

20. Oktober 1938.

Die Herstellung von Kontaktmasse und Regenerierung von aus-
gebrauchter Masse der Benzinsynthese.

1. Allgemeines:

Abgesehen von den Bedingungen der Fahrweise der Benzinsynthese und der Zusammensetzung der Reinheit des Gases ist bei der Benzinherzeugung die Zusammensetzung, Struktur und Körnung des zur Anwendung kommenden Katalysators massgebend für die Ausbeute und Zusammensetzung der erhaltenen Rohprodukte.

Der Kontakt besteht im wesentlichen aus einer Mischung von Kobalt, Magnesiumoxyd und je nach den örtlichen Verhältnissen grösseren und kleineren Zusätzen an Thoriumoxyd, welche äusserst fein verteilt auf ein geeignetes Trägermaterial, und zwar eine Kieselgur bestimmter Struktur und Zusammensetzung aufgebracht wird. Der heutige Kontakt besteht aus:

- 200 Tl. Kieselgur
- 100 Tl. Kobaltmetall
- 8 Tl. Magnesiumoxyd
- 2,5 - 5 Tl. Thoroxyd

Während für die Hauptbestandteile des Katalysators die chemische Zusammensetzung massgebend ist, die analytisch leicht überprüft werden kann, ist naturgemäss bei dem Trägermaterial neben der chemischen Zusammensetzung auch Anzahl und Art der Diatomeen massgebend, d.h. über seine Eignung entscheidet neben einer mikroskopischen Untersuchung letzten Endes nur die katalytische Erprobung selbst. Es ist aber so, dass sich die verschiedensten Kieselgursorten als für diese Zwecke gut brauchbar erwiesen haben. Ferner gelingt es meistens, nicht direkt, verwendungsfähige Sorten durch einen einfachen Aufbereitungsgang für diese Zwecke brauchbar zu machen.

Der sorgfältig hergestellte Katalysator, der je nach den Betriebsbedingungen 5 - 7 Monate in ununterbrochenem Betrieb gehalten werden kann, wird nach dieser Betriebszeit einem Regenerierungsprozess unterworfen, bei welchem er von den Fremdstoffen, wie teerige Produkte und Schwefel befreit wird und auf neue Kieselgur aufgetragen wird.

Die sogen. Katalysatorfabrik, die dieser Erzeugung dient, muss

101258

also sowohl der Herstellung von neuem Kontakt dienen als auch der Regenerierung jenes Katalysators, h einer bestimmten Laufzeit aus den Benzinöfen ausgebracht wird. Nach einer ersten Füllung mit neuer Masse hat die Katalysatorfabrik vorwiegend die ausgebrauchte Masse zu regenerieren und nur jene Menge aus frischem Kobalt herzustellen, die infolge der unvermeidlichen Verluste ersetzt werden muss. Diese Verluste setzen sich aus Manipulationsverlusten beim Füllen und Entleeren der Öfen zusammen, sowie aus jenen geringen Mengen, die in Staubform im Synthesegas mitgerissen werden und sich vorwiegend in den Kühlern und Abscheidern wieder finden. Ein kleiner Verlust ergibt sich ferner bei der Regenerierung des Kontaktes. Diese gesamten Verluste liegen erfahrungsgemäss niedrig und können bei einer gut geleiteten Anlage mit ca. 5 - 10 % / Jahr eingesetzt werden.

2. Herstellung von Frischkontakten:

Diese Fabrikation dient also der 1. Füllung mit Kontaktmasse der neuen in Betrieb kommenden Benzinanlage, sowie der Deckung der vorerwähnten Verluste im normalen Betrieb. Die Herstellung gliedert sich in folgende Unterstationen:

- a) Auflösung der für die Katalysatorerzeugung vorgesehenen Grundstoffe, so vorwiegend Kobalt, Magnesiumoxyd und etwas Thorium-Hydrocarbonat in Säure, am zweckmässigsten in den meisten Fällen in Salpetersäure; hierauf wird diese Lösung mittels Filterpressen klarfiltriert und evtl., falls notwendig, von anderen chemischen Verunreinigungen, z.B. Kalk, falls dieser in den Rohstoffen in grösserer Menge vorhanden sein sollte, weiter gereinigt.
- b) Einstellung, Dosierung und Fällung dieser Lösung mit Soda und nachfolgende Aufbringung auf die Trägermasse. Diese Herstellung bildet den wichtigsten Teil der Katalysatorerzeugung. Die Arbeitsweise ist massgebend für die Schaffung der richtigen Verteilung auf dem Träger; Fehler an dieser Stelle wirken sich in der Laufzeit der Kontaktmasse aus.

