

101028

Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Kobaltkontakte

1098

~~223~~

A. Kobaltkontakte für die Benzinsynthese.

1. Der Kobalt-Thorium-Kieselgurkontakt.

Die grösstechnische Herstellung des Kobalt-Thorium-Kieselgurkontaktes wie sie mit der Durchführung der Benzinsynthese erforderlich wurde, brachte eine Fülle von Aufgaben und Problemen mit sich. Die Frage der günstigsten Zusammensetzung des Kontaktes, der Schädlichkeit von Verunreinigungen, der besten Reduktion, der Beschaffenheit des Trägers, der Regeneration, waren am vordringlichsten zu lösen. Die Lösung wurde besonders erschwert durch die nur allmählich erkennbare Tatsache, dass der grösste Teil dieser Fragen unter einander in Wechselbeziehungen stand, sodass es nicht genügte, eine Teillosung nur für sich zu suchen, sondern ihren Zusammenhang auch mit den übrigen Fragen immer wieder von neuem überprüft und in seiner Auswirkung erkannt werden musste.

Kontaktzusammensetzung.

Die ursprüngliche Zusammensetzung des Kontaktes wie sie z.B. in der ersten Fällung des Rautler-Versuchsofens vornehmlich, war 100 Co, 18 ThO₂, 200 Kgr. S₁₄. Da die Fgr. S₁₄ nur in beschränkter Menge erhältlich war musste zu einem anderen Kieselgur übergegangen werden, von der ausreichende Mengen zur Grossherstellung der Kontakte verfügbar waren. Diese Gur hatte die Bezeichnung "Kieselgur 120". Die Kontaktzusammensetzung wurde aus Gründen des Betriebes mehrfach geändert auf 100 Co, 18 ThO₂, 150 Kgr., späterhin 100 Co, 9 ThO₂, 200 Kgr. Eine Reihe von Versuchen gab schliesslich Aufschluss über die zweckmässige Kontaktzusammensetzung und die Rolle die jeweils den einzelnen Bestandteilen wirkungsmässig zugeschrieben werden konnte. Es wurde erkannt:

1. Höherer Thoriumgehalt steigert die Widerstandskraft des Kontaktes gegen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial.

2. Steigender Thor

1098A

Hydrierung.

Versuch Nr. 159
 Ofen Nr. A
 Kontaktalter: _____

Fortsetzung von P20a 6
 Reaktionsstunde 10
 Kontakt Nr. AK 143

Datum: 18.11.44
 Druck Bar
 Kontakt Nr. 237044

Ausgangs-Produkt:

D_{20} _____ R_2 _____ R_2 _____ α _____

Versuchsbedingungen: Reaktion _____ Dauer: 60 Min., Temp.: 510
 Einsatz: 80 ca $^3/100$ W.S.
 Temp. Tiefkondensat I: -45 Temp. Tiefkondensat II: _____

Einsatzgas	Regenerierung	Luft		Gasanalyse		Gasanalyse
		H_2	Luft	H_2	H_2	
Endgas:	Minuten	<u>5</u>	<u>30</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	
	1/h	<u>40</u>	<u>80</u>	<u>40</u>	<u>40</u>	

Zeit	Bürette						Endgas						Kondensat			Bem.		
	Stand		Durchgang				Uhr			Durchgang			Kondensat					
	I	II	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	1		2	3
16 ³²		94																
16 ³⁹		87																
16 ⁴⁵		84																
16 ⁵²		64																
17 ⁰⁰		54																
17 ⁰⁹		44																
17 ¹⁶		54																
17 ³¹		19																

$80 \text{ cm}^3 / 5 \text{ Min}$

Temp. 66°C

Kondensat: 68 cm^3 $10,8 \text{ H}_2\text{O}$

Gasanalyse: 520 H_2
 256 H_2
 64 H_2

Gesamtkondensat: _____

Tiefkondensat: _____

1099 ~~1100~~

2. Steigender Thoriangehalt bedingt stärkere Peraffinbeladung.
3. Lebensdauer und Ausbringen des Kontaktes sind nicht nur von seinem Thoriangehalt - Widerstandskraft / Peraffinbeladung - sondern ebenso sehr von dem Kieselfurg halt - Auflockerung - abhängig. (Bericht Rorley/Heckel vom 20.3.37)

Diese Erkenntnisse wurden durch Wiederholung der Versuche erhartet und führten dazu als endgültige Zusammensetzung für den Thoriumkontakt 100 Co, 15 ThO₂, 200 Fgr. zu wählen.

Verunreinigungen.

