

C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffe können in einer nachgeschalteten Ölwäsche leicht herausgewaschen werden. Die Kondensation kombiniert mit der Ölwäsche kann so eingerichtet werden, dass automatisch eine gewisse Fraktionierung der Produkte erreicht wird. In der Ölwäsche werden rund 20% der flüssigen Produkte und 5-10 g/Nm³ ($CO + H_2$) C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffe gewonnen.

e) Weiterverarbeitung.

Die Weiterverarbeitung der Primärprodukte hängt von den gewünschten Enderzeugnissen ab. Bezüglich ihrer Verwendungsmöglichkeiten sind die Primärprodukte wie folgt zu charakterisieren:

1) Atm. Druck-Synthese: (siehe Zahlentafel 1)

Die gewonnenen C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffe enthalten etwa 60% C_4 und 40% C_3 Kohlenwasserstoffe, die je zur Hälfte gesättigt und ungesättigt sind. Die Ungesättigten können in bekannter Weise zu hochwertigem Polymerbenzin polymerisiert werden. Die Gesättigten werden gewöhnlich in Flaschen unter einem Druck von 10 - 15 atm. in flüssiger Form abgefüllt und dienen als Treibstoffe für Lastwagen oder als Haushaltsgas zur Beleuchtung oder Bremszwecken.

Die in der Aktiv-Kohle-Anlage bzw. Ölwäsche gewonnenen leichtsiedenden Benzine mit einem Siedepunkt von etwa 145°C und einer Oktanzahl von ca. 60 nach Research brauchen nur stabilisiert zu werden, um in Mischung mit Spaltbenzin und Polymerbenzin oder mit Benzol fertiges Autobenzin zu ergeben.

Die flüssigen Produkte, die höher als etwa 145°C siedend, bestehen zu etwa 20% aus Paraffingasöl mit einem Siedeanfangspunkt von etwa 320°C, zu etwa 40% aus einer Dieselöl-Fraktion zwischen 200 und 300°C siedend, aus etwa 25-30 % Schwerbenzin in den Siedegrenzen 140-200°C und etwa 5-10% Zwischenfraktion zwischen 300 und 320°C.

Da die Oktanzahl des Schwerbensins sehr niedrig liegt, muss es durch einen Reforming-Prozess in der Öl-splatanlage in klopffestes Bensen überführt werden.

Die Dieselölfraction hat eine Cetanzahl von etwa 90 bis 100 und liegt damit in ihrer Zündwilligkeit sehr erheblich über normalen Gasölen. Diese Fraction ist also ausserordentlich geeignet, um minderwertige Dieselöle aufzubessern oder in Mischung mit Steinkohlen-Teeröl ein marktfähiges Dieselöl herzustellen.

Der Paraffingatsch dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt von 52°C und von Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von $85-90^{\circ}\text{C}$.

2) Synthese bei erhöhtem Druck.

Der Charakter der Produkte ist gemäss Zahlentafel 2) überwiegend paraffinischer Natur unter Erhöhung des An-teiles an schwer siedenden Produkten. Insbesondere ist der Anteil des Leichtbensins wesentlich kleiner als bei der Synthese unter atm.Druck, der Anteil der hochsiedenden Paraffine dagegen grösser. Im Prinzip bleibt die Verwen-dungsmöglichkeit für die Primärprodukte die gleiche.

Entsprechend dem erhöhten Anfall an hochsiedenden Produkten kann die Möglichkeit wirtschaftliches Interesse haben, die über 300°C siedenden Anteile durch mildere Thermische Cracking überwiegend in Dieselöl zu überführen.

Spaltbensine aus den Primärprodukten werden in vollkommen ausreichender Weise mit Bleicherde raffiniert und danach einer normalen Laugewäsche unterworfen. Das Spaltbensin spricht gut auf die üblichen Inhibitoren an. Die Bleisempfindlichkeit der gewonnenen Bensine ist gut.

f) Stoff- und Energiewirtschaft.

