

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 20. 10. 1941
Abtg. EL Noe/Al.

7296

Datum:	21.10.1941
Lfd. No.:	1177
Rechnung:	

Herrn Dir. Alberts
Herrn Dr. Gohske.

Herr.: Konzentrierte Kohalt-Kontakte.

Als Katalysator für eine erhöhte Paraffin-Erzeugung in der Mittel-
druck-Synthese wurde unter Berücksichtigung aller Umstände folgende
Zusammensetzung festgelegt:

100 Gg 15 ZnO, 15 Kgr.

Die wichtigsten Daten, welche wir mit derartigen Kontakten erhal-
ten haben, sind aus Anlage I zu entnehmen.

Ferner legen wir bei eine genaue Verschrift über die Herstellung
dieses Katalysators mit Hinweisen darauf, was besonders zu beachten
ist.

Ddr.: Ha.
Hg.

Rae

Anlagen.

Anlage I.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.
Oberhausen-Holten

Mitteldruckversuche mit konzentrierten Co-ThO₂-Katalysen.

100 Co 15 ThO₂ 12.5 Kgr. 100 Co 15 ThO₂ 25 Kgr.

A. Kontakt.

Versuchs-Nr.		191		149
Kontakt Bez.		Kt. v. 24.5.39		P 2149
Herstellung		halbtechnisch		Labor
Reduktion	8 l Kt.	20 m ³ N ₂ H ₂ /h 2 Std.	4 g Co 390°	1/4 Std.
			320°	
	8 l "	20 m ³ " /h 1 1/4 Std.	300 l N ₂ H ₂	
			300°	
Angewandte Menge	I. Stufe	4200 cm ³ Kt. = 1503 g	50 cm ³	= 27.7 g Kt.
g Co/l		300 g		200 g
	II. Stufe	1470 cm ³ Kt. = 555 g		-

B. Synthesbedingungen.

Druck	I. Stufe	10 atü	Nur	{ 10 atü bis 3711 Std. 16 atü v. 3711-5663 Std.
	II. Stufe	20 atü	1. Stufe	
Temperatur	I. Stufe			
	Anfahrt	150° - 170°		160 - 165°
	Weitere Betr. St.	176°		170 - 185°
	II. Stufe			
	Anfahrt	165 - 175°		
	Weitere Betr. St.	179 - 184°		
Gasart		3y-Gas		3y-Gas
Gasführung		gerader Durchgang		gerader Durchgang
Gasmenge	I. Stufe	100 l/1 Ktramm		100 l/1 Ktramm
	II. Stufe	100 l Restgas der I. Stufe		
		je 1 Ktramm		
Betriebsdauer	I. Stufe	3093 Std.		5663
	II. Stufe	1925 Std.		

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Mitteldruckversuche mit konzentrierten Co-ThO₂-Katalysen.
(Fortsetzung)

100 Co 15 ThO₂ 12.5 Kgr. 100 Co 15 ThO₂ 25 Kgr.

<u>C. Umsetzung.</u>	I.+ II. Stufe	I. Stufe	
Kontraktion %	70	60	65
CO-Umsatz	85	72	78
CO als CO ₂	0	0	0
CO als CH ₄	10	10	15
CO-Verfl. Grad	90	90	87
H ₂ -Umsatz	87	76	85
CO+H ₂ -Umsatz	86	74	83
<u>D. Ausbeute.</u>			
Gasol g/Nm ³ Nutsgas	15	10	13
flüss. Prod. g/Nm ³ Nutsgas	130	100	110
Ges. Ausbeute " "	145	110	123 (142 g/90%Umw.)
<u>E. Zusammensetzung der Produkte.</u>			
<u>Siedelage:</u>			
Benzin (-200° C) Gew. %	22		37
Öl (200-320° C) "	24		27
Weichparaffin (320-460° C)	21		17
Hartparaffin (460° C)	33		19
Gesamtparaffin	54		36
<u>Olefine:</u>			
Benzin Vol. %	16		13
Öl "	12		6
Weichparaffin Jodzahl	6		3
Hartparaffin Jodzahl	3		2

Herstellung des verdichteten Co-ThO₂-Kontaktes.

Die Herstellung des konzentrierten Co-Kontaktes verläuft grundsätzlich ähnlich wie die normale Co-Fällung: Vorgelegte ~~Säurelösung~~ kochende Soda-Lösung, Zugabe der heißen Co-Nitratlösung und Zugabe der Kieselgur. Veränderungen ergeben sich lediglich aus der Anpassung der größeren Konzentration an die vorhandenen Verhältnisse.

100 g Co in der Form des Nitrates durch Auflösung von Co-Bendellin in HNO₃, sowie 15 g ThO₂ in salpetersäurer Lösung wurden mit dest. H₂O auf ein Volumen von 1500 cm³ gebracht und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wurden 244 g Soda in 1000 cm³ H₂O gelöst und aufgekocht. In die kochende Soda-Lösung wurde unter dauerndem, intensiven Turbinieren die erhitzte Co-Lösung in ruhigen, gleichmäßigen Schichten zulaufen lassen. Nach Zugabe der Co-Lösung wurde noch etwa 10 - 15 Sek. weitergerührt, 15 g Kieselgur zugegeben, neuerdings zur Vereinheitlichung der Masse kräftig durchgerührt und schließlich der Kontaktbrei auf die Nutsche gegeben. Nach Absaugen der Mutterlauge wurden mit $\frac{1}{2}$ 6000 cm³ kochend heißem Wasser in 20 Portionen zu je 300 cm³ ausgewaschen. Die Schichtdicke des Kuchens betrug 22 mm. Die Dauer der Auswaschung erstreckte sich über 1 Std. 20 Min.

