

Der Einfluss des Kobalt- und Kieselgurgehaltes auf die
Wirksamkeit von Benzinsynthese- Katalysatoren.

I) Die bis heute vorliegenden Betriebserfahrungen über die je cbm Synthesegas erhältliche Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen haben klar erwiesen, dass die auf Grund der Ergebnisse des "Rauxeler - Versuchsofens" für sämtliche Anlagen als Massstab genommene Ausbeute von 100 g je Normalkubikmeter Synthesegas - bei einstufigem Verfahren und einem Durchsatz von 1000 m³ je Stunde und Ofen - nicht erreicht worden ist. Man hat versucht, diese Tatsache aus verschiedenen Umständen herzuleiten, jedoch ohne eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben. Unseres Erachtens liegt dieser scheinbare Unterschied in der Ofenleistung nur in dem höheren Kobaltinhalt des "Rauxeler - Versuchsofens", der mit 1400 kg Kobalt 500 - 600 kg, d.i. 50 - 65%, mehr Kobalt enthielt als die heutige Ofenfüllung.

Um die Sollerzeugung der Anlagen bei dieser Minderleistung der Kontaktöfen einzuhalten, ist man dazu übergegangen, für den Ausbau der vorhandenen Anlagen bzw. für die neu zu errichtenden Werke die Anzahl der für 1000 cbm Synthesegas erforderlichen Kontaktöfen von 1,0 (Rauxeler Ofen) auf 1,4 heraufzusetzen. Auf diese Weise war man wieder genau auf die für die Leistung des Rauxeler Ofens erforderliche Menge Kobalt zurückgekommen, nur mit dem Unterschied, dass diese gleiche Kobaltmenge auf einen um 40% größeren Ofenraum verteilt war. So waren - um ein Beispiel zu nennen - für eine Anlage mit einer Jahresleistung von 25 000 t Flüssigprodukt nach den Ergebnissen des Rauxeler Ofens (1400 kg Kobalt) 25 Öfen mit insgesamt 350 t Kobalt erforderlich. Nach dem heutigen Kontakt, bei dem maximal 1000 kg Kobalt in den Ofen einzufüllen sind, sind für die gleiche Leistung nach dem neuen Gasofenverhältnis 1,4 - 35 Öfen erforderlich mit ebenfalls insgesamt 350 t Kobalt! Durch die Herabsetzung des Kobaltinhalts von 1400 auf 1000 kg war also nicht - wie so oft behauptet wird - eine Einsparung an Kobalt, sondern lediglich eine Vergrößerung der Ofenzahl, d.h. der Anlagekosten erreicht worden.

- 2 -

Da nach diesen Überlegungen die Möglichkeit gegeben war, die Leistungen unserer Anlage ganz erheblich zu steigern, haben wir schon vor einem Jahr wiederholt bei der Ruhrchemie angeregt, einen kobaltreicheren Kontakt zu liefern mit der gleichen Qualität, wie er s.Zt. für den Rauxeler Ofen hergestellt wurde. Für die Erhöhung des Kobaltgehaltes bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten.

1. Formung und gelinde Pressung des Kontaktes
2. Herabsetzung des Kieselgurgehaltes.

Eine Verdichtung des Kontaktes war unter den gegebenen Verhältnissen in absehbarer Zeit nicht durchzuführen, einer Erniedrigung des Kieselgurgehaltes stand jedoch nichts im Wege und war sofort ohne technische Schwierigkeiten zu erreichen. Dieses erschien umso angängiger, als der augenblicklich von der Ruhrchemie gelieferte Kontakt mehr als die doppelte Menge an Kieselgur enthält, als seinerzeit von Fischer als optimal erkannt wurde. Trotzdem nach den Versuchsergebnissen des Kohlenforschungsinstituts feststand, dass durch Erhöhung der Kieselgurmenge über das Verhältnis 1 Teil Kieselgur auf 1 Teil Kobalt hinaus sich eine Verbesserung der Kontakte nicht erzielen lässt, haben wir noch einmal mehrere über 2600 Stunden = 108 Tage ausgedehnte Versuchsreihen angestellt und können daher diese Feststellung als zu Recht bestehend nur bestätigen. Bei der überragenden Bedeutung dieser Probleme für alle Fischer - Anlagen haben wir uns bereit erklärt, unsere Ergebnisse den heute in Betrieb befindlichen Anlagen mitzuteilen. Diese Mitteilung hat sich deshall etwas hinausgezögert, weil von der Ruhrchemie ein Bericht über das gleiche Problem zugesagt war, der abgewartet werden sollte, der jedoch bis heute noch nicht eingegangen ist.