Die Erhöhung des Thoriangehaltes auf 15 % bedeutete in erster Linie eine Sicherung gegen die möglichen Verunreinigungen, die je nach Art des Ausgangsmaterials den zur Verarbeitung gelangende Kobalt begleitet. Das hochwertige und reine Krtangenmetall, dessen Beschaffungsmöglichkeit begrenzt war, musste ersetzt werden durch Kobaltmetall oder Carbonat anderer Herkunft und damit erhob sich sofort die Frage nach Art und tragbarer Menge von Verunreinigungen. In Reihenversuchen wurde die Schädlichkeit einzelner oder kombinierter Verunreinigungen geprüft und als für besonders schädigend für die Kontaktaktivität festgestellt die Gegenwart von Cu, Cd, Fe, Al, Ca und SO₄. Im Verlauf der späteren Praxis haben sich dann besonders Cu und Calciumsulfat immer wieder als nachteilig erwiesen. Cu, das offenbar bereits während der Reduktion zur Legierungsbildung mit Co neigt und damit dessen Aktivität zu nichte macht und Calciumsulfat, das sich bei der Reduktion unter Bildung von H₂S zersetzen und damit den Kontakt teilweise vergiften kann.

Reduktion.

Die Reduktion stand in sofern im engsten Zusammenhang mit der Frage der Verunreinigung, als sich im Laufe der Unterauchungen erwies, dass durch die Art der Reduktion, nämlich in Abhängigkeit von Reduktionsdauer und

1099A

Dehydrierung.

Versuch Nr. 160
 Ofen Nr. R
 Kontaktalter _____

Fortsetzung von Reu/6
 Reaktionsstunden 10
 Kontakt Nr. Dec 173

Datum 18. 7. 44
 Druck 600 mm Que.
 Kontakt-Vol. 230 mm³

Ausgangsprodukt

D_{20} _____ K_2 _____ α _____ α _____
Versuchsbedingungen: Reaktion _____ Dauer: 60 Min. Temp.: 510°C
 Einsatz: 80 con/60 ml.S
 Temp. Tiefkondensat I: -40°C Temp. Tiefkondensat II: _____

<u>Einsatzgas</u>	<u>Fällenerlenkung</u>	H_2	Luft	<u>Gesamtanalyse</u>	H_2	H_2	<u>Gesamtanalyse</u>
Endgas:	Nitron	5	30		5	5	
	1/h	40	80		40	40	

Zeit	Bürette						Endgase						Reinstoff	Temperaturen					
	Stand			Durchgang			Uhr			Durchgang				1	2	3	4		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III							
19 ⁰⁵			91,5			0			653			0							
19 ¹²			81,5			10			638			15							
19 ²²			71,5			20			623			30							
19 ³⁰			61,5			30			609			44							
19 ³⁸			51,5			40			597			56							
19 ⁴⁵			41,5			50			587			66							
19 ⁵²			31,5			60			580			73							
20 ⁰²			21,5			70			570			83							
20 ⁰⁹			11,5			80			558			95							

80 mm³ / 64'
 Kondensat 59 mm³ + 4,5 H₂O
 Temperatur 33°C

Heuer 26
nach 25
Val. 175

Gesamtkondensat: con d_{20} _____ Tiefkondensatgas: _____

1400 101031

Temperatur, die Verunreinigungen mehr oder weniger stark ^{zurück} wurden und sich dementsprechend wechselnd verhielten. So konnten bei milden Reduktionsbedingungen Kontakte von mittelmässiger Güte erhalten werden, die erst nach einer gewissen Laufzeit unter dem gewohnten Mass von Aktivität abzusinken ~~begannen~~, während die gleichen Kontakte bei scharferen Reduktionsbedingungen von Anfang an ein ungünstiges Aktivitätsbild ergaben. Zur raschen Erkennung minderwertiger Kontakte wurde daher die sogenannte "verschärfte Reduktion" - 400°C 2 Stunden 300 Liter $H_2/N_2/h$ / 50 cm³ Kontakt - gegenüber der früheren "normalen Reduktion" - 350°C 3/4 Stunde 300 Liter $H_2/N_2/h$ / 50 cm³ Kontakt - laufend angewandt. Festgelegt wurden weiterhin die Bedingungen für die Reduktion hinsichtlich des Gehaltes an Wasserdampf und Kohlensäure sowie die Arbeitsmethode zur Feststellung des erzielten Metallgehaltes. Der wünschenswerte Metallgehalt im reduzierten Kontakt wurde mit 60 - 70 % Co-Metall bestimmt.

Kieselgur.

Wenn auch durch eine Reihe von Versuchen allmählich immer deutlicher wurde, dass die Menge der Kgr. im Kontakt im Verhältnis 100 Co : 200 Kgr. als etwa optimal zu gelten hatte, so jedoch ^{war} die Frage völlig ungeklärt, welche Anforderungen in physikalischer und chemischer Beziehung überhaupt an Kieselgur gestellt werden müssen, um eine Verwendung für katalytische Zwecke zu gestatten. Diese Anforderungen galt es in Einklang zu bringen sowohl mit den natürlichen Vorkommen als auch mit den gegebenen Lieferungs- und Verarbeitungsbedingungen. Das Kieselgur mit hohem Schüttgewicht, 200 g/l und darüber, Kontakte mit meist ungedügander Kornfestigkeit und wenig befriedigende Aktivität gaben, war des Öfteren festgestellt worden. Auch war es sicher, dass Substanzen, deren Anwesenheit im Kontakt als nachteilig erkannt worden waren, wie Fe, Al, CrSO₄, in der Kgr. als unerwünscht anzusehen waren, da sie ja bei der Aufarbeitung der Kontakte in die Regenerationslösungen gelangten und daraus entfernt werden mussten. Bei den verschiedenen angewandten Prüfungsmethoden chemischer und physikalischer Art und der mikroskopischen Untersuchung ergab sich

110 BA

Dehydrierung.

