgemisch mit 1 Tl. Kohlenoxyd und 2 Tln. Wasserstoff. Mit Eisen als Kontakt wird nach der Gleichung  $(2\text{CO})_x + (\text{H}_2)_x = (\text{CH}_2)_x + (\text{CO}_2)_x$  als Nebenprodukt hauptsächlich Kohlensäure gebildet. Es hat sich aber gezeigt, daß das Eisen trotz Verwendung geeigneter Gasgemische und trotz der Erfahrung, die im Laufe der letzten Jahre in bezug auf die Heranzüchtung von hochaktiven Katalysatoren gesammelt wurden, erst oberhalb 230° eine nennenswerte Aktivität besitzt, so daß man über eine bestimmte Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen einstweilen nicht hinauskommt. Will man durch Temperatur-Erhöhung einen erhöhten Kohlenoxyd-Umsatz erzwingen, so erfolgt dieser Mehrverbrauch an Kohlenoxyd lediglich zugunsten der Methan-Bildung.

Ein für die Benzin-Synthese geeigneter Katalysator muß schon bei sehr niedriger Temperatur ein starkes Hydrierungsvermögen besitzen. Diese Hydrierfähigkeit darf jedoch nicht zu ausgeprägt sein, da sonst an Stelle der  $\text{CH}_2$ -Polymerisation eine vorwiegende Hydrierung des  $\text{CH}_2$ -Radikals zum Methan-Molekül erfolgt. Eine Abbremsung der Hydrierfähigkeit ist durch Zusätze verschiedener Art möglich. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Zusätze keineswegs die Aktivität des Katalysators herabsetzen dürfen, denn eine Verminderung der Wirksamkeit erfordert eine höhere Reaktions-Temperatur und führt dann zu einer vorzugsweisen Methan-Bildung. Deshalb sorgt man für die Schaffung einer großen Kontakt-Oberfläche mit möglichst vielen aktiven Stellen. Dies erreicht man beim Kobalt schon in manchen Fällen durch Abrösten von Kobaltnitrat gemeinsam mit den Nitraten der Aktivatoren<sup>2)</sup>, wie Kupfer, welches die Reduktion des Kobaltoxyds bei niedrigen Temperaturen begünstigt, sowie in erster Linie Mangan, Thorium, Cer und Zirkon. Zur Erzielung einer besonderen Auflockerung dieser Pulver-Kontakte ist es vorteilhaft, die Nitrate in Gegenwart von Kieselgur zu zersetzen. Will man einen Kontakt in stückiger

<sup>1)</sup> F. Fischer u. Tropsch, B. **59**, 831 [1926]; Brennstoff-Chem. **7**, 97 [1926].

<sup>2)</sup> F. Fischer, Brennstoff-Chem. **11**, 491 [1930].

Form gewinnen, so verwendet man z. B. Stuttgarter Masse. Die erhaltenen Oxyd-Mischungen können ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff bei höherer Temperatur sofort mit dem Synthese-Gas in Betrieb genommen werden.

