

Vorläufige Mitteilung

# **Über Oberflächen-Veränderungen nach Messungen an Eisenkontakten für die FISCHER-TROPSCH-Synthese unter Mitteldruck mittels der BET- und der Benzoladsorptionsmethode nach KUBELKA**

Von A. SIMON und A. VINKE

Mit 3 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Untersuchungen an Eisenkatalysatoren für die CO-Hydrierung nach FISCHER-TROPSCH haben ergeben, daß die Oberflächenwerte, Porenvolumina usw. sich im Verlauf der Synthese verändern. Es wird gezeigt, daß bei den gebrauchten Katalysatoren die Oberflächen und die Mikroporenvolumina kleiner sind als in den ungebrauchten Kontakten. Die Ursachen für diese Erscheinung werden diskutiert. Die Einflüsse der Vorbehandlung (Formierung) auf die Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatoren sind an zwei Kontakten untersucht worden. Danach verändert sich die Oberfläche mit steigenden Formierungstemperaturen zu kleineren Werten hin, wobei die ursprünglich vorhandene feinporige Struktur zerstört wird. Analytische Untersuchungen haben ergeben, daß mit steigenden Formierungstemperaturen der Anteil des metallischen Eisens vom Gesamteisen im Kontakt größer wird. Die analytische Zusammensetzung, wie das Porenvolumen der Kontakte ist in Abhängigkeit vom zugesetzten Alkali untersucht worden.

---

Oberflächenmessungen sind unseres Wissens bisher nur an frisch bereiteten FISCHER-TROPSCH-Katalysatoren auf der Eisenbasis von TRAMM<sup>1)</sup> durchgeführt worden. Wir haben im folgenden sowohl Messungen an frischen wie auch an gebrauchten Kontakten durchgeführt. Dabei konnten wir feststellen, daß sich im Verlauf der Synthese die eingebrachten Katalysatoren in ihren Oberflächenwerten, Porenvolumina usw. wesentlich verändern. Im Speziellen kamen die mit Wasserstoff reduzierten Eisen-Kupfer-Zink-Mischkontakte direkt nach der Reduktion zur Messung, während die 6 bis 8 Wochen gefahrenen Kontakte, bei denen noch kein Abfall der Raum-Zeit-Ausbeute beobachtet wurde, nach der Extraktion mit Decan und Pentan gemessen wurden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß in allen

<sup>1)</sup> H. TRAMM, Brennstoff-Chemie **33**, 21 (1952).

Tabelle 1

Kontakt	Oberfläche m <sup>2</sup> /g		Mikroporen- volumen cm <sup>3</sup> /g		Mittlerer Ra- dius d. Mikro- poren 10 <sup>-7</sup> cm		Gesamtporen- volumen cm <sup>3</sup> /g	
	redu- ziert	ge- braucht	redu- ziert	ge- braucht	redu- ziert	ge- braucht	redu- ziert	ge- braucht
B/K 21								
250°C reduz.	117,6	65,5	0,329	0,254	7,6	10	0,608	0,548
B/K 22 (1)								
250°C reduz.	57,4	44,3	0,247	0,252	12,0	17	0,346	0,369
B/K 22 (2)								
250°C reduz.	60,1	40,8	0,302	0,222	14,0	15	0,351	0,364
B/K 22 (3)								
250°C reduz.	69,4	44,1	0,255	0,205	10,0	13	0,324	0,348
B/K 22 (4)								
250°C reduz.	75,6	41,1	0,262	0,223	9,4	15	0,334	0,359
B/K 22 (5)								
250°C reduz.	62,6	42,8	0,230	0,214	9,9	14	0,331	0,356
B/K 22 III								
250°C reduz.	119,6	34,7	0,384	0,179	8,7	14	0,397	0,335
B/K 23 0%								
250°C reduz.	62,6	37,6	0,228	0,199	9,8	14	0,414	0,431
B/K 23 1%								
250°C reduz.	71,8	45,4	0,248	0,221	9,3	13	0,414	0,422
B/K 23 3%								
250°C reduz.	79,0	45,8	0,251	0,235	8,6	14	0,398	0,405
B/K 23 5%								
250°C reduz.	70,4	40,7	0,238	0,225	9,1	15	0,388	0,383
B/K 23 10%								
250°C reduz.	78,7	39,8	0,218	0,188	7,5	15	0,361	0,360