Versuch Nr. 161
 Ofen Nr. 2
 Kontaktalter _____

Fortsetzung von Reu/G
 Reaktionsstunden 10
 Kontakt Nr. An 123

Datum 18.7.44
 Druck 600 mm Hg
 Kontakt-Wl. 230 mm S

Ausgangsprodukt

D_{20} _____ KZ _____ JZ _____ QZ _____
 Versuchsbedingungen: Reaktion _____ Dauer: 60 Min. Temp.: 510°C
 Einsatz: 70 cm³ CO₂ w.l.S.
 Temp. Trockensatz I: -40°C Temp. Trockensatz II: _____

Einsatzgas	Abgasleistung	N ₂	Luft	Gasanalyse	N ₂	O ₂	Gasanalyse
Endgas:	Minuten	<u>5</u>	<u>30</u>		<u>5</u>	<u>5</u>	
	1/h	<u>40</u>	<u>20</u>		<u>40</u>	<u>40</u>	

Zeit	Bürette			Endgas			Trockensatz	Injektion	Temp.
	Stand	Durchgang		Uhr	Durchgang				
22 ²⁵		91,5	0	650		0			515 515 513 517
22 ³¹		83,5	10	613		17			
22 ⁴⁰		73,5	20	620		30			
22 ⁴⁴ (11 ⁵)		63,5	30	617		43			
22 ⁵⁰ (11 ⁰⁹)		53,5	40	595		55			512 513 510 511
23 ⁰⁴ (11 ¹⁴)		43,5	50	584		66			
23 ¹³ (11 ²⁰)		33,5	60	582		78			
23 ²³ (11 ³⁰)		23,5	70	563		87			
23 ³² (11 ⁴⁰)		13,5	80	554		96			510 511 510 509

80 cm³ / h
 Trockensatz 60 + 3,8 H₂O
 Temperatur 21°C
 Braun über
 Val. sack

Gesamtkondensat: cm D_{20} _____

Trockensatz: _____

201039

nur eine Beziehung zur katalytischen Erprobung. Es zeigte sich, dass Kieselguren mit hohem Glühverlust, über 1 % etwa, ungeeignet waren, jedoch durch Glühen bei hoher Temperatur 900 - 1000°C brauchbar gemacht werden konnten. (Bericht Heckel 24.22.38). Durch die Behandlung bei hoher Temperatur wurde offenbar erreicht, dass schädliche Bestandteile, z.B. SO₂, ausgetrieben oder, wenn sie nicht flüchtig waren, in unschädlicher Form festgelegt wurden. Durch eine schrittweise Arbeitsweise und Ueberwachung konnte wenigstens ein Schutz vor besonderen unerwarteten Ausfällen geschaffen werden. Bei einer folgenden erstmaligen systematischen Untersuchung aller für den Bezug infragekommenden Rohguren zeigte es sich, dass von 39 Proben nach entsprechender Glühbehandlung bei 1000° nur 4 Proben katalytisch unbrauchbar waren infolge hohen Gehaltes an Gips oder FeCl₃. (Bericht Roelen 30.3.38)

Kieselgurreinigung.

Der Wunsch, über einen Träger von gleichbleibender Reinheit zu verfügen, führte zu Versuchen über Kieselgurreinigung. Durch Behandeln von Rohguren mit Säuren, besonders verdünnter HNO₃, Waschen und Abfräsen bei 500 - 600°, gelangte man zu Kieselguren von außerordentlicher Reinheit und geringem Schüttgewicht. (Roelen, Büchner, Heckel)

Kontakte auf derartigen Guren zeichneten sich durch Gleichmäßigkeit, und gute Daueraktivität und besondere Kornfestigkeit aus.

Röstguren.

Da die Herstellung der gereinigten Kieselgur im Grossbetrieb nicht in der gleichen Weise durchzuführen war, wurde versucht, die reinsten verfügbaren Röstguren, die in chemischer und physikalischer Beschaffenheit der gereinigten Kieselgur am meisten ähnlich waren, zur Kontakt-herstellung im Grossen heranzuziehen. Auch sie bewährten sich, doch war mit der Verarbeitung von Röstguren eine besonders sorgfältige Aus-

1101A

Dehydrierung.