Eine Aktivierung des Nickels mit Kupfer, wie sie bei Eisen und Kobalt mit Erfolg angewandt wurde, ist nicht durchführbar. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, durch thermisches Zersetzen von Nickelnitrat mit oder ohne Aktivatoren brauchbare Kontakte für die Hydrierung des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen zu gewinnen<sup>3)</sup>. Erst beim Übergang zur Fällungs-Methode<sup>4)</sup> an Stelle der bisher angewandten Zersetzung der Nitrats, bei Verwendung von Kieselgur als Trägersubstanz und beim Zusatz von Thorium bzw. Mangan und Aluminium gelang es, hochaktive Nickel-Katalysatoren herzustellen, die bei Temperaturen unterhalb 200° eine noch bessere Leistungsfähigkeit besitzen als die erwähnten Kobalt-Kontakte, die durch Zersetzen der Nitrats gewonnen wurden. Als Fällungsmittel eignet sich am besten Kaliumcarbonat. Mit gefällten Kobalt-Thorium- bzw. Kobalt-Mangan-Kontakten konnten dieselben günstigen Ergebnisse erzielt werden<sup>5)</sup>.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen müssen wir annehmen, daß ein besonders voluminöser Kontakt in feinsten Verteilung, wie er durch Fällen von Nickel oder Kobalt mit Alkalicarbonat in Gegenwart von Kieselgur erhalten wird, die beste Voraussetzung für einen besonders wirksamen Benzin-Katalysator bietet. Diese voluminösen Kontakte haben aber den Nachteil, daß eine verhältnismäßig geringe Menge Nickel bzw. Kobalt einen großen Kontaktraum erfordert. 4 g Nickel bzw. Kobalt beanspruchen ein Volumen von 40–45 ccm. Diesen Nachteil durch einen erhöhten Gas-Durchsatz zu kompensieren, ist nicht möglich, da hierdurch eine starke Verminderung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen verursacht wird. Infolge der schlechten Wärme-Leitfähigkeit der Kieselgur-Kontakte kann die durch einen erhöhten Gas-Durchsatz vermehrte Reaktionswärme nicht schnell genug nach der Außenwand abgeleitet werden, und die auftretenden lokalen Überhitzungen führen dann zu einer bevorzugten Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Eine bessere Ausnutzung des Katalysator-Raumes ist daher nur durchführbar, wenn der gebrauchsfertige Kontakt, bezogen auf eine bestimmte Gewichtsmenge Nickel bzw. Kobalt, ein kleineres Volumen beansprucht. Gleichzeitig müßte dieser Kontakt trotz seines verminderten Volumens etwa die gleiche Aktivität besitzen wie die voluminösen Kieselgur-Kontakte und müßte in der Lage sein, die gleiche Reaktionswärme aus kleineren Kontakt-Räumen schnell genug abzuleiten.

Bei gelegentlichen Versuchen über den Einfluß des Mahlens konnte festgestellt werden, daß nach 12-stdg. Mahlen von kieselgur-haltigen, gefällten Nickel-Mangan-Aluminium-Kontakten das Volumen dieser Kontakte nur noch  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen betrug. Trotzdem blieb die frühere Wirksamkeit bei gleichbleibendem Gas-Durchsatz vollständig erhalten, auch wenn der Kontakt nicht auf die übliche 30 cm, sondern nur auf eine 10 cm Schichtlänge verteilt wird. Auch durch hydraulische Pressung bei Drucken zwischen

<sup>3)</sup> F. Fischer u. K. Meyer, *Brennstoff-Chem.* **12**, 227 [1931].

<sup>4)</sup> s. Fußnote 3.

<sup>5)</sup> F. Fischer u. H. Koch, *Brennstoff-Chem.* **13**, 61 [1932].

200 und 400 kg/qcm wurde die katalytische Wirksamkeit der Fällungs-Kontakte nicht herabgesetzt. Nach der Pressung bei 400 kg/qcm besaß der Kontakt ein scheinbares spez. Gew. von 1.1 und bei Verwendung in erbsengroßen Stücken ein Schüttgewicht von etwa 0.5, während das Schüttgewicht des nicht gepreßten Kontaktes in Pulverform 0.35 beträgt.

Die Möglichkeit einer Verkleinerung der Kontakt-Apparatur bei gleichbleibendem Gas-Durchsatz ist durch diese Versuche bewiesen. Ein Katalysator mit einer besseren Wärme-Leitfähigkeit würde natürlich in dieser Hinsicht von besonderem Vorteil sein.

Wir haben daher einen neuen Weg zur Herstellung von Katalysatoren für die Benzin-Synthese beschritten, der geeignet erscheint, diese Forderung zu erfüllen.

## II. Allgemeines über die Herstellung von Legierungs-Skeletten.

Murray Raney<sup>6)7)</sup>) hat ein Verfahren zur Herstellung eines hochaktiven metallischen Nickel-Katalysators aufgefunden, welcher sich besonders gut für die Fett-Härtung eignet. Die Methode besteht darin, metallisches Nickel mit Aluminium oder Silicium oder mit beiden zu legieren und darauf das Aluminium bzw. das Silicium aus der Legierung herauszulösen, ohne das Nickel anzugreifen. Über eine Verwendungs-Möglichkeit derartiger Skelett-Katalysatoren für die Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methan oder zu flüssigen Kohlenwasserstoffen wird in diesen Patenten nichts gesagt.

