

000268

3446 - 30/501 - 35

Versuche über Co Th Kontakte

(ausgeführt in der Zeit vom 23.IV. bis 18.V.35.)

1) Dauerversuche mit Co Th Kontakt:

Über diese Versuche unter besonderer Berücksichtigung der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Cu haltigen Co Th Kontakten wurde am 16.V.35. berichtet.

2) Vergleichsversuche zu den in den S. 0. 9 und 6 betriebenen Co Th Kontakten:

Diese Versuche sind Gegenstand des Berichtes vom 17.V.35.

3) Versuch über den Reduktionsverlauf:

Es wurde der Einfluss der Temperatur, der H_2 Strömungsgeschwindigkeit und der Reduktionszeit untersucht. Die Versuche sind in 30 cm langer Schicht mit der 4g Co Metall entsprechenden Länge Kontakt (Co/Kies 1:2) so ausgeführt, dass nach kurzer Vortrocknung des Kontaktes bei 190° der Katalysator im Rohr in einen 300, 350 bez. 400° warmen Ofen gebracht wurde. Die Reduktionszeit ist also ohne Aufheizperiode ermittelt. Die nicht unterstrichenen Werte in Tabelle I sind durch Beobachtung der durch Reduktion erfolgten Schwärzung der Kontaktschicht, die unterstrichenen Werte durch experimentelle Bestimmung des Reduktionswertes ermittelt. Der grosse Einfluss der Temperatur und der H_2 -Strömungsgeschwindigkeit ist offensichtlich.

Es müssten noch eingehende Versuche über die Aktivität und Dauerwirkung der bei 300 und 400° reduzierten Kontakte angesetzt werden. Niedrige Reduktionstemperatur bedingt vielleicht einen hohen Verflüssigungsgrad, wegen hoher Reduktionstemperatur eine rasche voll. kündige Reduktion bewirkt, ohne dass bis jetzt ein schädigender Einfluss bemerkt worden wäre.

4) Lagerbeständigkeit eines reduzierten mit Öl und Paraffin getränkter Co Th Kontaktes.

Ein in V2A-Blechkanne aufbewahrter getränkter Kontakt zeigte nach 30 Tagen noch seine ursprüngliche Aktivität.

Um den Einfluss von Luft auf den reduzierten Kontakt näher zu untersuchen, wurde zuerst nicht Öl-paraffin getränkter Kontakt in einer Soxhlet-Hülse in einem Glas Käss einem Luftstrom von 10 l/St ausgesetzt und in der Mitte des Katalysators die Temperatur beobachtet. Nach der Reduktion nur die Abkühlung

in einem Falle von 100° ab im Kohlendioxidstrom im zweiten Falle im H_2 Strom erfolgt. In beiden Fällen stieg die Temperatur bei drei Versuchen innerhalb von 16 Minuten über 300° an. Bei einem weiteren Versuch, bei dem der Kontakt im CO_2 -Strom erkaltet war, wurde nach 10 Minuten mit 49° die Höchsttemperatur erreicht, die dann langsam wieder abfiel.

Öl-Paraffin getränkte Kontakte zeigten bei der gleichen Behandlung nur einen geringen Temperaturanstieg, der bei den in CO_2 abgekühlten Katalysatoren bis auf 45° bei nur mit H_2 behandelten in einem Falle bis auf 70° in einem zweiten Falle nach 16 Minuten bis auf 113° mit weiter steigender Tendenz erfolgte. Schon bei der Wasserstoffbehandlung eines länger lagernden Kontaktes wurde auffällender Weise eine Temperatursteigerung festgestellt.

Getränkte Kontakte, die eine Luftbehandlung ohne Erwärmung über 70° durchgemacht haben, (selbst bis zu einer Dauer von 20 Stunden) zeigten bei der nachfolgenden CO / H_2 Umsetzung ihre anfängliche Aktivität.

Über die Ursache der Erwärmung eines Öl-paraffin getränkten Kontaktes bei der Behandlung mit H_2 bei Zimmertemperatur müssen noch Versuche gemacht werden. Vor allem sind die Reduktionswerte der mit Luft behandelten Kontakte festzustellen.

5) Paraffinbildung:

Ein nicht getränkter Kontakt wurde nach 52 Betriebsstunden mit Benzol extrahiert. Es wurden 1,8g Paraffin mit dem Schmelzpunkt 84° in 12,7 g reduzierten Kontakt = 15% gefunden. Nach 550 Betriebsstunden oder 25 Tagen wurden 10,4 g = 60% Paraffin mit dem Schmelzpunkt 86° festgestellt. Der erste Versuch zeigt, dass eine anfängliche Beladung des Kontaktes selbst mit 10% hochschmelzendem Paraffin ohne Beeinflussung der Aktivität zulässig ist.

6) Belastbarkeit von Cu-haltigem und Cu-freiem $Co-Th$ Kontakt

Tabelle IV zeigt unter Nr. 1 die normalen Ausbeuten bei normaler Belastung eines $Co-Th-Cu$ Kontaktes. Unter Nr. 2, 3 u. 4 wird der gleiche Kontakt mit einer zwei-, bez. drei-, bez. fünf-fachen Gasmenge beschickt. Bei doppelt und dreifachen Gasdurchsatz fallen die Ausbeuten proportional mit der Erhöhung. Nur bei fünf-fachem Gasdurchsatz fällt die Umsetzung überstark ab.

Nach fünf Tagen wurde zur ~~zitz~~normalen Belastung zurückgegangen, wobei die Normalausbeuten von 140-150 ccm/cbm nicht wieder erreicht wurden. Bei allem drei Versuchen scheint eine gleichmässige Schädigung des Kontaktes erfolgt zu sein.