Versuch Nr. 162
 Ofen Nr. 1
 Kontaktalter _____

Fortsetzung von Reu/6
 Reaktionsstunden 10
 Kontakt Nr. Reu 173

Datum 19.7.47
 Druck 600 mm/Que
 Kontakt-Vol. 230 cm³

Aufgangsprodukt

D₂ K₂ Ar O₂
 Versuchsbedingungen: Reaktion _____ Dauer: 60 Min. Temp.: 510°C
 Einsatz: 1A cm³/CO₂ Vol. S _____
 Temp. Thf.kondensat I: -40°C Temp. Thf.kondensat II: _____

Einsatzgas: Rehydrierung N₂ Luft Gasanalyse H₂ H₂ Gasanalyse
 Endgas: Minuten 1/h 40 80 40 40

Zeit	Bürette			Endgase			Rechenst.			Temperaturen			Therm.
	Stand	Durchgang		Uhr	Durchgang		I	II	III	1	2	3	
22 ³⁵		89.0	0	680		0				512	510	512	510
304		79.0	10	649		11							
314		69.0	20	640		20							
323		59.0	30	630		30							
333		49.0	40	620		40				512	508	510	508
342		39.0	50	610		50							
351		29.0	60	601		59							
4 ⁰⁰		19.0	70	593		67							
4 ⁰⁷		09.0	80	587		73				510	508	507	509

30. cm³ / 72"
 Rechenwert ~~168~~ 68 cm³ + 3,5 H₂O
 Temperature 19°C
 Druck vor
 nach
 Val.

Gasethkondensat: _____ cm³ D₂ Thf.kondensat gas: _____

erforderlich

20103202

wehl und Ueberwachung der Reinheit verbunden, da ja die Sicherung durch die Glühbehandlung bei hoher Temperatur in Wegfall geriet. Die Kontakte auf den technischen Röstguren brachten gegenüber der hoch geglühten Kgr. 120 vor allem eine Verbesserung der Kornfestigkeit.

Formgebung.

Die Erkenntnis, dass nicht nur die Kontaktaktivität allein sondern in gleichem Masse auch die physikalische Beschaffenheit des Katalysators die Betriebsausbeuten zu beeinflussen vermochte, da sie für gleichmässige Lagerung im Ofen und gleichmässige Gasverteilung verantwortlich zu machen war, brach sich immer mehr Bahn. Die Herstellung eines formbeständigen, abriebfesten Kornes mit möglichst geringem Staubeinfall, wurde ein vordringliches Arbeitsziel. Presskontakt, Fadenkorn (Röseln), Eirichkorn und Schiffchenkontakt (Katorfabrik) waren Arbeitsrichtungen auf diesem Wege. Dabei wurden im Presskontakt wie im Eirichkorn als Folge der beträchtlichen Verdichtung ungünstige Einflüsse auf die Aktivität oder in Richtung einer steigenden Vergasung festgestellt. Im Fadenkorn und Schiffchenkontakt blieb die Kontaktwirksamkeit von der Verformung unberührt.

1102 A

Dehydrierung

Versuch Nr. 163 Fortsetzung von Acu/c Datum 19.7.44
 Ofen Nr. A Reaktionsstunden 10 Druck 500 mm Que.
 Kontaktalter Kontakt Nr. Nr 113 Kontakt-Vol. 230 cm³

Ausgangsprodukt

D₂ K₂ O₂ Cl₂
 Versuchsbedingungen: Reaktion Dauer: 60 Min. Temp.: 510°C
 Einsatz: 70 cm³/60 Vol. S.
 Temp. Tieftemperatur I: _____ Temp. Tieftemperatur II: _____

Einsatzgas: Fluorierung N₂ Luft Gasanalyse H₂ H₂ Gasanalyse
 Endgas: Minuten 1/h 40 80 40 40

Zeit	Bürette			Durchgang			Endgase			Rechnung			Temperatur			Werk.		
	I	II	III	I	II	III	Uhr			I	II	III	1	2	3			
							II	III	III									
4:59			91,0			0			689			0						
5:06			81,0			10			610			9						
5:13			71,0			20			646			21						
5:21			61,0			30			637			32						
5:28			51,0			40			626			44						
5:36			41,0			50			615			54						
5:43			31,0			60			606			63						
5:50			21,0			70			597			72						
6:00			11,0			80			590			79						

80 cm³ / 611
 Kondensat 67 cm³ + 8,5 H₂O Tieftemperatur 13,2
 Temperatur 18°C

Rhr/c: 154-163 Punkte der 740 mm
19.4
 Vol. 12790 cm³ 546 mm

Gasatmosphäre: ccm d₂ Tieftemperatur: _____

101033 1103

nach der Paraffin- als nach der Oel- und Benzinsseite. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit hochgeglühter regenerierter Gur erzielt. Das mikroskopische Bild solcher Guren zeigt eine bereits sehr weitgehende erfolgte Zertrümmerung der Diatomeen, die sich auch in der Erhöhung des Schüttgewichtes ausdrückt. Diese Unterschiede zwischen Ausgangsgur und regenerierter Gur waren besonders deutlich dort, wo es sich um grosstechnisch verarbeitete und regenerierte Guren handelte, während bei der laboratoriumsässigen Verarbeitung die Unterschiede physikalischer Natur nicht in gleichem Ausmass hervortreten.