Fällen die Oberfläche der gebrauchten Kontakte gegenüber den reduzierten Kontakten kleiner ist. Der Abfall ist um so größer, je größer die Oberfläche der ungebrauchten Kontakte war. Aus dieser Tatsache und daraus, daß parallel mit dem Abfall der Oberfläche ein Abfall der Mikroporenvolumina und ein Anstieg der mittleren Radien der Mikroporen bei den gebrauchten Kontakten eintritt, kann man folgern, daß innerhalb der relativ kurzen Betriebszeit diese Erscheinungen mit einer teilweisen Verstopfung der Mikroporen erklärt werden können. Diese Folgerung ergibt sich auch aus den Strukturkurven, die mittels Benzol-Adsorptionsisothermen nach KUBELKA von den gebrauchten und ungebrauchten Kontakten aufgenommen wurden. Zwei solcher Kurven eines gebrauchten und ungebrauchten Kontaktes sind in der Abb. 1 veranschaulicht.

Aus diesen Kurven, speziell aus dem Höhenunterschied der Kurve 1 gegenüber 2 im Bereich bis zum Porendurchmesser von etwa  $10^{-6}$  cm liest man ab, daß das Mikroporenvolumen zurückgeht, während das

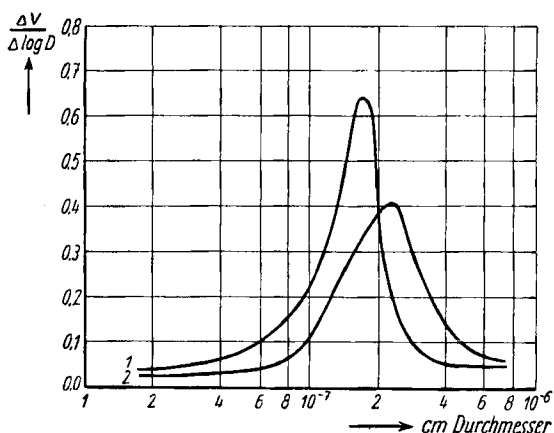


Abb. 1. Mikroporenvolumen und mittlerer Porendurchmesser. 1: beim ungebrauchten, 2: beim gebrauchten Kontakt

Maximum der Porenhäufigkeit eher zu größeren Werten hin verschoben ist im Einklang mit den BET-Messungen, nach denen ebenfalls das Mikroporenvolumen kleiner wird, das Gesamtporenvolumen aber fast konstant bleibt (Tabelle 1).

Macht man sich Vorstellungen über die Gründe für den Rückgang des Mikroporenvolumens, so wird man, außer der Verstopfung, etwa durch

Paraffin, Harze usw., auch eine eventuell auftretende Rekristallisationserscheinung dafür heranziehen müssen. Jedoch zeigen die hier aufgenommenen Röntgenstrukturaufnahmen keine Zunahme der



Abb. 2. B/K 22 (4) ungebraucht



Abb. 3. B/K 22 (4) gebraucht

Kristallisation und besseren Gitterordnung, wie die beiden Röntgenaufnahmen von ungebrauchtem und gebrauchtem Katalysator zeigen (Abb. 2 und Abb. 3).

Eine Rekristallisation wird auch deshalb bei den untersuchten Kontakten kaum in Frage kommen, da die Gesamtporenvolumina sich mit Ausnahme von zwei Kontakten nur innerhalb der Meßgenauigkeit verändern. Die erwähnten Ausnahmen (vgl. Tabelle 1) betreffen zwei Kontakte, bei denen größere Oberflächen- und Mikroporenvolumendifferenzen zwischen gebrauchten und ungebrauchten Kontakten gemessen wurden, so daß der Abfall der Gesamtporenvolumina bei diesen Kontakten sich zwanglos aus den großen Unterschieden der Mikroporenvolumina erklären läßt. Eine Reihe weiterer noch nicht abgeschlossener Versuche, die das Ziel haben, den Abfall der Oberflächenwerte usw. in Abhängigkeit von der Laufzeit der Kontakte zu verfolgen, erhärten die bisherigen Folgerungen.