Da die metallische Form dieser Art von Kontakten infolge seiner guten Wärme-Leitfähigkeit eine besonders günstige Ableitung der Reaktionswärme verbürgt und der Kontakt ein bedeutend kleineres Volumen als die gefällten Kieselgur-Kontakte besitzt, erschien es uns außerordentlich wichtig, die Brauchbarkeit von Legierungs-Skeletten für die Benzin-Synthese zu untersuchen.

Die Bereitung der Kontakte geschieht z. B. auf folgende Weise: Nickel und Aluminium werden in einem elektrischen Hochfrequenz-Ofen in einem Schamotte-Tiegel verschmolzen. Da sich diese beiden Metalle unter beträchtlicher positiver Wärme-Tönung legieren, so wird zweckmäßig zuerst das Aluminium eingeschmolzen und sodann das Nickel portionsweise eingetragen. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert bzw. auf Erbsengröße zerkleinert und in siedendem Wasser unter Rückfluß erhitzt. Mit Hilfe eines Tropftrichters wird etwas mehr als die für das Herauslösen des Aluminiums theoretisch erforderliche Menge Natriumhydroxyd, in 3 Tln. Wasser gelöst, allmählich, je nach Heftigkeit der Reaktion, zugefügt. Die Aluminat-Bildung erfolgt nach der Gleichung:  $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{ONa}) + 3\text{H}_2$ . Der entwickelte Wasserstoff wird mit einer Gasuhr gemessen und ist ein Maßstab für das Herauslösen des Aluminiums. Je nach Korngröße des Schmelzmaterials dauert das Herauslösen verschieden lange, ist jedoch selbst bei erbsengroßen Stücken meist nach 6 Stdn. beendet. Wird kein Wasserstoff mehr entwickelt, so gießt man die klare Natrium-aluminat-Lösung ab und dekantiert das zurückbleibende Nickel, das meist

<sup>6)</sup> Amerikan. Pat. Nr. 1563587 (September 1924), 1628190 (Mai 1926); Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4116 [1932].      <sup>7)</sup> Canad. Pat. Nr. 266469 (Februar 1926).

<sup>8)</sup> Franz. Pat. Nr. 729357 (Januar 1932).

nur noch wenige Prozente Aluminium enthält, 6-mal mit heißem Wasser. Da der Kontakt stark pyrophor ist, muß während der Auswaschung darauf geachtet werden, daß der Kontakt dauernd in feuchtem Zustande bleibt.

Bei der Herstellung von Metall-Legierungen, bei welchen an Stelle von Aluminium Silicium verwandt wird, bringt man zunächst Nickel bzw. Kobalt zum Schmelzen und trägt sodann das Silicium ein. Das Herauslösen des Siliciums mit Natronlauge aus der Legierung nach der Gleichung:  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$  erfolgt in der Kälte nur äußerst langsam. Man kann daher gleich zu Anfang die gesamte Menge Natronlauge zur zerkleinerten Schmelze hinzufügen. Normalerweise ist das Herauslösen des Siliciums nach etwa 18–20 Stdn. beendet; etwa 5–10 % des Siliciums lassen sich jedoch nicht mehr entfernen. Zur Vermeidung einer Oxydation wird der gebrauchsfertige Katalysator unter Wasser aufbewahrt.

### III. Versuchs-Ergebnisse.

Nickel-Aluminium-Legierungen: Es wurden jeweils 5 g derartigen Nickel- bzw. Kobalt-Kontaktes in ein Kontaktrohr von 14 mm lichter Weite eingefüllt und auf eine Schichtlänge von 30 cm verteilt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Mischgases, welches 23 % Kohlenoxyd und 46 % Wasserstoff enthielt, betrug 4 l/Stde.