Eine besondere Art der Regeneration stellte schliesslich die sogenannte Trockenregeneration dar. Durch eine Wasserstoffbehandlung, deren Temperatursteigerung schrittweise bis 450° erfolgte, konnten ausgebrauchte Kontakte von den in ihnen abgelagerten Produkten soweitgehend befreit werden, dass sie anschliessend wieder voll einsatzfähig waren. (Roelen, Heckel, Krnisch). Diese Trockenregeneration konnte erfolgreich wiederholt werden, sodass bei der Prüfung im Labor Betriebszeiten von über 2 Jahren erreicht worden sind.

Gegenwärtiger Stand.

Der Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt wird in der Siedehitze durch Zulaufenlassen einer heissen Nitratlösung in eine ebenfalls zum Sieden erhitzte Sodaaufgusslösung unter intensivem Rühren gefällt. Die Kgr. wird nach der Fällung eingerührt und der Kontaktbrei nach kurzem Homogenisieren durch Rühren sofort auf der Filterpresse zur Filtration gebracht. Die Waschung erfolgt mit heissem Kondensat. Abänderungen dieser Arbeitsweise bewirken meist sofort eine ungünstige Veränderung des Kontaktes. Sodazugabe zur Nitratlösung beispielsweise oder Zugabe der Kgr. zu einem anderen Zeitpunkt der Fällung bewirken eine Minderung der späteren Aktivität. Auch scheint z.B. eine Erniedrigung der Waschwassertemperatur von ca. 90°C auf 60°C von nachteiligen

1103 A

Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Kobaltkontakte

A) Kobaltkontakte für die Benzinsynthese	Seite 1
1. Der Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt	" 1
Kontaktzusammensetzung	" 1
Verunreinigungen	" 1
Reduktion	" 2
Kieselgur	" 2
Kieselgurreinigung	" 3
Röstguren	" 3
Formgebung	" 3
Regeneration	" 3
Gegenwärtiger Stand	" 4
2. Magnesiumhaltige Kobaltkontakte	" 4
3. Nickel-Kobalt-Mischkontakte	" 6
B) Kobaltkontakte für die EXXON Paraffinsynthese	" 6/7
C) Kobaltkontakte für die Oxosynthese	" 8
Gegenwärtiger Stand der Kobaltkontakte	" 8

7
7904 40103840

Einfluss auf die Porphärte zu sein. Die Reduzierbarkeit des Kontaktes wird bestimmt durch den Gehalt an Thorium und Kgr. Steigender Thoriumgehalt erschwert die Reduktion, ebenso steigender Kieselgurgehalt. Auch innerhalb der Kgr. bestanden beträchtliche Unterschiede. Aus den zahlreichen Untersuchungsergebnissen kann geschlossen werden, dass grössere Reinheit oder bessere Auflockerung der Gur die Reduktion verzögert, dagegen stärkere Verunreinigungen oder höheres Schüttgewicht die Reduktion begünstigt. Die Reduktion selbst setzt die Anwendung einer Temperatur von 350. - 420° voraus, die Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Wasserstoff, hoher Strömungsgeschwindigkeit und grösstmögliche Reinheit an Wasserdampf und Kohlensäure. Die Tränkung des reduzierten Kontaktes mit Kohlensäure anstelle von Tränköl hat sich bewährt. Bei der Anfahrt im Betrieb neigen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakte, sofern sie nicht zu konzentriert sind, durch Zusammensetzung oder Herstellung (Presskontakte), nur zu kurzfristiger Methanbildung. Bei der Synthese erfolgen sie infolge verhältnismässiger rascher Paraffinbeladung häufigere Extraktion oder Zwischenhydrierung.

Magnesiumhaltige Kobaltkontakte

Auf eine Anfrage von Herrn Prof. Martin nach Kontakten mit längster ~~Kgr~~ Lebensdauer für die Benzinsynthese, wurden im November 1937 aus rund 2000 bis dahin hergestellten und geprüften Kontakten etwa 150 ausgesucht und aus diesen die 20 besten Kontakte mit längster Lebensdauer ausgesucht. Hiervon waren 11 magnesiumhaltige Katalysatoren, ebenso waren die 4 besten Kontakte mit einer Laufzeit von über 1300 Betriebsstunden ohne Temperaturerhöhung, bis zum Absinken der Kontraktion auf 60 % magnesiumhaltige Kontakte. (Bericht Roelen, Heekel 11.11.37). Gleichzeitig liefen bereits Versuchsreihen zur Bestimmung des günstigsten Magnesium-Thorium-Gehaltes im Kontakt. Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung 100 Co, 5 ThO₂, 10 MgO, 200 Kgr., wobei

1104A

die Zusammensetzung nach Fällung ansatz gewertet wurde, das beste Ergebnis brachte.