Bei der Diskussion der oben beleuchteten Fragen haben sich sowohl hinsichtlich der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen als auch in der Deutung der theoretischen Grundlagen und in der Beurteilung der technisch-wirtschaftlichen Bedeutung dieses Problems erhebliche Widersprüche ergeben, weswegen im Folgenden der Standpunkt der Ruhrchemie und die Stellungnahme von Rheinpreussen gegenübergestellt werden sollen:

Von der Ruhrchemie wird als Vorteil des höheren Kieselgurgehaltes folgendes geltend gemacht:

- 1) Die relative Ausnutzung des Kobalts bezüglich der mit einer gegebenen Kobaltmenge im Höchstfall zu erreichenden Ausbeute an Flüssigprodukten steigt mit zunehmender Verteilung des Kobalts bzw. mit der Menge der Kieselgur.
- 2) Durch den höheren Kieselgurgehalt kann mehr Paraffin gespeichert werden, es soll dadurch eine Lähmung des Kontaktes durch Anreicherung von Paraffin hintangehalten werden.
- 3) Die Aufarbeitungskosten des Kontaktes je Offenfüllung sollen durch geringeren Kobaltgehalt vermindert werden.

Hiergegen wird von Rheinpreussen folgendes erwidert:

- Zu 1) Eine Steigerung der Aktivität von Kobalt-Kontakten durch Verdoppelung des Kieselgurgehaltes halten wir für nicht erwiesen. Die Oberfläche von 1 Teil Kieselgur auf 1 Teil Kobalt ist von einer so hohen Grössenordnung, dass eine Vergrösserung dieser Oberfläche in bezug auf die Verteilung des Kobalts überflüssig erscheint.
- Zu 2) Eine Verhinderung der Paraffinlähmung wird als unwahrscheinlich angesehen, da die Aufnahme des Paraffins durch die Kieselgur nur bis zu einem bestimmten Sättigungsgrad erfolgt, der verhältnismässig schnell erreicht wird. So ist zwar bei kieselgurreichen Kontakten die absolute Menge des festgehaltenen Paraffins grösser, jedoch die relative Sättigung die gleiche. In beiden Fällen ist daher die je Gewichtseinheit Kieselgur adsorbierte Paraffinmenge die gleiche, sodass die arbeitenden Kobaltteilchen sich stets in einem Medium gleicher Paraffinkonzentration befinden, die unabhängig von der absoluten Kieselgurmenge ist.
- Zu 3) Beim Vergleich der Kontaktkosten kann nicht gemessen werden nach den Kosten einer einzelnen Offenfüllung sondern nur nach der Summe der erzeugten Produkte unter Einbezug der Anlagekosten.

Für den Vorzug der kobaltreicheren Kontakte sprechen für Rheinpreussen folgende Erwägungen:

- a) Für den erzeugenden Betrieb ist vor allen anderen Umständen in erster Linie die Höhe dieser Erzeugung massgebend und nicht die Ausnutzung des nur einmal zu investierenden Kobalts. Mit anderen Worten: Im Vordergrund steht stets die Frage,

- 4 -

mit welchen Mitteln und auf welche Weise ist mit einem gegebenen Kontaktofenraum die höchste, absolute Ausbeute an flüssigen Produkten herauszuholen unter baldmöglichster Ausnutzung des eingesetzten Gases, da die Wirtschaftlichkeit eines Erzeugungsverfahrens in erster Linie bestimmt wird durch die Rohstoff- und Anlagekosten, in zweiter Linie jedoch erst durch die Kosten der erforderlichen Hilfsmittel. Daher kann die Frage der optimalen Ausnutzung des Kobalts nur eine dem ersten Gesichtspunkt untergeordnete Stelle spielen. So wird eine etwa 25% betragende Steigerung der Gesamterzeugung der bestehenden Anlagen wohl zu erreichen sein durch eine entsprechende Erhöhung der Kobaltmenge, niemals aber durch eine Steigerung der Kieselgurmenge.