Die mit Nickel-Aluminium-Legierungen gemachten Erfahrungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1) Es ist eine möglichst vollständige Entfernung des Aluminiums anzustreben. 2) Eine vorherige Reduktion des Nickel-Skelettes bei 350° ist vorteilhaft. 3) Das nachträgliche Vermischen des betriebsfertigen Kontaktes mit Kieselgur hat keine Steigerung der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Folge. 4) Eine nachträgliche Imprägnierung mit Kaliumcarbonat hat einen schädigenden Einfluß, während durch nachträgliche Imprägnierung mit Thoriumnitrat eine geringe Verbesserung der Wirksamkeit erreicht werden kann. 5) Die beste Wirkung wird mit einer Nickel-Aluminium-Legierung im Gewichtsverhältnis 1:1 erzielt, nämlich 75 ccm flüssige Produkte je Kubikmeter Mischgas. Mit zunehmendem Aluminium-Gehalt in der Legierung wird die Aktivität schlechter. Je mehr sich die Zusammensetzung der Legierung dem Atom-Verhältnis nähert, desto unvollständiger läßt sich das Aluminium aus der Schmelze herauslösen und desto geringer ist die katalytische Wirksamkeit. 6) Kupfer-Zusatz (als Metall gemeinsam mit Ni und Al verschmolzen) übt einen nachteiligen Einfluß aus. 7) In gleicher Weise zugesetztes Mangan bewirkt keine Steigerung der Wirksamkeit. 8) Die Verwendung von Kalilauge an Stelle von Natronlauge zum Herauslösen des Aluminiums bietet keine Vorteile.

Nickel-Silicium-Legierungen: Um irgendeine Beeinflussung durch Verunreinigungen zu vermeiden, wurden die Legierungen mit reinem Silicium, das insbesondere nur Spuren Eisen enthielt, hergestellt. Die Maximalausbeute mit einer Nickel-Silicium-Legierung im Gewichtsverhältnis 1:1 betrug 54 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je Kubikmeter Mischgas. Durch nachträgliche Imprägnierung mit Thoriumnitrat konnte die Ausbeute auf 68 ccm erhöht werden. Im allgemeinen gelten die bei Nickel-Aluminium-Legierungen aufgefundenen Beziehungen auch für Nickel-Silicium-Schmelzen. Eine vorherige Reduktion bei 350° ist jedoch nicht erforderlich.

**Kobalt-Aluminium-Legierungen:** Die besonders gute Eignung des Kobalts für die Hydrierung des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen veranlaßte uns, auch Kobalt-Legierungen hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeit zu untersuchen. Die Ergebnisse mit Kobalt-Aluminium-Legierungen waren jedoch recht ungünstig. Bestenfalls wurden je Kubikmeter Mischgas 43 ccm flüssige Produkte gebildet. Als Erklärung für die geringe Aktivität der Kobalt-Aluminium-Legierungen im Vergleich zu Nickel-Aluminium-Legierungen kann man sagen, daß das nach der Behandlung mit Natronlauge in der Schmelze zurückbleibende Aluminium scheinbar für die geringe Aktivität verantwortlich ist. Auch die durch Fällung mit Alkalicarbonat hergestellten Kobalt-Mangan-Kontakte erleiden schon durch 5 % Aluminium eine fast vollständige Inaktivierung<sup>9)</sup>, im Gegensatz zu gefällten Nickel-Mangan-Kontakten, die durch Zusatz von Aluminium eine Steigerung der Wirksamkeit erfahren<sup>10)</sup>. Ein Zusatz von 10 % Kupfer (als Metall mit eingeschmolzen) bewirkt eine vollständige Vernichtung der Wirksamkeit.

**Kobalt-Silicium-Legierungen:** Bei Verwendung von Silicium an Stelle von Aluminium zeigt sich die Überlegenheit des Kobalts im Vergleich zum Nickel. Mit einer gepulverten Kobalt-Silicium-Legierung im Gewichts-Verhältnis 1:1 konnten 90 ccm flüssige Produkte erhalten werden. Allerdings wurden solche Ausbeuten nicht immer erreicht, besonders wenn der Kontakt in stückiger Form verwandt wurde.

**Nickel-Kobalt-Silicium-Legierungen:** Eine recht beträchtliche Verbesserung der Legierungs-Skelette wurde bei gleichzeitiger Anwendung von Nickel, Kobalt und Silicium erzielt. Ein besonderer Vorteil dieser Mischkatalysatoren ist der, daß eine Reproduktion der katalytischen Wirksamkeit nahezu gewährleistet ist. Auch die auf Erbsengröße gebrachte Legierung besitzt nach dem Herauslösen des Siliciums die gleiche Aktivität wie die in Pulverform angewandten Kontakte; in manchen Fällen waren die gekörnten Proben sogar den Pulver-Kontakten überlegen. Nach dem Herauslösen des Siliciums bleibt die stückige Form der Legierung fast vollständig erhalten, was bei den aluminium-haltigen Legierungen meistens nicht der Fall ist. Mit einer Nickel-Kobalt-Silicium-Legierung im Gewichts-Verhältnis 1:1:2 wurden bei einmaligem Überleiten des Mischgases annähernd 100 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Mischgas gebildet. Eine vorherige Reduktion des Kontaktes mit Wasserstoff bei höherer Temperatur ist nicht erforderlich.

