

500280
2441 - 24/5001 - 112

Herrn Prof. K a r t i n .

Bezt.: Verzehrung des Gatschanteilos.

Zu den Möglichkeiten, den Gatschanteil bei Niederdruck-Kobalt-synthese zu vermehren, konnten wir folgendes ermitteln:

1. Verringerung des Magnesiumgehaltes bzw. Übergang zu reinen Thoriumkontakten dürfte keinen Erfolg bringen, sowohl der Paraffingehalt nicht nennenswert in die Höhe geht als auch die Gesamtausbeute wesentlich geringer sein dürfte (insbesondere unter Berücksichtigung der längeren Laufzeit der magnesiumhaltigen Kontakte).
2. Die Anwendung kohlenoxydreicherer Gase ist bereits wiederholt untersucht worden. Beispielsweise haben wir halotechnische Versuche über 800 bis 1200 Stunden gefahren und dabei unter Anwendung eines Kreislaufes 1 + 0,5 aus Wassergas 10 bis 25% Paraffin insgesamt erhalten. Hieraus ist zu schließen, dass eine geringe Erhöhung des Kohlenoxydgehaltes den Gatschanteil nicht nennenswert erhöhen wird.

Andererseits haben unsere Versuche ergeben, dass bei geradem Durchgang eine Erhöhung des Kohlenoxydgehaltes die Lebensdauer bzw. die Ausbeute verringert. Einzelheiten bitte ich aus den beiden anliegenden Kurvenblättern zu entnehmen.

Im übrigen glaubt Herr Alberts, dass es sich lohnen würde, einmal einen derartigen Grossversuch zu machen. Ausserdem verweist er auf die zur Zeit bei Auhlmann mit Wassergas in Gang befindlichen Öfen.

3. Vor längerer Zeit haben wir gefunden, dass ein Zusatz von Ammoniak zum Synthesegas den Paraffinanteil erheblich vergrössern kann (Rummel). - Beispielsweise bewirkt ein Zusatz von 5% Ammoniak zu kohlendioxidfreiem Synthesegas bei einem reinen Thoriumkontakt, dass der Katalysator innerhalb von 70 Stunden eine Paraffinbeladung von 570 Gew.% (bezogen auf Kobalt) aufwies. Versuche mit geringerer Ammoniakzusatz sowie solche mit magnesiumhaltigen Kontakten sind noch nicht ausgeführt.

Durchschrift

Oberhausen-Höfen, den 2.10.1941.

Abt. VL Ess/FA.

0028

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 diese Vermehrung des Paraffinanteils mit den bereits bestehenden Synthese-Anlagen erzielt werden soll. Aus diesem Grunde kommt eine Benützung von Eisen-Katalysatoren 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 reine 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 umfangreichen 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 mittels Kobalt-Katalysatoren damals vollständig erfüllt werden konnte. Über diesen Stand der Paraffin-Synthese seien nachfolgend einige Einzelheiten mitgeteilt.

wir haben gefunden, dass bei der Mitteldruck-Synthese hohe Paraffinanteile erreicht werden können, wenn man hoch 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. Im folgenden gebe ich für je einen konzentrierten Co Th- und konzentrierten Co Mn-Katalysator Durchschnittszahlen über den Syntheseverlauf während einer längeren Betriebsperiode, wie sie in halbtechnischen Öfen erhalten wurden (s. Anlage).

Aus den genannten Zahlen betreffend Drucktemperatur usw. geht hervor, dass diese Paraffin-Synthese mittels Kobalt-Katalysatoren von Standpunkt des Synthese-Betriebs aus auch im grossen in den vorhandenen Mitteldruck-Öfen verwirklicht werden könnte.

Vorarbeiten wären jedoch noch für die Herstellung derartiger Katalysatoren im grossen zu leisten. Zunächst wäre festzustellen, welche Mengen an Kobalt bzw. Thorium zur Verfügung stehen. Sodann 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 denkbar, 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 möglich sein, mittlere Zusammensetzungen anzuwenden. Einzelne derartiger Kataly-

entereu haben wir bereits hergestellt und mit Erfolg geprüft.
Wie gross allerdings die Zunahme des Paraffinanteils 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 Kiesel-
gur usw. Hierüber sind noch weitere Versuche erforderlich.

Konzentrierter Co-Th-Kator. Konz. Co-Mn-Kator.

Temperatur °C	175 - 170	165 - 160
Druck atü	10	10
Gasart	Sy - Gas	Sy - Gas
Gasführung	gerader Durchgang	gerader Durchgang
Gasdurchsatz	normal	normal
Kontraktion %	70	60
CO - Umsatz %	85	65
CC als CO ₂ %	0	0
CO als CH ₄ %	10	11
CC - Verfl. Grad %	90	89
H ₂ - Umsatz %	87	68
CO + H ₂ - Umsatz %	86	65
Ausbeute:		
Gasol g/Km ³ Nutsgas	15	10
flüss. Prod. g/Km ³ Nutsgas	130	100
Gesamtausbeute	145	110
Siedelager:		
Benzin (-200°C) Gew. %	22	20
Öl (200-320°C) "	24	16
Weichparaffin (320-460°C)	21	22
Hartparaffin (460°C)	33	42
Gesamtparaffin	<u>54</u>	<u>64</u>
Olefine:		
Benzin Vol. %	16	18
Öl "	12	12

satoren haben wir bereits hergestellt und mit Erfolg geprüft. Wie groß allerdings die Zunahme des Paraffinanteils 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 Paraffinausteuten mitgeteilt, welche mit den konzentrierten Kobalt-Katalysatoren als Durchschrittszahlen während längerer Betriebsperioden in halotechnischen 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 Cracken 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.