Ein weiterer Vorzug der kobaltreichen Kontakte besteht in der grösseren Kornfestigkeit, sodass erstens der Staubabfall bei der Herstellung des unreduzierten Korns und infolgedessen der zum Anmaischen verwandte Staub herabgesetzt wird und dass zweitens der Staubanfall bei der Weiterverarbeitung geringer sein wird. Für die Frage der Ofenentleerung ist diese Tatsache besonders bedeutungsvoll.

Weiterhin kann angenommen werden, dass die Regenerierung der kieselgurarmen Kontakte einfacher und mit geringeren Verlusten durchzuführen ist.

Die im Folgenden beschriebenen Versuchsreihen wurden nach zwei Richtungen hin angestellt:

- 1) Einfluss der Kobaltmenge bei gleichbleibender Gasmenge und gleichbleibender Kieselgurmenge
- 2) Einfluss des Kieselgurgehaltes bei gleichbleibender Kobaltmenge und gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit.

- 5 -

- 5 -

II. Einfluss der Kobaltmenge bei gleicher Kieselgurmenge und gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

Obwohl diese Frage bereits durch die Arbeiten des Kohlenforschungsinstitutes wie auch durch Veröffentlichungen ausländischer Forscher geklärt ist, sollten die Ergebnisse von uns noch einmal nachgeprüft werden, da von Seiten der Ruhrchemie stets behauptet wurde, dass mit relativ wenig Kobalt in grosser Aufteilung auf viel Kieselgur dieselben Ausbeuten erhalten werden können, wie mit relativ viel Kobalt in weniger grosser Aufteilung.

Für die experimentelle Nachprüfung dieser Fragen wurden in der bekannten Weise folgende Kontakte hergestellt:

4 g	Kobalt	mit	18%	ThO ₂	auf	4 g	Kieselgur
3 g	"	"	18%	"	"	4 g	"
2 g	"	"	18%	"	"	4 g	"

Nach der Reduktion mit Wasserstoff wurden die Kontakte in der üblichen Weise und Anordnung mit je 4 l Synthesegas pro Stunde betrieben, wobei die eine Hälfte der Versuchsreihen mit einem betriebsmässigen Synthesegas mit etwa 0,4 g Schwefel je 100 cbm, die andere Hälfte der Versuchsreihen mit dem gleichen, jedoch mit Aktiv-Kohle von Schwefel und anderen Verunreinigungen befreitem Gas gefahren wurden. Das Synthesegas enthielt etwa 15% inerte Bestandteile bei einem CO/H₂-Verhältnis von 1 : 1,9.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zweier typischer Versuchsreihen (mit gereinigtem und ungereinigtem Synthesegas) zusammengestellt:

- 6 -

T A F E L "I"

Einfluss der Kobaltmenge bei gleicher Kieselgurmenge
(4 g) und gleicher Strömungsgeschwindigkeit (4 l/h)

Betriebs- dauer	Tempera- tur	% K o n t r a k t i o n					
		A mit gereinigtem Syntheseg.			B mit ungereinig. Syngas		
		4 g	3 g	2 g Co	4 g	3 g	2 g Co
70	182,5°	67,5%	65,5%	50,0%	69,0%	65,0%	47,0%
184	185,0°	67,5	64,0	48,0	65,0	62,0	40,0
300	185,0°	67,5	63,0	48,0	65,0	61,0	40,0
380	185,0°	65,0	61,5	46,0	65,0	60,0	39,0
480	185,0°	64,0	60,0	42,5	62,0	58,0	34,0
650	187,0°	63,0	59,0	40,0	62,0	57,0	31,0
700	190,0°	65,0	61,0	43,5	60,0	54,0	30,0

Von der 814. - 840. Stunde. 20 Stunden mit 8 l/h E.-Wasserstoff bei 192°
reduziert, 6 Stunden bei 210°.