1. Die Thorium-Magnesium-Mischkontakte waren besser als der reine Thoriumkontakt und besser als reine Magnesiumkontakte.

2. Legt man die Ausbeute an flüssigen Produkten zu Grunde, die während der geprüften Zeit von 2800 Betriebsstunden erhalten wurde, und setzt man die Ausbeute des Kontaktes 100 Co, 10 MgO, 5 ThO₂, 200 Kgr. = 100 %, so ergibt sich folgende Abstufung:

100 % Mg-Th-Mischkontakt mit 5 % ThO₂ und 10 MgO

99 % Mittelwert der Mg-Th-Mischkontakte mit 2 % und 3 % ThO₂ und 10 MgO

95 % Mittelwert der Mg-Th-Mischkontakte mit 0,5 und 1 % ThO₂ und 10 MgO

92 % Mittelwert der reinen Mg-Kontakte

90 % reiner Thoriumkontakt mit 15 % ThO₂. (Bericht Heckel 6.10.38)

Die Mischkontaktzusammensetzung mit 5 % ThO₂ und 10 % MgO, von denen während der Fällung allerdings gewöhnlich 2 % verloren gehen, hat sich bei der Einführung in die Grossherstellung ausgezeichnet bewährt. Die Vorteile des Mischkontaktes gegenüber dem reinen Thoriumkontakt, wenigstens soweit es sich um die Durchführung der drucklosen Synthese handelt, dürften die folgenden sein:

1. Härteres Korn, dadurch geringerer Staufenfall, gleichmässiger Lagerung im Ofen und gleichmässiger Gasbeaufschlagung.
2. Geringere Paraffinbelastung bei der Synthese, dadurch längere Laufzeiten, von einer Hydrierung oder Extraktion zur anderen. Einsparung von Wasserstoff oder Extraktionsmitteln.
3. Einsparung von 2/3 des früheren Thoriumgehaltes, dadurch Verbilligung durch verminderten Thoriummlauf bei der Regeneration.
4. Raschere und vollständigere Lösung des mit MgO zusammen gefällten Thoriums bei der Aufarbeitung des ausgebrauchten Kontaktes gegenüber

7705 101035

einem ausschliesslichen Gehalt an Thorium als Aktivator, dadurch Verringerung der Thoriumverluste.

Als Nachteil der Mischkontakte ist bekannt geworden, ihre grössere Neigung zur Methanbildung während der Anfahrts- zu Beginn der Synthese.

Diese Neigung zur Methanbildung und überhaupt eine leichte Verschiebung der Produkte nach der Benzinsseite, ist ein Kennzeichen der reinen Magnesiumkontakte, die am besten einen Gehalt von 10 - 15 % MgO / 100 Co im Kontakt aufweisen. Entgegenwirksam lässt sich dieser Tendenz durch Zusatz kleiner Mengen Mangan zum Kontakt, 1 - 2 %, die wieder eine gewisse Verschiebung nach der Oelseite bewirken. Entsprechend ihrer Syntheserichtung zeichnen sich reine Mg-Kontakte durch geringste Paraffinbildung aus.

Die Herstellung der Magnesiumhaltigen Kobaltkontakte erfolgt in gleicher Weise wie die der thoriumhaltigen Kontakte. Bei der Fällung gehen gewöhnlich 2 - 3 % des eingesetzten MgO verloren. Hierauf ist im Fällungsansatz Rücksicht zu nehmen. Kontakte, die so gefällt sind, dass durch eine besondere Art der Fällung, das Magnesium vollständig oder doch nahezu vollständig ausgefällt wird, sind weniger aktiv. Die Reduzierbarkeit der Mischkontakte ist etwas schwieriger als die der reinen Thoriumkontakte, kann aber unter den üblichen Reduktionsbedingungen erfolgen. Die Werte für den Gehalt an metallischem Kobalt liegen dann meist einige Punkte tiefer als beim reinen Thoriumkontakt, ohne, dass die Aktivität davon irgendwie beeinflusst wird. Die Widerstandskraft der Mischkontakte bei der Reduktion ist ein besonderes Vorteil bei der Trockenregeneration, die Wasserstoffbehandlung bis 450° verlangt.

Kobalt-Nickel-Mischkontakte

Der hohe Preis für Kobalt liess es wünschenswert erscheinen, bei der Benzinsynthese wenigstens einen Teil des Kobalt durch das billigere Nickel zu ersetzen. Es wurden in Laborversuchen Kontakte mit 33 %

1105A

bzw. 50 % Ni auf 67 % bzw. 50 % Co erprobt. Als Aktivatoren eigneten sich besonders gut Mn, Th, U, weniger gut Mg. Obwohl mit diesen Kontakten gute Ausbeuten und Laufzeiten erzielt wurden, konnten sie aus einem einzigen Grunde nicht für die Einführung in den Grossbetrieb empfohlen werden, ihre Kornfestigkeit war zu gering. Schon beim Uebergang vom 50 cm³ Kontaktversuch auf 5000 cm³ Kontakt machte sich dieser Nachteil sehr deutlich bemerkbar. Er führte zur Verlegung von einzelnen Rohren, ungleichmässiger Gasbeaufschlagung und damit Überbelastung einzelner Kontaktpartien im Ofen. Co-Ni-Mischkontakte wurden daher im Grossen nicht angesetzt. Sie sind auch wegen der Art der bei der Synthese gebildeten Produkte ohne grösseres Interesse; leichtere Produkte mit stärkerer Abspaltung wie es bei der Anwesenheit von Nickel zu erwarten war.