Einen großen Einfluß auf die Oberflächenbeschaffenheit haben nach unseren Feststellungen die Bedingungen der Vorbehandlung (Formierung) der Kontakte. Aus den relativ hohen Oberflächenwerten von 160 bis 200 m<sup>2</sup>/g der Rohkontakte ist zu schließen, daß diese in einer sehr feinporigen Struktur vorliegen. Bei der Formierung mit Wasserstoff tritt neben der Reduktion des Eisens zu niederen Oxydationsstufen eine wesentliche Änderung der Oberflächen- und Porenstruktur auf. Tabelle 2 zeigt zwei Meßreihen mit einem trägerhaltigen und einem trägerlosen Kontakt, die den Einfluß der Formierungstemperatur auf die Oberflächenausbildung und die Rolle des Kontaktträgers dabei deutlich machen.

Tabelle 2  
Kontakt B/K 19 (Gur)

Reduktions- temperatur	Roh- kontakt	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°
Oberflächen in m <sup>2</sup> /g	161,5	144,0	135,5	123,5	102,7	88,5	72,0	72,0
Kontakt M 10 ohne Träger								
Reduktionstemperatur			Rohkontakt	200°	250°	300°	350°	400°
Oberflächen in m <sup>2</sup> /g			205,6	91,2	65,0	44,4	30,8	15,5

Man erkennt, daß bei dem trägerlosen Kontakt die feinporige Struktur schon bei 200° C Reduktionstemperatur nur noch zum Teil vorhanden und schließlich bei 400° C restlos verschwunden ist. Anders liegen die Verhältnisse bei dem Trägerkontakt. Hier hat die zugegebene Kieselgur neben der „Verdünnung“ des Kontaktes auch noch die Rolle eines „Stabilisators“, der eine allzu starke Schrumpfung verhindert. Bei diesen Versuchen konnten wir durch Anwendung entsprechender

Analysenmethoden zeigen, daß bereits bei einer Formierungstemperatur von 150° C metallisches Kupfer und metallisches Eisen im Kontakt vorliegen. Während alles Kupfer praktisch metallisch vorliegt und dieser Anteil bei allen angewandten Formierungstemperaturen zwischen 150 und 400° C konstant bleibt, wird mit steigender Formierungstemperatur der Anteil an metallischem Eisen von 14,1% vom Gesamteisen ab 150° C immer größer und erreicht bei 400° C etwa 66% metallisches Eisen. Die röntgenographischen Untersuchungen bestätigen diesen Analysebefund in bezug auf die Eisenkomponente; metallisches Kupfer konnte nicht röntgenographisch nachgewiesen werden. Es ist damit begonnen worden, die Formierungsbedingungen zu variieren, und zwar in der Weise, daß bei verschiedenen Temperaturen die Kontakte mit getrocknetem Wasserstoff, mit einem Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf und mit einem technischen Kohlenmonoxyd behandelt werden. Damit soll neben der Vergleichsmöglichkeit des Einflusses des Formierungsprozesses auf die Oberflächenentwicklung unter anderem auch geklärt werden, ob für den Synthesevorgang das Einbringen eines Kontaktes mit einer definierten Reduktionsstufe von Bedeutung ist.

Neben der Reduktionstemperatur ist auch die Menge des zugesetzten Alkalis für die Bildung von metallischem Eisen bei der Formierung mit Wasserstoff wesentlich, wie Tabelle 3 ausweist.

Tabelle 3  
Kontakte B/K 23

% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> auf Fe bezogen	0,0%	0,92%	3,0%	4,47%	9,3%
Metallisches Fe % v. Ges.-Fe	16,6	19,7	25,6	31,6	43,2
Gesamporenvolumen in cm <sup>3</sup> /g	0,414	0,414	0,398	0,388	0,361
Mikroporenvolumen in cm <sup>3</sup> /g	0,228	0,248	0,251	0,238	0,218

Interessant ist auch die Abhängigkeit des Gesamtporenvolumens vom zugesetzten Alkali. Das Maximum des Mikroporenvolumens fällt mit dem Maximum der katalytischen Aktivität zusammen. Die Analysen der gebrauchten Kontakte haben ergeben, daß die Menge des im Verlauf der Synthese gebildeten Eisenkarbides ebenfalls parallel mit dem Alkaligehalt ansteigt.

Über die in Angriff genommenen Bestimmungen der Lösungswärmen sowohl von den Rohkontakten wie auch von den reduzierten, ungebrauchten und gebrauchten Kontakten wird später berichtet.

*Dresden, Institut für anorg. Chemie der Techn. Hochschule Dresden und VEB Synthesewerk Schwarzheide.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1956.