Tabelle V zeigt den Belastungsversuch mit Cu freiem Co Th-Kontakt. Die halbe Normalbelastung bringt einen geringen Anstieg in der Ausbeute und eine erhöhte Dauerwirkung.

Im Gegensatz zum Cu haltigen Kontakt fällt bei ein- und zweifacher Belastung in diesem Falle die Ausbeute an flüssigen Produkten nur wenig ab, ohne dass nach 580 Stunden (24 Tage) ein deutliches Nachlassen der Aktivität zu bemerken wäre.

Untersuchungen der bei diesen Belastungsversuchen erhaltenen Produkte sind in Arbeit. Die ^{über}analytische Auswertung (Feststellungen über den Verflüssigungsgrad u.s.w.) wird nach Beendigung des Versuches und gleichzeitig mit der Auswertung eines zweiten Belastungsversuches bei verschiedener Schichtlänge berichtet werden.

Ein Zweistufen-Versuch mit Co Th Kontakt, bei dem die erste Stufe mit der doppelten Gasmenge belastet ist, wird zur Zeit durchgeführt.

7) Co-Ni-Th Kontakt

Tabelle VI zeigt die gute Wirksamkeit dieser Kontaktmischung, die bei niedriger Betriebstemperatur und einem guten Verflüssigungsgrad nach 400 Stunden noch fast gleichbleibende Ausbeuten bringt. Wie bei nickelhaltigen Kontakten zu erwarten ist, bleibt der Cefingehalt der flüssigen Produkte hinter dem der mit nur Co haltigen Kontakte erhaltenen zurück.

Über Reduktion, Belastbarkeit, Neigung zur Methanbildung u.s. müssen noch Versuche angestellt werden.

Oberhausen-Kolten 22. V. 55.

000271

Tabelle I.

Reduktion bis 300°.

4 l/h, H₂ 8 l/h, H₂ 12 l/h, H₂ 20 l/h, H₂

St. Red.W. Kontr.% Sa l./H₂ Red.W. Kontr.% Sa l./H₂ Red.W. Kontr.% Sa l./H₂ Red.W. Kontr.% Sa l./H₂

1	-	9	4	-	3	8	-	2	12	15	20
2	-	-	8	-	4,5	16	10	1,5	24	25	40
4	5-10	-	12	30	-	32	40	-	48	60	80
10	10	-	40	50	-	80	50	-	120	69	200
20	60	-	80	90	-	160	77	-	240	-	-
70	74	-	280	79	-	560	-	-	-	-	-

00272

Tabelle II.

Reduktion bis 350°.

St.	Red.W.	Kontr.%	Sa. H ₂	Red.W.	Kontr.%	Sa. H ₂	Red.W.	Kontr.%	Sa. H ₂	Red.W.	Kontr.%	Sa. H ₂
4	1,1/h,H ₂			8	1,1/h,H ₂		12	1/h,H ₂		20	1/h,H ₂	
0,25		13	1		6,8	2		5,7	3		6,7	5
0,5		8	2		3	4		3,3	6		1,9	10
1.	10	6,5	4		3	8		1,5	12		65	2,4
2.	25	1	8			16			24		90	40
3.	30		12			24			36		88	60
4.	50		16			32			48			
5.	50		20			40						
9.	70		36			56						
45.	100		180			360						

000276

T a b e l l e V.

Kobalt - Thorium - Kontakt 50 g Normalgasdurchsatz 12,5 l/h.

Vers.No.	Betr.Std.	l/h	Temp.	Kontr.%	Oel com/cbm	Penz. com/cbm	Sa.fl.Prod.	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C.-Zahl	N ₂
1.	69	12,5	195°	75%	65	67	132	21,9	3,8	0,0	7,4	15,0	23,3	1,58	22,6
	241	12,5	195°	70%	82	56	138	-	-	-	-	-	-	-	-
	481	12,5	196°	69%	83	45	128	19,8	3,2	0,0	15,8	28,7	14,5	1,68	13,0
	650	12,5	198°	73%	79	44	123	15,1	3,6	0,0	20,0	30,3	19,0	1,6	12,0
2.	69	6,25	195°	76%	80	57	137	33,3	1,8	0,0	0,2	9,8	31,6	1,72	23,5
	241	6,25	195°	75%	88	43	131	-	-	-	-	-	-	-	-
	481	6,25	196°	73%	90	53	143	34,0	2,4	0,0	2,6	19,5	27,0	1,63	15,5
	650	6,25	198°	78%	96	59	142	26,3	3,5	0,0	6,4	25,0	21,8	1,75	16,3
3.	69	18,75	195°	70%	75	65	140	16,5	2,6	0,0	8,4	25,3	26,7	1,96	20,5
	241	18,75	195°	65%	70	53	123	-	-	-	-	-	-	-	-
	481	18,75	196°	63%	70	54	124	15,1	2,8	0,0	20,6	35,0	15,4	1,66	11,1
	650	18,75	198°	70%	71	55	126	11,6	3,2	0,0	23,2	36,2	15,1	1,51	10,1
4.	69	23	195°	70%	67	49	116	14,5	3,2	0,1	16,4	27,1	18,5	1,8	20,2
	241	23	195°	63%	70	54	124	-	-	-	-	-	-	-	-
	481	23	196°	64%	57	63	120	10,6	1,3	0,0	24,8	44,3	9,9	1,65	8,5
	650	23	198°	58%	62	51	113	8,4	2,5	0,0	25,9	42,2	13,0	1,31	8,0