860	185,0°	66,0%	58,0%	42,0%	60,0%	55,0%	31,5%
900	186,0°	63,0	56,0	39,0	59,0	53,0	26,0
1000	188,0°	63,0	56,5	39,0	58,0	50,5	24,0

Von der 1150. - 1175. Stunde. 20 Stunden mit 8 l/h E.-Wasserstoff bei
192°, 9 Stunden bei 210° reduziert.

1240	187,5°	67,0%	64,0%	48,0%	64,0%	51,0%	30,5%
1350	189,0°	64,0	60,0	43,0	59,5	49,0	26,0
1390	191,0°	63,5	60,0	44,0	58,0	47,5	25,0

Ausbeute nach versch. Betriebsstunden in g/Ncbm Synthesegas:

nach							
180	182,5°	102,0 g	95,0 g	71,5 g	102,2 g	96,6g	68,4 g
360	185,0°	102,3	96,1	74,7	96,8	92,0	65,0
980	188,0°	92,1	90,3	64,3	84,0	73,0	39,5
1390	192,0°	90,3	85,4	60,0	79,0	66,4	32,0

- 7 -

Der Forderung der grösseren Aufteilung des Kobalts unter Verringerung seiner Menge war durch die Zusammensetzung der Katalysatoren Rechnung getragen. Aus den Daten der Tafel I geht deutlich hervor, dass die Erzielung einer gleichen Ausbeute unter Verminderung der Kobaltmenge nicht möglich ist. So war die Ausbeute bei Verwendung von nur 2 g Kobalt je 4 l gereinigtes Gas je Stunde am Anfang der Versuchsreihe 30,9% geringer als bei Anwendung von 4 g Kobalt bei derselben Strömungsgeschwindigkeit, am Ende der Versuchsreihe nach 1390 Stunden betrug der Unterschied 33%. Die Schwefelschädigung der Katalysatoren ist naturgemäss bei den Kontakten mit wenig Kobalt erheblich stärker, sodass die Unterschiede in den Ausbeuten bei Verwendung des betriebsmässigen Synthesegases wesentlich grösser sind; so bringt der 2g - Kobalt-Kontakt am Anfang der Versuchsreihe 32%, am Ende der Versuchsreihe 59% weniger Ausbeute als der Kontakt mit 4 g Kobalt.

III. Einfluss des Kobalt-Kieselgur-Verhältnisses bei gleichbleibender Kobaltmenge und Strömungsgeschwindigkeit.

Nachdem die Abhängigkeit der Kontaktaktivität von der absoluten Kobaltmenge nachgewiesen war, sollte im folgenden untersucht werden, ob bei gleichbleibender Kobaltmenge durch grössere Verteilung auf eine grössere Menge Kieselgur eine Verbesserung erzielt werden kann, bzw. es war dasjenige Verhältnis von Kobalt zu Kieselgur festzustellen, das bei geringstem Volumen und bester Ausnutzung des Reaktionsraumes die höchste Wirksamkeit des Katalysators gewährleistet.

Die für die folgenden Versuchsreihen verwandten Katalysatoren wurden mit folgendem Kobalt-Kieselgur-Verhältnis für eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 l Synthesegas je Stunde hergestellt:

4 g Kobalt,	18% Thoriumoxyd,	4 g Kieselgur	= 100%	bezogen auf CO
4 g "	18% "	5,3 g "	= 133%	" " "
4 g "	18% "	8,0 g "	= 200%	" " "

Die Kontakte wurden mit über Aktivkohle gereinigtem Synthesegas betrieben, um den Einfluss des Gasschwefels möglichst auszuschalten. Die Versuchsdauer betrug bis 2600 Stunden = 108 Tage die Versuchstemperatur betrug 182,5° am Anfang und 195° am Ende der Reihen. Es wurde 3 - 5 mal mit Wasserstoff regeneriert.

- 8 -

Zum Vergleich wurde ein guter Betriebskontakt der Ruhrchemie (KZ 241 a) herangezogen mit der Zusammensetzung 4 g Kobalt und 8,8 g Kieselgur; dieser war in seiner Aktivität und in der Ausbeute um wenig schlechter als die von uns im Kleinen hergestellten Kontakte mit 4 g Kobalt auf 8,0 g Kieselgur.