Da das scheinbare spezif. Gew. des betriebsfertigen Kontaktes etwa 4.5 beträgt, so nehmen 5 g Nickel + Kobalt in Stückchenform bei vollständiger Ausnutzung des 14 mm weiten Kontaktrohres nur eine Schichtlänge von 3–4 cm ein. Die Klärung der Frage, wie sich die Wirksamkeit dieser Legierungs-Skelette ändert, wenn das Kontakt-Material bei gleichbleibender Rohrweite auf eine kürzere Schichtlänge als die bisher übliche 30 cm Schicht verteilt wird, war mit Rücksicht auf eine evtl. mögliche Verkleinerung der Kontakt-Apparatur bei gleichbleibendem Gas-Durchsatz von erheblicher Wichtigkeit. Die Tafel 1 gibt über Versuche mit einer 4, 8, 16 und 32 cm Schichtlänge und einer Strömungs-Geschwindigkeit von 4 l/Stde. Auskunft.

<sup>9)</sup> F. Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 66 [1932].

<sup>10)</sup> F. Fischer u. K. Meyer, Brennstoff-Chem. **12**, 232 [1931].

Tafel 1.

Einfluß der Schichtlänge.

Kontaktmenge: Immer 5 g Ni + Co; Strömungs-Geschwindigkeit: 4 l/Stdn.

Vers. Nr.	Rohr- weite in mm	Schicht- länge in cm	Temp. ° C	% Kontr.	ccm flüss. Prod./cbm Mischgas			Ver- schlechter. d. Ausbeute in %
					Benzin	Öl	Benzin+Öl	
1	14	4	180	44	42	10	52	45
2	54	8	180	49	54	20	74	21
3	14	16	180	51	59	26	85	9.5
4	14	32	180	52	56	38	94	—
5	6	32	188	52	60	26	86	8.5

Bei nur geringen Unterschieden in der Kontraktion, also bei annähernd gleichem Kohlenoxyd-Verbrauch, beträgt die Verschlechterung der Ausbeute mit einer 4 cm Schicht 45 %, mit einer 8 cm Schicht 21 % und mit einer 16 cm Schicht 9.5 %. Abgesehen vom Versuch mit einer 4 cm Schicht, ist jedoch der Anteil an Benzin-Kohlenwasserstoffen nahezu konstant geblieben; nur die Bildung der höhersiedenden Produkte wird durch Verkürzung der Kontaktschicht bedeutend geschwächt zugunsten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Beim Versuch 5 wurde eine Kontaktschicht von 32 cm beibehalten, die lichte Weite des Kontaktrohres betrug jedoch nur 6 mm, was einer Verkleinerung des Kontaktraumes auf etwa  $\frac{1}{3}$  entspricht. Bei diesem Versuch macht die Verminderung der Ausbeute nur 8.5 % aus. Die Möglichkeit einer Verkleinerung der Kontakt-Apparatur bei gleichbleibendem Gas-Durchsatz ist damit für den Laboratoriums-Maßstab bewiesen.

Da die zu den bisherigen Versuchen verwandten reinen Ausgangsmaterialien natürlich für den Großbetrieb nicht in Frage kommen, wurde auch die Eignung von technischen Produkten untersucht. Da das zur Verfügung stehende technische Silicium 1.5 % Eisen enthält, das nach dem Herauslösen des Siliciums in fein verteilter Form im Katalysator zurückbleibt, wurde zunächst der Einfluß des Eisen-Zusatzes auf reines Ausgangsmaterial festgestellt. Aus der Tafel 2 geht hervor, daß schon ein Zusatz von 2 % Eisen die Aktivität ungünstig beeinflusst. Bei 8 % Eisen-Gehalt wird nur noch  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Ausbeute erhalten, während bei 16 % Eisen-Zusatz der Katalysator fast inaktiv ist.