B) Kobalt-Kontakte für die Paraffinsynthese

Die Anwendung eines mittleren Druckes von 20 bis 20 atü auf die Benzinsynthese hatte eine Verschiebung der Ausbeute zu längeren C₆-Ketten zur Folge gehabt. Die Forderung nach einer Paraffinsynthese bei der maximale Paraffinmengen neben wenig Benzin und Dieselöl gebildet wurden, führte zur Entwicklung konzentrierter Kobalt-Thorium-Kontakte in der Zusammensetzung 100 Co, 15-ThO₂, 10 - 30 Kgr. Die Paraffin ausbeuten derartiger Kontakte lagen bei etwa 40 %.

Als das Arbeitsziel sich verschob und Weichparaffin anstelle von Hartparaffin angestrebt wurde, glaubte Heckel, durch eine Änderung des Aktivators, nämlich Mangan anstelle von Thorium dieses Ziel erreichen zu können, da aus früheren Versuchen immer wieder dem Mangan ein gewisser Wolbildender Charakter zugeschrieben wurde und die Reaktion unter Druck vielleicht zu Weichparaffin führen konnte. Das Ergebnis war überraschend, es zeigte sich, dass derartige Kontakte ausserordentliche Paraffinmengen liefern, sodass zwar nicht bevorzugt Weichparaffin, aber zwischen 70 und 80 % Gesamparaffin in den flüssigen Produkten erhalten werden konnte.

7706 201036

Kobalt-Mangan-Kontakte wurde nur laboratoriums-gemäss hergestellt. Die günstigste Zusammensetzung war 100 Co, 15 Mn, 12,5 Kcr. Als Kieselgur wurde hauptsächlich gereinigte Gur verwendet. Die Reinigung der Kieselgur erfolgte so, dass die lufttrockene Rohgur mit 5 % iger HNO_3 ausgekocht wurde, hierauf wurde abfiltriert, mit Kondensat gewaschen, getrocknet und bei $500 - 600^\circ$ geröstet.

Zur Fällung des Kobalt-Mangan-Kontaktes wurden 25 g Co und 3,75 g Mn als Nitrate in 500 cm^3 destilliertem Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde in eine ebenfalls zum Sieden erhitzte Sodälösung mit 62 g Soda in $750 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ eingerührt. Nach der Fällung wurden 3,2 g einer mit Säure gereinigten und gerösteten Kieselgur in die Fällung eingerührt. Der Niederschlag wurde auf derutsche abgesaugt und mit 3 Liter heissem Wasser (Kondensat von ca. 90°C) ausgewaschen.

Die Trocknung des Kontaktes ist sehr temperaturempfindlich, am besten wird er auf einer schwach beheizten elektrischen Heizplatte bei $60 - 75^\circ$ getrocknet. Ueberhitzung beim Trocknen ist zu vermeiden.

Der Kontakt wurde mit einem Gemisch von Stickstoff/Wasserstoff (25 %/ 75 %) bei 400°C reduziert. Die Gasbeaufschlagung betrug 300 Liter Gas/ 50 cm^3 Kontakt, die Reduktion dauerte eine Stunde.

Zur Synthese wurde der Kontakt mit Synthesegas (Co : H_2 wie 1 : 2) bei 160° in Betrieb genommen. Der Betriebsdruck war 10 atü, die Gasbeaufschlagung 10 l Sy-Gas/h/ 100 cm^3 Kontaktvolumen. Der Kohlenoxydaumsatz betrug ca. 75 %, die Ausbeute 120 g/ cm^3 Nutzgas. Als höchste Betriebstemperatur wurde gegen Ende der Betriebszeit nach einer Laufzeit von fast 5 Monaten 175° erreicht. Ueber die Zusammensetzung der flüssigen Produkte gibt die nachstehende Uebersicht Auskunft.