Das Ergebnis der Versuche soll in der folgenden Tafel II an Hand der Versuchsreihe 1001 v geschildert werden. Ein Überblick über eine ähnliche Versuchreihe kann aus dem beiliegenden Diagramm entnommen werden.

- 9 -

T a f e l "II"

Einfluss des Kobalt-Kieselgur-Verhältnisses

(4g Kobalt, 4 l Gas je Std. versch. Kieselgurgehalt)

Temperatur	Betriebs- stunden	% K o n t r a k t i o n b e i % Kieselgur bezogen auf K o b a l t		
		100%	133%	200%
182,0°	100	68,0	67,5	66,5
185,0°	300	69,0	68,5	66,5
185,0°	500	65,5	65,0	62,5
Zwischen der 720. und 750. Std. mit 8 l H ₂ bei 190 und 210° regeneriert				
185,5°	760	71,0	69,5	68,5
186,0°	1000	66,5	65,0	63,0
188,5°	1300	68,0	67,5	67,0
190,0°	1500	70,0	68,5	66,0
Zwischen der 1500. und 1515. Std. mit 8 l H ₂ bei 190 und 210° regeneriert				
186,0°	1520	68,0	67,5	63,5
191,0°	1780	68,5	66,0	65,0
194,5°	2100	65,0	63,0	60,0
Zwischen der 2100. und 2125. Std. mit 8 l H ₂ bei 195 und 210° regeneriert				
187,0°	2130	68,0	67,0	66,0
194,5°	2380	64,0	63,0	58,5
195,0°	2600	66,0	64,0	55,0
		Ausbeute in g / cbm Synthesegas		
183,5°	2180	100,7	99,0	98,8
185,0°	400	101,0	97,6	96,2
186,0°	940	100,9	98,6	98,9
189,5°	1395	99,4	95,0	97,6
193,0°	1700	91,8	86,1	86,5
194,5°	2340	89,7	81,7	82,8
195,0°	2600	80,7	78,5	73,8

- 10 -

Aus diesen Versuchsdaten können folgende Schlüsse gezogen werden.

- 1) Die Erhöhung der Kobalt-Kieselgur-Verhältnisse über 1 zu 1 bis 1 zu 1,2 hinaus bewirkt keine Steigerung der Aktivität.
- 2) Mit steigendem Kieselgurgehalt ist nach einer Betriebszeit von etwa 1400 Stunden deutlich eine geringe Abnahme der Aktivität, gemessen an der Kontraktion und der Ausbeute festzustellen.
- 3) Es können Kontakte mit einem Kobalt-Kieselgur-Verhältnis von 1 zu 1 hergestellt werden, die nach 1400 Stunden (800 Stunden nach der ersten Hydrierung) noch eine Ausbeute von 99,4 g je Ncbm Synthesegas mit 15% Inerten ergeben, das sind 117 g je Ncbm Idealgas. Nach 2340 Stunden (230 Stunden nach der dritten Hydrierung) werden noch 89,7 g je Ncbm Synthesegas oder 105,5 g je Ncbm Idealgas erhalten.
- 4) Demnach bringt die Erhöhung des Kieselgurgehaltes von 100 auf 200% bezogen auf Kobalt keine Vorteile.
Nachdem so nachgewiesen ist, dass mit kieselgurarmen Kontakten zum mindesten gleiche Ausbeute erhalten wie mit kieselgurreichen Katalysatoren soll zunächst festgestellt werden, wieviel an Reaktionsraum bei Verwendung dieser Kontakte eingespart werden kann, bzw. wieviel die absolute Produktion bei gegebenem Reaktionsraum gesteigert werden kann.
Hierzu dient ein Vergleich des für 1 g Kobalt erforderlichen Kontaktvolumens bei verschiedenem Kieselgurgehalt.

- 11 -

T A F E L "III"

Kontaktvolumen für 1 g Kobalt bei verschiedenem Kieselgurgehalt (reduzierter Kontakt).

