



Versuche über die Fällung der Kobaltkatalysatoren für die Synthese mit Kohlendioxyd-Ammoniakgasgemischen.

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 verwandt wurde. Die zuerst mit gasförmigem Ammoniak allein hergestellten Kontakte waren ohne Ausnahme inaktiv, auch die Ausfällung mit $NH_3 + CO_2$ -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 NH_3-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 hemmenden Einflusses einer hohen Ammonsalzkonzentration muss die Lösung der Nitrate 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 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 Einzel-

Keine Angabe der genauen Ergebnisse erzielt.



haltung der richtigen Fällungsbedingungen war die Ausfällung des Thoriums immer vollständig, während die Menge des nicht ausgefällten Kobalts etwa 1 % betrug, wenn die zur Fällung gebrachte 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 Zusätze angewandt werden, da dadurch die Ammonsalzkonzentration mitbedingt wird. Eine restlose Ausfällung des Magnesiums scheint bei Einhaltung wirtschaftlicher Verdünnungen der Fällungslösungen schwer zu erzielen^{zu}/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 NH_3 mit etwa 300 Liter je Stunde und 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 NH_3 -Strom abgestellt und unter weiterem 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 380° 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.



Als Beispiel für die Wirksamkeit des mit 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 % H_2 . Zur Belegung der Katalysatoren wurde nach 11, 17, 25 und 31 Betriebstagen während jeweils einer Stunde H_2 übergeleitet. Die Betriebstemperatur betrug anfänglich 180° und wurde nach 95 Stunden auf 185° und nach 380 Stunden auf 190° erhöht. Die Gesamtbetriebszeit betrug 5 Wochen. Die bei einmaligem 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	$\text{CO } 4,5\% \text{ ThO}_2$ $13,5\% \text{ MgO}$	$\text{Co } 3\% \text{ ThO}_2$ $15\% \text{ MgO}$	$\text{Co } 1\% \text{ ThO}_2$ $17\% \text{ MgO}$	$\text{Co } 18\% \text{ MgO}$
--	--	--	--	-------------------------------

	Ausbeute in g flüssige Produkte (AK-Benzin + Öl)			
3	106	101	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 Ncbm Idealgas mit $33 \frac{1}{3}\% \text{ CO}$ u. $66 \frac{2}{3}\% \text{ H}_2$			
	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 % ThO_2 -haltigen nicht wesentlich zurücksteht.

Bei öfter eingeschalteter Belebung der Kontakte durch einstündige H_2 -Behandlung in Abständen von nur 1 bis 2 Tagen konnten noch günstigere Durchschnittsausbeuten erzielt werden.

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