1106 A

Betriebsstunden	1 - 502	662 - 1009	1009 - 1720	1720 - 210
Benzin - 200°	21,0 %	13,9 %	6,1 %	5,0 %
Dieselloil 200-320°	20,5 %	15,0 %	14,7 %	16,7 %
Weichparaffin 320 - 460°	25,8 %	22,9 %	23,8 %	21,5 %
Hartparaffin > 460°	32,7 %	47,2 %	55,4 %	56,8 %
Gesamtparaffin	58,5 %	70,1 %	79,2 %	78,3 %

Ein anderer Kontakt gleicher Zusammensetzung und Herstellung, jedoch auf ungereinigte KGr. 120, ergab unter gleichen Synthesebedingungen bei 160 - 164° während der ersten 1000 Betriebsstunden folgende Zusammensetzung der flüssigen Produkte: Benzin - 200° 5,9 %

Dieselloil 200-320°	17,5 %
Weichparaffin 320-460°	27,6 %
Hartparaffin > 460°	52,2 %
Gesamtparaffin	80,8 %

Die konzentrierten Kobalt-Mangan-Kontakte verbinden mit den Vorteilen einer ausserordentlich günstigen Syntherichtung und hoher Aktivität bei tiefen Temperaturen verschiedene schwerwiegende Nachteile: ihre ausserordentliche Empfindlichkeit bei der Herstellung, vor allem Dingen bei der Trocknung, und ihre geringe Kornfestigkeit. Ausserdem dürfte bei der Regeneration in salpetersaurer Lösung die Neigung des Mangens zur Abscheidung von MnO_2 unter Umständen gewisse Filtrationsschwierigkeiten zur Folge haben.

1107

C) Kobaltkontakte für die Oxosynthese

Die Entwicklung der Oxosynthese gab Veranlassung zu überprüfen, ob nicht durch einen speziellen Kobaltkontakt besondere Vorteile erzielt werden könnten. Für die Oxosynthese wurden sämtliche Kontakttypen des Kobalts, die verfügbar waren, erprobt, ohne dass man mit Sicherheit hätte erkennen können, dass ein bestimmter Kontakt hervorstechende Vorteile brachte. Thoriumkontakte, Thorium-Magnesium-Mischkontakte, Magnesiumkontakte und Kobalt-Mangankontakte zeigten sich im allgemeinen ziemlich gleichwertig. Festzustellen war nur, dass eine gewisse Abhängigkeit von der angewandten Kobaltmenge vorhanden war, sodass mit höheren Kobaltkonzentrationen günstigere Umsätze erzielt wurden. Da noch zu wünschen war, dass der Kobaltkontakt in der zweiten Phase der Oxosynthese, der Reduktion von Aldehyd zu Alkohol, eine stärker hydrierende Wirkung ausübt, wurden trägerlose Kobalt-Magnesium-Kontakte hergestellt, von der Zusammensetzung 100 Co, 15 - 30 MgO. Diese haben sich gut bewährt, erlaubten vor allem Dingen eine glatte und frühere Regeneration, sodass ihr Einsatz in besonderen Fällen eine Berechtigung hat. Da jedoch der Thorium-Magnesium-Mischkontakt von der Katorfabrik laufend in reichlicher Menge zur Verfügung stand, lohnte sich eine grössere Spezialherstellung nicht und die Oxosynthese arbeitete weiterhin mit den grosstechnisch hergestellten Kobaltkontakten.

Gegenwärtiger Stand der Kobaltkontakte

Die Entwicklung der Kobaltkontakte für die drucklose Benzinsynthese ist mit der Auffindung des Magnesium-Thorium-Mischkontaktes und seiner Bewahrung im Betrieb zu einem Stillstand gekommen. Die Anforderungen, die an einen Betriebskontakt unter diesen Bedingungen gestellt werden könnten, hinsichtlich Ausbeute, Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit waren erfüllt worden. Es muss fraglich er-

1107A 01037

scheinen, ob der reine Thoriumkontakt unter gleichen Bedingungen die genannten Anforderungen jemals in gleicher Weise noch erfüllen kann.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Mitteldrucksynthese. Hier ergeben sich unter Umständen für den reinen Thoriumkontakt günstigere Aussichten. Die Lenkung der Synthese nach der Paraffinseite hin, die beim Mitteldruck begünstigt wird, bietet hier für den Thoriumkontakt bessere Entwicklungsmöglichkeiten.

So verlockend die Paraffinsynthese mit Kobalt-Mangan-Kontakten auch erscheint, so dürfen wir jedoch nicht die früher geschilderten Schwierigkeiten übersehen werden, die heute noch einer Anwendung im Grossen entgegen stehen. Verbesserungen können hier gerade von der physikalischen Seite erwünscht sein und zu neuen Möglichkeiten führen.

Die Verwendung von Kobaltkontakten für die Oxosynthese lässt einer künftigen Entwicklung noch weiten Spielraum, besonders in der Richtung der spezifischen Reaktionslenkung.

Es soll noch erwähnt werden, dass sich Kobaltkontakte bei Methanisierungversuchen ebenso gut wie Nickelkontakte zur Zersetzung organischer Schwefelverbindungen bewährt haben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Kobaltkontakt zwar voraussichtlich nie die ausserordentlichen Variationsmöglichkeiten des Eisenkontaktes erreichen wird, dass er jedoch zur Lösung spezieller katalytischer Aufgaben, die im Einklang stehen mit seinem chemischen Charakter, nämlich der gegenüber Eisen verstärkten Hydrierwirkung, ausgezeichnet geeignet ist.