Der Bedarf an Synthesegas ist durch die früher

angegobenen Ausbeutesahlen bestimmt. Er kann zu 10 bis 15% aus den freien Restgasen der Benzinfabrik durch Spaltung gedeckt werden. 85-90% müssen durch Neueinsatz von Brennstoffen hergestellt werden. Das Syntheserestgas findet zum Teil Verwendung zur Beheizung der Feinreinigung, der Öl-Destillation und der Weiterverarbeitungsanlagen. Der darüberhinaus anfallende Teil kann zur Erzeugung von Dampf und elektrischer Energie verwendet werden, soweit nicht ausserhalb des Betriebes der Benzinfabrik selbst Verwendung hierfür vorhanden ist.

Der Stromverbrauch beträgt bei der Niederdruck-Synthese je nach Art des Vergasungsverfahrens ca. 600 bis 800 kWh je Tonne Autobenin. Er kann vollständig aus dem verfahrensmässig in der Benzinfabrik anfallenden Dampf gedeckt werden.

Bei der Synthese unter erhöhtem Druck beträgt der Bedarf an elektrischer Energie je nach dem angewandten Vergasungsverfahren 1700 bis 2000 kWh je Tonne Autobenin. Dieser Energiebedarf kann vollständig aus den in der Benzinfabrik selbst anfallenden Dampf- und Restgasen erzeugt werden, wenn keine Synthesegaserzeugung aus Spalt- und Restgasen durchgeführt wird. In diesem Falle ist ein Bruchteil der Gesamtmenge an Energie gesondert zu erzeugen.

6) Anlagekosten und Eisenbedarf für den Bau einer Synthesanlage

Die Anlagekosten ausgeführter Anlagen liegen bei ca. 600.- RM je Tonne Autobenin, bei Verwendung von Koks und Koksöfengas als Ausgangsstoff. Bei Verwendung von Braunkohle als Ausgangsstoff liegen die Anlagekosten wegen der höheren Kosten für die Vergasungsanlagen bis 20% höher. Die genannten Zahlen für die Anlagekosten umfassen die vollständige Benzinsynthese einschliesslich Gaserzeugung und Aufarbeitung der Produkte mit allen Nebenanlagen,

ausgenommen sind die Anlagen zur Katalysator-Herstellung und zur Herstellung der Feinreinigungsmasse. Die Zahlen setzen eine Anlagegröße von etwa 30 000 Jahrestonnen Autobenzin voraus.

Der Bedarf an Eisen und Stahl für eine Syntheseanlage einschliesslich Wassergasgeneratoren und Anlagen zur Aufarbeitung der Produkte beträgt etwa 600 kg je Jahrestonne.

Abschrift!

Rohchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Awb/Schl.

20. Oktober 1932⁹²

Streng vertraulich!

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 Benzinerzeugung 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 sog. Katalysatorfabrik, die dieser Erzeugung dient, muss

diese sowohl der Herstellung von neuem Kontakt dienen als auch der Regenerierung jenes Katalysators der nach einer bestimmten Laufzeit aus den Bennisöfen 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 Bennisanlage, 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, Denierung 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.

- 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) Dieser gekörnte und getrocknete sog. 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 -Carbonates in Metal überführt.
- e) Nach einer Kühlung dieses heissen Kontaktes mit Wasserstoff oder Stickstoff erfolgt die Tränkung mit Kohlensäure oder Öl, 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 Benzinsöfen 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 in 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 Benzinsöfen 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

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 auszuscheiden.

Da die in den Bensenanlagen ausgebrachten 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 Bensenofen 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. In allgemeinen ist anzustreben, dass der Kontakt aus den Synthesöfen 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. Verfallungsstation von einem Grossteil der Verunreinigungen, in erster Linie Eisen, Aluminium und Kupfer durch partielle Fällung mit Soda befreit. Dabei fällt alles Thorium mit aus. Die im 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.