

Referat: Dr. Roelen, Ruhrchemie A.G.

Über die Vermehrung des Paraffinanteils in den Produkten der bestehenden Synthese-Anlage.

Bereits auf der Arbeitstagung in Berlin im September 1940 konnten wir darüber berichten, dass es mittels Eisen-Katalysatoren leicht möglich ist, die Synthese zu vorwiegend festem Paraffin zu lenken. An dem damals näher erläuterten Beispiel 12 war ersichtlich, dass Paraffinanteile von 64 % und mehr auf diese Weise erhalten werden können. Die jetzt gestellte Aufgabe sieht jedoch vor, dass die Vermehrung des Paraffinanteils mit den bereits bestehenden Synthese-Anlagen erzielt werden soll. Aus diesem Grunde kommt eine Benutzung von Eisen-Katalysatoren einstweilen nicht in Frage.

Wie zahlreiche Versuche von uns ergeben haben, ist auch die Anwendung von Nickel- oder nickelhaltigen Katalysatoren für die Erzeugung von vorwiegend festem Paraffin nicht möglich, im übrigen in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Stellen über nickelhaltige Katalysatoren.

Zur Lösung der vorliegenden Aufgabe bleiben nur Kobalt-Katalysatoren übrig. Da ausserdem hohe Paraffinanteile bei kontinuierlicher Arbeitsweise die Anwendung von erhöhtem Druck erforderlich machen, so beschränken sich alle nachfolgenden Ausführungen auf die Mitteldruck-Synthese mittels Kobalt-Katalysatoren.

Schon vor mehreren Jahren haben wir im Laufe unserer Untersuchungen über Kobalt-Katalysatoren auch solche gefunden, welche max. Paraffinausbeuten bringen. Es hat sich damals gezeigt, dass dies Ergebnis mit Katalysatoren verschiedener Zusammensetzungen erreicht werden kann, insbesondere auch durch Anwendung verschiedenartiger Aktivatoren. Diese Versuche haben wir bereits gegen Ende 1939 abgeschlossen, weil das gesteckte Ziel damals bereits erreicht wurde. Über diesen Stand der Paraffin-Synthese seien nachfolgend einige Einzelheiten mitgeteilt.

Wir haben gefunden, dass bei der Mitteldruck-Synthese höhere Paraffinanteile erreicht werden können, wenn man konzentrierte Kobalt-Katalysatoren anwendet. Es kommen hier Kobaltdichten von beispielsweise 300 in Frage oder auch noch darüber wie z.B. 500. Als Aktivatoren haben sich vor allem Thorium sowie Mangan als vorteilhaft erwiesen. Ausserdem enthalten diese konzentrierten Kobalt-Katalysatoren noch in der üblichen Weise Kieselgur, entsprechend ihrer Kobaltdichte.

Mit derartigen konzentrierten Kobalt-Katalysatoren lassen sich ohne weiteres Paraffinanteile von 50 - 80 % erzielen, und zwar unter sonst optimalen bzw. normalen Synthese-Bedingungen. Die Ausbeuten liegen also in der üblichen Höhe. Die Lebensdauer beträgt 6 Monate und mehr. Die Aktivität ist sehr hoch, was sich in niedrigen Betriebstemperaturen äussert. Diese liegen zwischen 165° und 180°.

Was den Druck und die Temperatur angeht, so kann also diese Paraffin-Synthese mittels Kobalt-Katalysatoren vom Standpunkt des Synthese-Betriebs aus auch im grossen in den vorhandenen Mitteldruck-Öfen verwirklicht werden.

Vorarbeiten wären jedoch noch für die Herstellung derartiger Katalysatoren im grossen zu leisten. Zunächst wäre festzustellen, welche Mehrmengen an Kobalt bzw. Thorium zur Verfügung stehen. So dann wäre die Herstellung derartiger Katalysatoren in der Katorfabrik einzuleiten, insbesondere die Regeneration derselben. Hierüber liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor, insbesondere was manganhaltige Kontakte angeht. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich mit Erhöhung der Kobaltdichte auch die Kosten der Regeneration erhöhen werden, wenn auch nicht im gleichen Verhältnis.