Kieselgurgehalt	a) gepulverte Kontakte	b) gekörnte Kontakte 1 - 3 mm
100 %	6,7 ccm	5,6 ccm
111 %	6,8	6,1
133 %	8,3	7,4
200 %	10,6	10,3
209 %	10,9	10,5
215,5% Ruhr- chemie-Kontakt	11,15	11,0

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass der Kontakt mit 100% Kieselgur bei gleicher, absoluter Kobaltmenge nur 54,4% des Raumes benötigt, wie der mit 200% Kieselgur oder nur 51% des Raumes des von der Ruhrchemie gelieferten Betriebskontaktes. Da die Kontakte mit 100% Kieselgur - wie nachgewiesen - mit dem gleichen Wirkungsgrad arbeiten wie die kieselgurreicheren Betriebskontakte der Ruhrchemie, ist die Möglichkeit erwiesen, den vorhandenen Offenraum zu etwa 60% besser auszunutzen, d.h. bei entsprechender Leistung der Gaserzeuger- und Gasreinigungsanlage kann die Gesamterzeugung einer Anlage um diesen Prozentsatz gesteigert werden.

Wie gross die Unterschiede im Raumbedarf der grosstechnisch hergestellten Kontakte bei verschiedenem Kieselgurgehalt sind, entzieht sich unserer Kenntnis, prinzipiell werden sie jedoch immer vorhanden sein. Zwei von der Ruhrchemie im Februar dieses Jahres mit einem Kieselgurgehalt von 111% (bezogen auf Kobalt) hergestellten Kontakte, hatten einen um 37 % geringeren Raumbedarf als die z.Zt. üblichen Kontakte mit 210 - 215% Kieselgur. Diese beiden Probekontakte der Ruhrchemie waren sehr locker, es ist deshalb zu erwarten, dass bei regelrechtem Fabrikationsbetrieb diese kieselgurarmen Kontakte noch in festerer Form hergestellt werden können, sodass der von uns bei Laborversuchen festgestellte geringere Raumbedarf auch im grosstechnischen Betrieb erreicht wird.

Die erwähnten Probekontakte der Ruhrchemie, mit einem Kieselgurgehalt von 111%, sind seit einigen Wochen in Betrieb und zeigen bei der ihrem Kobaltgehalt entsprechenden, höheren Belastung die gleiche Wirksamkeit bezw. eine höhere absolute Ofenausbeute. Ein abschliessendes Urteil kann wegen der Kürze der Laufzeit noch nicht gegeben werden.

