

*Wernicke*  
359  
Versuche über die Fällung der Kobaltkatalysatoren  
synthese mit Kohlendioxyd-Ammoniakgemischen.



Die Versuche wurden Anfang Oktober 1937 begonnen und Mitte April 1938 vorläufig abgeschlossen. Sie erstreckten sich auf die Herstellung von Kobaltkatalysatoren mit Kieselgur als Trägermaterial, wobei zur Fällung anstatt der sonst üblichen Lösungen von Natriumcarbonat ein Gemisch von gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxyd verwendet wurde. Die zuerst mit gasförmigem Ammoniak allein hergestellten Kontakte waren ohne Ausnahme inaktiv, auch die Ausfällung mit  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ -Gemisch in der Siedehitze führte nicht zum Ziel, obwohl immer eine fast vollständige Abscheidung des Kobalts erreicht wurde. Es ergab sich, daß das Einleiten des  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -Gemisches in der Kälte vorgenommen werden muss und dann erst zum Sieden erhitzt werden kann.

Für die Vollständigkeit der Ausfällung sowohl des Kobalts als auch der aktivierenden Zusätze sind mehrere Faktoren ausschlaggebend. Wegen des heftigen Einflusses einer hohen Ammoniakkonzentration muss die Lösung der Nitrats stärker verdünnt sein, als es bei der Fällung mit Natriumcarbonat erforderlich ist. Dies wird dadurch wieder ausgeglichen, daß man nur einen Bruchteil des sonst erforderlichen Wassers zum Auswaschen benötigt. Weiter muss das Fortschreiten der Ausfällung in der Kälte an Hand von Probefiltraten verfolgt werden, damit das Optimum der Ausfällung möglichst nicht überschritten wird. Vielmehr wird sofort nach Erreichen dieses Optimums der  $\text{NH}_3$ -Strom unterbrochen und lediglich unter weiterem Einleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Ein längeres Siedenlassen bringt keine Verbesserung, eher eine Verschlechterung der Ausfällung mit sich, so daß unmittelbar nach Siedebeginn die Kieselgur zugegeben und der Katalysator abfiltriert werden kann. Bei Einlei-



haltung der richtigen Fällungsbedingungen wie die Ausfällung des Thoriums immer vollständig, während die Menge des nicht ausgefällten Kobalts etwa 1 % betrug, wenn die zur Fällung gebrauchte Nitratlösung auf 1,0 - 1,25 Liter 5 g Kobalt enthielt. Eine noch weitergehende Ausfällung des Kobalts kann wohl nur durch noch stärkere Verdünnung der Lösung erzielt werden. Natürlich werden die Fällungsbedingungen weiter noch merklich dadurch beeinflusst, in welcher Menge außer Kobalt die aktivierenden Salze angewandt werden, da dadurch die Ammoniumkonzentration mitbedingt wird. Eine rapide Ausfällung des Magnesiums scheint bei Einhaltung wirtschaftlicher Verdünnungen der Fällungslösungen schwer zu erzielen<sup>zu</sup> sein.

Sehr aktive Katalysatoren wurden stets mit nachfolgender Fällungsmethode erhalten: 100 g Kobalt in Form von Nitrat und die entsprechenden Mengen der Nitrate von Thorium bzw. Magnesium wurden in 25 Liter Wasser gelöst. In der Kälte wurde dann das  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -Gasgemisch eingeleitet. Dazu wurden  $\text{NH}_3$  mit etwa 300 Liter je Stunde und  $\text{CO}_2$  mit 230 Liter je Stunde in zwei ineinander gesteckte Rohre derart eingeleitet, daß sie sich kurz vor dem Eintritt in die Lösung mischen konnten. Das Optimum der Ausfällung wurde unter diesen Bedingungen, wie die Probefiltrate zeigten, nach etwa 30 Minuten erreicht. Nun wurde der  $\text{NH}_3$ -Strom abgestellt und unter weiterem  $\text{CO}_2$ -Einleiten zum Sieden erhitzt. Sobald das Kochen eintrat, wurden 100 g Kieselgur zugesetzt, gut vermischt und der Katalysator abgenutzt. Zum Auswaschen genügten zweimal zwei Liter heißes Wasser. Die Kontakte wurden bei etwa 110° getrocknet und bei 300° während etwa 16 Stunden mit Wasserstoff reduziert. Die beste Wirksamkeit zeigten die Kobaltkatalysatoren mit aktivierenden Zusätzen von Thorium, Magnesium und deren Mischungen. Mit Manganzusätzen wurden noch keine ganz so guten Ergebnisse erzielt.

100016



Als Beispiel für die Wirksamkeit des aus dem  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -Gemisch hergestellten Katalysatoren wird nachstehend ein Überblick über eine Versuchsreihe mit vier verschiedenen Kobaltkontakten gegeben. Das verwendete Synthesegas enthielt etwa 30 % CO und 58 %  $\text{H}_2$ . Zur Belegung der Katalysatoren wurde nach 11, 17, 25 und 31 Betriebstagen während jeweils einer Stunde  $\text{H}_2$  überleitet. Die Betriebstemperatur betrug anfänglich  $160^\circ$  und wurde nach 95 Stunden auf  $185^\circ$  und nach 380 Stunden auf  $190^\circ$  erhöht. Die Gesamtbetriebszeit betrug 5 Wochen. Die bei einmaligen Überleiten erhaltenen Ausbeuten an Aktivkohle-Benzin und Kondensat sind in der folgenden Tafel zusammengestellt. Gasol und Kontaktparaffin sind nicht berücksichtigt.

Ausbeute- Bestimmung am Betr.- Tag	Co 4,5 % $\text{ThO}_2$ 13,5 % MgO	Co 3 % $\text{ThO}_2$ 15 % MgO	Co 1 % $\text{ThO}_2$ 17 % MgO	Co 18 % MgO
---	---------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------

	Ausbeute in g flüssige Produkte (AK-Benzin + Öl)			
3	106	102	107	99
19	114	105	104	104
25	102	94	100	89
27	111	102	99	97
29	103	91	94	91
33	104	97	97	95
Mittelwert	116	99	99	96
	bezogen auf Norm Idealgas mit 33 1/3 % CO u. 66 2/3 % $\text{H}_2$			
	130	120	121	117

Aus den Zahlen geht hervor, daß die Ausbeute während 33 Betriebstagen in allen Fällen praktisch unverändert geblieben ist. Auch der ganz ohne Thorium hergestellte Kobalt-Magnesium-Kontakt besitzt eine gute Dauerwirksamkeit, die hinter der der anderen 1 bis 4,5 %  $\text{ThO}_2$ -haltigen nicht wesentlich zurücksteht.

100357

Bei öfter eingeschalteter Zuleitung der Kontakte durch einstufige Wiederbehandlung in Abständen von nur 1 bis 2 Tagen konnten noch günstigere Durchschnittsergebnisse erzielt werden.

Weitere Versuche wurden u.a. über die Wirkung verschiedener Reduktionstemperaturen und die Reduktion mit Hilfe des sog. Wechselbetriebes durchgeführt. Ausgesprochen schlechte Kontakte wurden bei Verwendung von Aluminium als Zusatz, auch in Verbindung mit Magnesium erhalten.