Es ist dankbar, dass man aus dem einen oder anderen Grund die Zusammensetzung der Katalysatoren nicht sofort zu so äussersten Werten verändern will, wie sie zur Erreichung der Höchstmengen an Paraffin notwendig wären. In diesem Fall würde es auch möglich sein, mittlere Zusammensetzungen anzuwenden. Einzelne derartiger Katalysatoren haben wir bereits hergestellt und mit Erfolg geprüft. Wie gross allerdings die Zunahme des Paraffinan-

teils gegenüber der jetzigen Katalysatormischung ist, kann noch nicht für jede einzelne Zusammensetzungsänderung angegeben werden, nämlich in Abhängigkeit von der Art und Menge der Aktivatoren und Art und Menge der Kieselgur usw. Hierüber sind noch weitere Versuche erforderlich.

Zum Schluss seien noch die Paraffinausbeuten mitgeteilt, welche mit den konzentrierten Kobalt-Katalysatoren als Durchschnittszahlen während längerer Betriebsperioden in halbtechnischen Öfen erhalten wurden:

	Konz. Co-Th-Kator	konz. Co-Mn-Kator
Weichparaffin (320 - 460°)	21 %	22 %
Hartparaffin (>460°)	33 %	42 %
Gesamtparaffin	54 %	64 %

Hieraus ersieht man, dass sich durch Kracker des erheblich vermehrten Hartparaffin-Anteils die Menge des für die Fettsäureerzeugung geeigneten Paraffins gegenüber jetzt wesentlich vermehren lässt. Aber auch die unmittelbar gewonnene Menge des primärgebildeten Weichparaffins ist mit 22 % gegenüber der z.Z. im Mittel mit 17 % erzeugten Menge um rund 30 % erhöht.

Martin bemerkt zu diesen Ausführungen, dass 1. der erhöhte Kobaltbedarf nach Ansicht der Reichsstellen im Verlauf dieses Krieges durch Neuzugänge wahrscheinlich gedeckt werden kann, 2. der erhöhte Hartparaffinanteil gekrackt und hydriert werden muss.

Meier empfiehlt die Verwendung von alkalisierten Kobaltkontakten, doch wird allgemein hierzu bemerkt, dass die durch die Alkalisierung erreichte Erhöhung der Paraffinausbeute nur kurze Zeiten anhält, und dass die Lebensdauer dieser Katalysatoren für den Betrieb zu gering ist.

Hochschwender glaubt, dass vor allem eine Durchführung der Synthese bei möglichst tiefen Temperaturen Vorbedingung für eine erhöhte Paraffinbildung ist. Gleichzeitig mit der Anwendung von tiefen Temperaturen müsste eine Verkürzung der Kontaktlebensdauer, eine Verminderung der Belastung und vermehrte Extraktion erfolgen.

Von verschiedenen Seiten wird auf die wirtschaftliche Frage hingewiesen. Die vorgeschlagenen Massnahmen bedingen einmal einen erhöhten Kontakt- und Betriebsaufwand, und zum andern erbringt der Paraffingatsch einen geringeren Verkaufserlös als alle anderen Syntheseprodukte. Vor allem wird sich die Spaltung von Hartparaffin wirtschaftlich sehr ungünstig auswirken.

Löpman kann aus dem Grossbetrieb bestätigen, dass das Kontaktalter einen wesentlichen Einfluss auf die Paraffinproduktion hat. So fiel bei den Chemischen Werken Essener Steinkohle durch Erhöhung des Ofenalters die Paraffinmengen von 600 auf 480 moto also auf rund $\frac{1}{5}$ ab.

Allgemein wird darauf hingewiesen, dass eine Verschiebung der Syntheseprodukte nach den hohen Kohlenwasserstoffen hin vor allem eine Erhöhung der Hartwachsproduktion also des über 460° siedenden Anteils bringt, während die Gatschfraktion ($320-460^{\circ}$) nur geringfügig erhöht wird. Eine Erweiterung der Siedegrenzen der Gatschfraktion kommt nicht infrage, da die unten und oben anschliessenden Kohlenwasserstoffe für die Verarbeitung auf Fettsäure nicht geeignet sind.

Martin schlägt abschliessend vor, dass weitere Versuche zur erhöhten Gatschherstellung auf dem Gebiet der Normaldrucksynthese durch die Brabag und auf dem Gebiet der Mitteldrucksynthese durch die Ruhrchemie ausgeführt werden. Hierüber soll von beiden Stellen baldigst ausführlich berichtet werden.

gez. F e i s s t.