501259 1318

- c) Anschliessend daran erfolgt die Trocknung und Körnung des Materials, wobei es darauf ankommt, ein gleichmässiges und verhältnismässig hartes Korn zu erhalten, ohne die Oberfläche der einzelnen Kügelchen oder Schotterteilchen durch die Bildung einer dichteren Schicht zu zerstören. Der sich bildende Staub wird abgetrennt und zurückgeführt.
- d) Der so gekörnte und getrocknete sogn. Rohkontakt wird in einer Reduktionsanlage der Einwirkung von Wasserstoff bestimmter Temperaturen ausgesetzt und hierbei unter möglicher Schonung anderer Bestandteile ein gewisser Teil des Kobalt-Oxydes und -Karbonates in Metall überführt.
- e) Nach einer Kühlung dieses heissen Kontaktes mit Wasserstoff oder Stickstoff erfolgt die Tränkung mit Kohlensäure oder Oel, die es gestattet, den Kontakt so weit vor der Oxydation zu schützen, dass die Überfüllung in die Transporteinrichtungen und später das Einfüllen dieser Kontakte in die Benzinöfen ohne besondere Schutzmassnahmen erfolgen kann. Es genügt während des Transportes und während der Einfüllung ein kleiner Zusatz von Kohlensäure.

3. Regenerierung von ausgebrauchter Masse:

Während im Vorhergehenden die Fabrikation der Katalysatormasse beschrieben wurde, ausgehend von reinem Kobalt, Magnesium und Thorium, wie dies für die Herstellung der 1. Füllung notwendig ist, ergibt sich für den normalen Betrieb einer Benzinsynthese die Forderung, die aus den Benzinöfen ausgebrachte Masse umzuarbeiten. Es hat sich hierbei, wenigstens bisher, als richtig und wirtschaftlich erwiesen, in 1. Linie die Kobaltmenge und einen Teil des Magnesiums als saure Lösung abzutrennen und nach einer sorgfältigen mechanischen und chemischen Reinigung in den Prozess an der Stelle a) der früher beschriebenen Frischherstellung einzusetzen.

Eine direkte Regenerierung gemeinsam mit der Kieselgur hat

101260

keine guten Resultate ergeben, da bei der in Frage kommenden Säurekonzentration durch die Auflösung bestimmter Bestandteile der Kieselgur die Aktivität so regenerierter Kontakte leidet. Bei den verhältnismässig geringen Kosten der benötigten Kieselgur empfiehlt es sich, diese abzutrennen und für andere Zwecke zu verwenden (s.B. Isolation etc.). Es hat sich auch als richtig erwiesen, einen Teil des Magnesiums während des Reinigungsprozesses der Kobaltlösung abzutrennen und auszuschleiden.

Da die in den Benzinanlagen ausgebrauchten Kontakte naturgemäss noch einen Teil der während der Produktion entstandenen Produkte in der Masse enthalten, sind Vorstufen notwendig, die sich wie folgt aneinanderreihen:

- a) Es empfiehlt sich, den aus dem Benzinofen ausgebrachten Kontakt, falls er noch pyrophor ist, in einer eigenen Fabrikationsstufe, der sog. Oxydationsanlage, schonend zu oxydieren und evtl. teilweise von seinem Paraffingehalt zu befreien. Im allgemeinen ist anzustreben, dass der Kontakt aus den Syntheseöfen mit wenig Paraffin und nicht entzündlich zur Regenerierung geliefert wird.
- b) Der wieder gekühlte Kontakt wird nun in einer eigenen sog. Lösestation mit Säure behandelt, wobei Kobalt, Magnesium und Thorium in Lösung gehen, allerdings auch einige Bestandteile der Kieselgur. Anschliessend wird die Kieselgur selbst in einer Filterstation abgetrennt.
- c) Die erhaltene Lösung wird in einer sog. Vorfällungsstation von einem Grossteil der Verunreinigungen, in erster Linie Eisen, Aluminium und Kupfer durch partiell Fällung mit Soda befreit. Dabei fällt alles Thorium mit aus. Die in Eisenschlamm enthaltene Thoriummenge wird nun in einer eigenen Station aufgearbeitet, oder falls nur ein geringer Thoriumgehalt vorhanden war, kann dieser Schlamm verloren gegeben werden oder anderen Zwecken dienen.
- d) Die weitere Reinigung erfolgt nunmehr durch Zusatz von Natriumfluorid, um in erster Linie gewisse

Kalkmengen abzutrennen, die im weiteren Prozess der Katalysatorherstellung schädlich wirken würden.

Die so erhaltene Lösung ist dann mit jener, die man aus frischem Kobalt herstellt, identisch, so dass der weitere Prozess nunmehr wie unter 2) erfolgt.

Einen Überblick über den Prozess der Kontaktherstellung gewährt das mitfolgende Fluss-Bild.