IV. Zusammenfassung.

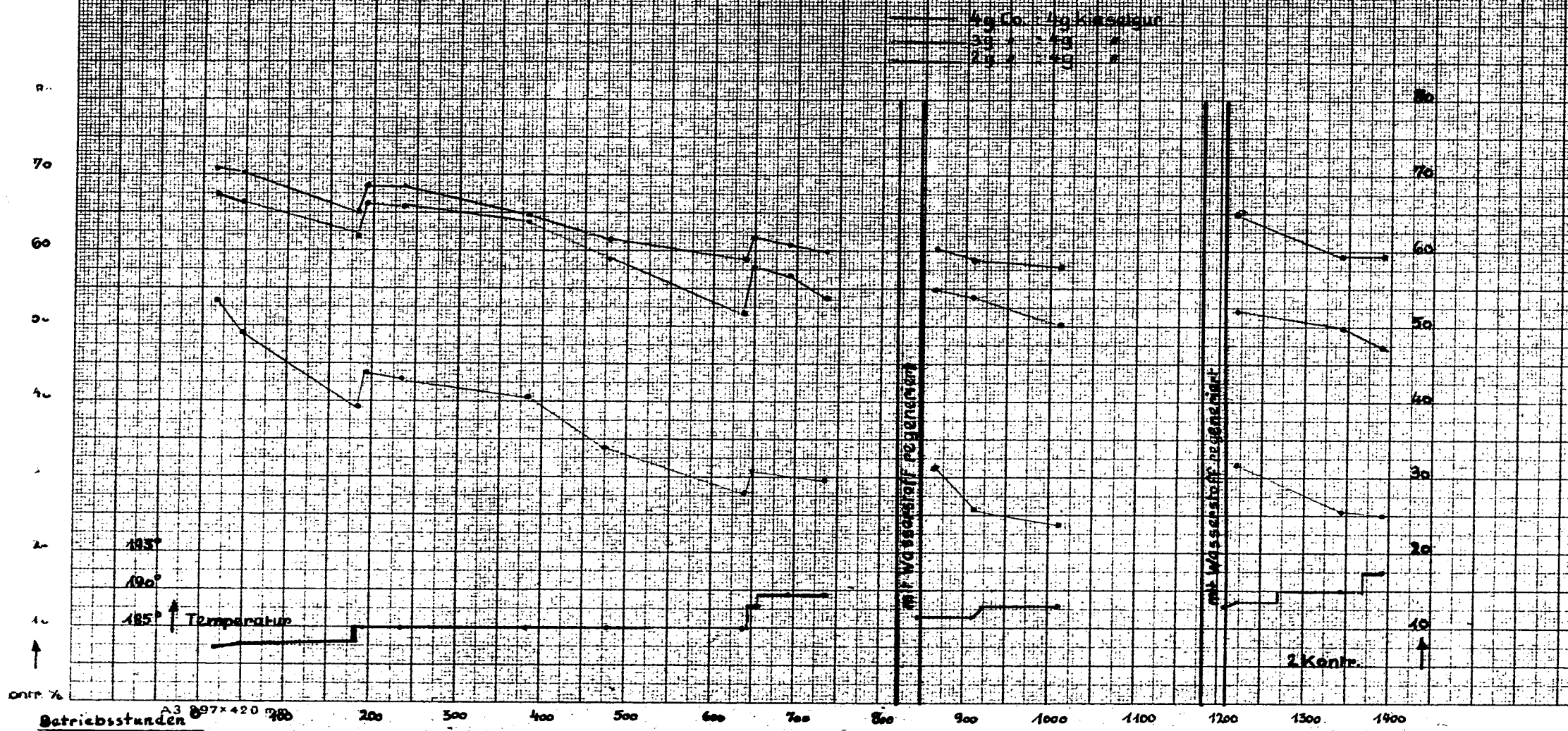
- 1) Nach grundsätzlichen Erwägungen wird noch einmal auf die Bedeutung der Kobaltdichte von Kontakten für die Höhe der absoluten Produktion hingewiesen.
- 2) Es wurde nachgewiesen, dass es nicht möglich ist, durch Verringerung der Kobaltmenge und entsprechend grössere Verteilung des Kobalts auf eine grössere Menge Kieselgur (über das Kobalt-Kieselgur-Verhältnis 1 : 1 hinaus) Kobalt einzusparen, ohne die Ausbeute an flüssigen Produkten zu verringern.
- 3) Es wurde festgestellt, dass bei einer gegebenen Menge an Kobalt, bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit des Gases, eine Erhöhung des Kobalt-Kieselgur-Verhältnisses über 1 : 1 bis 1 : 1,2 hinaus, keine Verbesserung des Katalysators erzielt werden kann.
- 4) Es wurde nachgewiesen, dass bei Verwendung kieselgurärmerer Katalysatoren gegenüber den heute üblichen Kontakten, der erforderliche Ofenraum bei gleichbleibender Ausbeute um 40 - 60% reduziert werden bezw. dass die Erzeugungsmöglichkeit, nach dem zur Verfügung stehenden Ofenraum gemessen, um den gleichen Betrag gesteigert werden kann.

Treibstoffwerk "Rheinpreussen"
Versuchsanlage gez. Kölbel

Einfluß der Kohlenmenge bei gleicher Kesseltemperatur und gleicher Strömungsgeschwindigkeit

Reaktor mit normaler Synthesekatalyse

Durchf. DeKblöc. Nr. 68 vom 9.3.58



Einfluss des Kobalt-Kieselgur-Verhältnisses bei gleicher
Kobaltmenge und gleicher Strömungsgeschwindigkeit

Betrieb mit gereinigtem Synthesegas

Bericht Dr. Kolbel Nr. 68 vom 7. 2. 38

Tg Co : Tg Kieselgur
4g " : 33g "
4g " : 80g "