Die Trocknung des Kontaktes erfolgte entweder auf offener Heizplatte an der Luft bei einer Temperatur von 75 - 80° oder im Trockenschrank mit Luftumwälzung und wenig Frischluft bei 103°.

Die Reduktion wurde stets bei Temperaturen vorgenommen, die nicht über 350° lagen. Normalerweise wurden 4 g Co mit 300 l H₂ bei 350° 45 Min. lang reduziert. (Halbtechnische Reduktion s. Anlage I unter A. Kontakt!)

Der konzentrierte Co-ThO₂-Kontakt erleidet infolge seines geringen Gehaltes an Kieselgur während seiner Herstellung eine beträchtliche Schrumpfung. Folgende Zahlen wurden festgestellt:

Für 100 g Co gefällt	Volumen	Schwund
1. Feuchter Kontaktkuchen von der Nutsche	780 cm ³	} 62%
2. Getrockneter Kontakt	300 cm ³	
3. Reduzierter Kontakt	180 cm ³	

Der Gesamtschwund des Kontaktes vom feuchten Zustand bis zur voll-
(Fortsetzung Seite 2)

gegenseitigen Reduktion beträgt demgemäß 77%.

Die Koruhärte ist entsprechend der geringen Trägermenge sehr gut.

Im Folgenden sind die wichtigsten Punkte aufgeführt, die, soweit bis heute zu übersehen ist, von Einfluß auf die Herstellung sein können.

1. Es war nötig, die Konzentration der Fällungslösungen zu erhöhen:

Früher: 25 g Co in 750 cm³ H₂O + 61 g Na₂CO₃ in 750 cm³ H₂O.

Gegen: 100 g Co in 1500 cm³ H₂O + 244 g Na₂CO₃ in 1000 cm³ H₂O.

Damit wurde die Konzentration der Co-Lösung verdoppelt, die der Sodälösung verdreifacht.

2. Die größere Menge von Reaktionsteilnehmern erfordert etwas längere Zeit zur Umsetzung bei der Fällung. Es ist vorteilhaft, vor der Zugabe der Kieselgur die Rührzeit zwischen beendeter Fällung und Kieselgurzugabe zu verlängern.

3. Der Frage der Auswaschung wurde besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Es wurde möglichst so gearbeitet, daß der gefällte Kuchen auf der Hutche eine Schichtdicke von 21 - 25 mm besaß. Bei verschiedenen konzentrierten Co-ThO₂-Kontakten wurde die Auswaschung verkürzt und festgestellt, wie weit der Nitratgehalt im Kontakt entfernt werden war. Es ergab sich folgendes Bild:

Kt.Zusammensetzung	Gef.Co-Menge	Angewandte Waschwasser- Menge	Waschwasser in % der Kern.Wasch.	Nitrat- gehalt % v. Co	
Kontaktgruppen					
1. 100 Co 15 ThO ₂	12.5 Kgr	25	3 l	100	0.12
"	"	100	3 l	25	0.22
"	"	100	6 l	50	0.16
"	"	100	12 l	100	0.15
2. 100 Co 15 ThO ₂	15 Kgr.	100	3 l	25	0.29
"	"	100	6 l	50	0.24
"	"	100	12 l	100	0.23
3. 100 Co 15 ThO ₂	50 Kgr.	50	3 l	50	0.17
"	"	75	3 l	33	0.13
4. 100 Co 15 ThO ₂	100 Kgr.	50	3 l	50	0.13
"	"	75	3 l	33	0.25

Hieraus geht hervor, daß zur Auswaschung des Nitrates beim konzentrierten Co-Kater weniger Waschwasser erforderlich ist, als beim normalen Co-Kater.

Trotz erheblich herabgesetzter Wassermenge ist jedoch die Waschdauer (Nutsche) gegenüber dem normalen Co-Kater wesentlich länger, und zwar ungefähr linear proportional der Co-Dichte. Es ist denkbar, daß dies bei Filterpressen günstiger wird.

4. Bei der Reduktion des konzentrierten Co-ThO₂-Kontaktes im Großbetrieb wird außer der Einhaltung einer niedrigen Arbeitstemperatur zu beachten sein, daß aus einem Volumen Kontakt eine etwa dreifache Menge H₂O und CO₂ in das Reduktionsgas gelangt, gegenüber dem normalen Kontakt. Ferner ist der beträchtliche Schwund während der Reduktion zu berücksichtigen für die Verteilung des Reduktionsgases im Reduktionstrog.

5. Bei dem Anfahren des reduzierten Kontaktes für die Synthese gilt, daß die außerordentliche Reaktionsfähigkeit eine besondere Sorgfalt und Vorsicht notwendig macht. Das Anfahren muß daher unter Anwendung aller Vorsichtsmaßnahmen geschehen, die geeignet sind, ein Durchgehen des Ofens zu verhindern.

Rue. Kuhn