Tafel 2.

Einfluß des Eisen-Zusatzes bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien.

Vers. Nr.	% Eisen, bezog. auf Ni + Co	Temp. °	% Kontr.	ccm flüss. Prod./cbm Mischgas		
				Benzin	Öl	Benzin + Öl
1	0	198	55	56	40	96
2	2	195	52	50	32	82
3	4	195	37	39	24	63
4	8	195	19	20	11	31
5	16	195	7	6	2	8

Das technische Kobalt enthält 1.2—1.7 % und das technische Nickel 0.25 % Eisen. Man muß also nach dem Herauslösen des technischen Siliciums mit einem Eisen-Gehalt von etwa 2.5 % im Kontakt rechnen. In der Tat erleidet der aus technischem Material hergestellte Ni-Co-Si-Kontakt eine dem Eisen-Gehalt entsprechende Abschwächung seiner Wirksamkeit. Es werden nur noch 76 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Mischgas gebildet.

Auch bei der Verarbeitung größerer Metallmengen gelingt die Herstellung brauchbarer Katalysatoren. So zeigte eine Durchschnittsprobe von 30 kg einer Ni-Co-Si-Legierung, die von den Edelstahl-Werken, Bochum, in 6 Chargen zu je 5 kg dankenswerterweise für uns hergestellt wurde, die gleiche Wirksamkeit wie die im Laboratoriums-Maßstab hergestellte Legierung.

Über die weiteren Versuchs-Ergebnisse mit Ni-Co-Si-Legierungen sei kurz Folgendes mitgeteilt: Die Auswaschung der Legierungs-Skelette nach dem Herauslösen des Siliciums mit heißem Wasser ist nicht erforderlich; 6-maliges Dekantieren mit kaltem Wasser erfüllt denselben Zweck. Auch ist es nicht nötig, destilliertes Wasser zu verwenden; man kann gewöhnliches Leitungs-Wasser mit fast gleichem Erfolg benutzen. Es ist zweckmäßig, das Silicium möglichst weitgehend aus der Legierung herauszulösen. Wird beispielsweise nur die Hälfte des Siliciums herausgelöst, so erhält man Katalysatoren mit geringerer Aktivität. In Analogie mit diesem Befund zeigen Legierungen, die weniger Silicium als Nickel + Kobalt enthalten, eine schlechtere katalytische Wirksamkeit. Die Verwendung eines Überschusses von Silicium, z. B. 1 Ni—1 Co—2.5 Si, hat zwar keine Verschlechterung der Wirksamkeit zur Folge; die stückige Form des Kontaktes geht jedoch nach dem Herauslösen des Siliciums größtenteils verloren. Die nachträgliche Imprägnierung des gebrauchsfertigen Kontaktes mit  $\frac{1}{2}$  % Kaliumcarbonat verursacht eine Verminderung der Wirksamkeit. Mit Rücksicht auf den hohen Kobaltpreis wurden auch kobalt-ärmere Legierungen auf ihre Wirksamkeit geprüft. 2 Ni—1 Co—3 Si zeigt dasselbe Verhalten wie eine Legierung mit gleichen Mengen Nickel und Kobalt; dagegen ist eine weitere Erhöhung des Nickel-Gehaltes unvorteilhaft. Ebenso führt ein Kobalt-Überschuß, z. B. 1 Ni—2 Co—3 Si zu einer Herabsetzung der Leistungsfähigkeit. Durch Zusatz von 10 % Mangan (als Metall mit Ni, Co und Si verschmolzen) konnte die Ausbeute mit technischem Ausgangsmaterial von 80 ccm auf 88 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Mischgas erhöht werden; dagegen findet durch nachträgliche Imprägnierung mit Mangan- bzw. Thoriumnitrat keine Aktivierung statt. 1 % Kupfer (als Metall gemeinsam mit Ni, Co und Si verschmolzen) verschlechtert die Wirksamkeit um etwa 10 %, und 10 % Kupfer verringern sie um etwa 20 %.

Bei Verwendung größerer Kontaktmengen kann man die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen beträchtlich erhöhen, ohne die Raum-Geschwindigkeit herabsetzen zu müssen. So wurden z. B. mit 25 g Ni + Co (reines Ausgangsmaterial), die auf eine Schichtlänge von 30 cm verteilt waren, bei der üblichen Strömungs-Geschwindigkeit von 4 l/Stde. und Verwendung eines Mischgases mit 23 % Kohlenoxyd und 46 % Wasserstoff 130 ccm flüssige Produkte erhalten. Mit einem Mischgas, welches 31.7 % Kohlenoxyd und 65 % Wasserstoff enthielt, betrug die Ausbeute sogar 161 ccm.

Andererseits ist es unter besonderen Versuchs-Bedingungen möglich, mit der doppelten Kontaktmenge (10 g Ni + Co) die Raum-Geschwindigkeit

auf das 4-fache zu erhöhen, ohne daß im Vergleich zum Normalversuch (5 g Ni + Co, 30 cm Schichtlänge, 4 l/Stde. Strömungs-Geschwindigkeit) eine Verminderung der Ausbeuten damit verbunden ist. — Durch Schwefelverbindungen vollständig vergiftete Ni-Co-Si-Kontakte lassen sich durch erneutes Einschmelzen mit Silicium ohne weiteres regenerieren.

Eisen-Aluminium- und Eisen-Silicium-Legierungen: Für die Benzin-Synthese geeignete Eisen-Katalysatoren lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen durch Legieren von Eisen mit Aluminium oder Silicium nicht gewinnen, auch nicht bei Anwesenheit von Kupfer.

#### IV. Besprechung der Versuchs-Ergebnisse.

Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit von gefällten Kontakten und von Legierungs-Skeletten muß bisher im allgemeinen noch zugunsten der Fällungs-Kontakte entschieden werden, da die Ausbeuten mit den letzteren durchschnittlich 10–20 % höher sind. Dafür besitzen die Legierungs-Skelette andere Vorteile. Sie arbeiten bei der Benzin-Synthese ohne Zusätze, während ein brauchbarer Mischkontakt aus einer Vielzahl von Komponenten, z. B. Ni, Mn, Al und  $\text{SiO}_2$  aufgebaut werden muß. Man kann sich deshalb dem Eindruck nicht entziehen, daß bei manchen Mischkontakten durch die Zusätze lediglich günstige räumliche Verhältnisse geschaffen werden. Die Herstellung der Legierungs-Skelette ist denkbar einfach, während die Bereitung der Fällungs-Kontakte recht langwierig ist. Der metallische Charakter der Legierungs-Skelette bzw. ihre bessere Wärme-Leitfähigkeit verspricht eine ideale Ableitung der Reaktionswärme, und das außerordentlich geringe Volumen der Kontakte trägt evtl. dazu bei, im Großbetrieb höhere Raum-Geschwindigkeiten verwenden zu können. Dies konnte für Versuche im Laboratoriums-Maßstab bestätigt werden. Die Regenerierung von vergifteten Kontakten kann in einfacher Weise durch erneutes Einschmelzen mit Silicium erfolgen, während die Aufarbeitung der Fällungs-Kontakte weit umständlicher ist.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus ist es interessant, daß ein Katalysator, welcher nur etwa den zehnten Teil des Volumens der bisher besten Fällungs-Kontakte einnimmt, imstande ist, fast dieselbe Leistung zu vollbringen. Die bisherige Annahme, daß eine weitgehende Auflockerung des Kontaktes in erster Linie besonders gute katalytische Wirkungen gewährleistet, trifft für die Legierungs-Skelette nicht zu. Es müssen noch andere Faktoren vorhanden sein, welche die Leistungsfähigkeit eines Katalysators im günstigen Sinne beeinflussen. Hier erhebt sich vor allem die Frage nach der Wirkungsweise der Aktivatoren bei den Fällungs-Kontakten. Abgesehen von der Notwendigkeit, einen Aktivator zuzusetzen, welcher die Polymerisation der  $\text{CH}_2$ -Radikale erleichtert, ist es Aufgabe der Aktivatoren, schon bei möglichst niedriger Temperatur die Aktivität eines Katalysators zu erhöhen bzw. für das Vorhandensein einer großen Anzahl von aktiven Stellen zu sorgen.

Nach Taylor<sup>11)</sup> besitzen Hydrierungs-Katalysatoren die charakteristische Gitter-Struktur der betreffenden Krystalle. Dies schließt jedoch lokale Unregelmäßigkeiten nicht aus. Die Stellen, an welchen isolierte oder fast isolierte Atome oder Atomgruppen aus der normalen Kontakt-Oberfläche

<sup>11)</sup> Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie, 1932.



herausragen, bilden nach Taylors Ansicht den Sitz der katalytischen Aktivität.

Audibert und Raineau<sup>12)</sup> kommen in neuester Zeit auf Grund ihrer Untersuchungen über den physikalischen Zustand von festen Katalysatoren zu dem Ergebnis, daß ein Körper in festem Zustand nur dann eine katalytische Aktivität besitzt, wenn sein Krystall-Gitter lokale Unregelmäßigkeiten aufweist, die hauptsächlich durch eine Aufweitung des Krystall-Gitters charakterisiert sind, was sich durch die Verminderung des spezif. Gew. kundgibt.

Auch Eckells<sup>13)</sup> Untersuchungen „Über Zusammenhänge zwischen Katalysator-Struktur und chemischer Umsetzung“ haben gezeigt, daß eine Änderung der Gitter-Struktur als eine der Hauptfaktoren für die katalytische Aktivität angesehen werden muß, und daß diese Änderung der Gitter-Struktur durch Zusatz eines zweiten Stoffes begünstigt werden kann, z. B. bei dem für die Ammoniak-Synthese benutzten Eisen-Katalysator durch Zusatz von Aluminiumoxyd.

Im Falle der für die Benzin-Synthese geeigneten Fällungs-Kontakte, die als Grundsubstanz Nickel oder Kobalt enthalten, wird diese sog. Gitter-Deformation scheinbar durch den Zusatz von Thorium bzw. Mangan hervorgerufen. Aluminiumoxyd hat nur auf Nickel-Kontakte einen aktivierenden Einfluß, führt dagegen bei gefällten Kobalt-Kontakten eine Inaktivierung herbei. Demnach müßte man sich bei gefällten Kobalt-Kontakten eine Beeinflussung durch Aluminiumoxyd in der Weise vorstellen, daß es die Rückbildung der normalen Gitter-Struktur begünstigt, während beim Nickel das Umgekehrte der Fall ist.

Die hohe katalytische Wirksamkeit der Legierungs-Skelette kann man sich vielleicht folgendermaßen erklären: Nach dem Herauslösen des Siliciums aus der Nickel-Kobalt-Silicium-Legierung haften die meisten Nickel- bzw. Kobaltatome nicht mehr in der üblichen Weise aneinander, sondern sind durch zwangsläufig entstandene Zwischenräume voneinander getrennt. Es ist also eine Gitter-Struktur entstanden mit Atomen, die aus ihrer Normal-lage verschoben sind bzw. deren Abstand voneinander größer geworden ist. Die durch einen größeren Abstand getrennten Atome, die durch Nachbaratome weniger abgesättigt sind, neigen dazu, chemische Bindungen mit anderen Molekülen einzugehen, so daß für eine intermediäre Carbid-Bildung, die zweifellos als Zwischenstufe bei der Benzin-Synthese auftritt, besonders günstige Voraussetzungen vorliegen, denn die Stellen, wo sich vorher Siliciumatome befanden, können nun leicht von Kohlenstoffatomen besetzt werden.

Daß schon durch mechanische Kaltbearbeitung von Metallen, beispielsweise durch Walzen von Nickelblechen, Gitter-Deformationen und eine damit verbundene katalytische Aktivität auftreten können, hat Eckell<sup>14)</sup> bewiesen. Um so eher wird man verstehen können, daß durch die auf chemischem Wege vor sich gehende Herauslösung des Siliciums aus der Nickel-Kobalt-Silicium-Legierung eine Gitter-Struktur mit einer besonders ausgeprägten Änderung der Gitter-Dimensionen zurückbleibt.

<sup>12)</sup> Audibert u. Raineau, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 596/98 [1933].

<sup>13)</sup> Eckell, Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **39**, 855 [1933].

<sup>14)</sup> Eckell, Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **39**, 433 [1933].