

Oberhausen-Holtent, den 24.9.1941.

Abt. PL Ros/Pa.

7302

Sekretariat Hg.	
Eingang:	25.9.41
Lfd. Nr.:	1163
Beantw.:	

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Nickelhaltige Kobalt-Katalysatoren; Ihr Schreiben vom 23.9.41.

Nachstehend geben wir unsere Erfahrungen über Nickelhaltige Kobalt-Katalysatoren bekannt.

A. Zusammensetzung der untersuchten Katalysatoren.

Wir haben in Kobalt-Katalysatoren von normaler Zusammensetzung das Kobalt in mehr oder weniger grosser Menge durch Nickel ersetzt und dabei festgestellt, dass bei höheren Nickelgehalten das Magnesium zweckmässig weggelassen wird, da anderenfalls die Vergasung zu gross wird. Den höchsten Nickelgehalt hatte beispielsweise ein Katalysator von der Zusammensetzung 25 Co, 75 Ni, 15 ThO₂, 200 Egr. Ferner haben wir zahlreiche Kobalt-Nickel-Katalysatoren hergestellt mit anderen Aktivatoren. Einzelheiten hierüber sind in unserem Bericht vom 4.4.41 enthalten.

B. Die rein chemisch-katalytische Wirksamkeit von Nickel-Katalysatoren

Die Erprobung der nickelhaltigen Kobalt-Katalysatoren in unseren drucklosen Laborversuchen hat ergeben, dass derartige Katalysatoren den Anforderungen, welche man an normale Kobalt-Katalysatoren stellen kann, durchaus entsprechen können. Dies gilt bis zu einem Nickelgehalt von max. etwa 50%. Allerdings ist selbst unter diesen Bedingungen die Vergasung etwas grösser und die Siedlage etwas nach der leichten Seite verschoben.

C. Die physikalische Beschaffenheit von nickelhaltigen Kobalt-Katalysatoren.

Der Nickelsatz verschlechtert die Kornbeschaffenheit der Kobalt-Katalysatoren. Mit zunehmendem Nickelsatz wird das Korn weicher und gibt entsprechend mehr Abrieb.

Selbst bei Katalysatoren, welche nur 25% Nickel enthielten, war der Staubanfall bei der Zubereitung im Labor um 30% höher als normal.

Wir haben versucht, diesen Nachteil durch Änderung der übrigen Katalysatzusammensetzung auszugleichen. Das ist aber nicht gelungen. Der am stärksten verfestigende Zusatz nämlich Magnesium ist, wie

schon erwähnt, für Nickel-Katalysatoren unzweckmässig bzw. nur in kleinen Mengen möglich. Andererseits bewirkt derjenige Aktivator, welcher für Nickel am besten geeignet ist nämlich Mangan, noch eine weitere Herabsetzung der Kornfestigkeit. Schliesslich kommt, wie aus allen unseren Versuchen bekannt ist, auch eine Herabsetzung des Kieselgurgehaltes nicht in Frage, bei nickelhaltigen Katalysatoren um so weniger als die Methanbildung nicht weiter gesteigert werden darf.

Unter diesen Umständen war es uns bisher nicht möglich, nickelhaltige Kobalt-Katalysatoren herzustellen, welche sowohl katalytisch befriedigend als auch bei einem nennenswerten Gehalt von Nickel ein Korn liefern, dessen Festigkeit den technischen Anforderungen genügt.

D. Erprobung von nickelhaltigen Kobalt-Katalysatoren in halbtechnischen Öfen.

Einzelheiten hierüber sind bereits in dem Bericht vom 22.7. ds. J. mitgeteilt worden.

Bei den drucklosen Versuchen ist es nicht gelungen, die Ergebnisse der Labor-Kleinversuche in grösseren Öfen zu wiederholen. Wir führen dies auf die oben geschilderte schlechtere Kornbeschaffenheit zurück. Der Syntheseverlauf war in den halbtechnischen Öfen mit nickelhaltigen Katalysatoren gegenüber normalen Kobalt-Katalysatoren stark verschoben. Um einigermassen Umsatz zu erzielen, musste die Temperatur um etwa 10° höher gehalten werden (195° statt 185°). Die Vergasung war besonders hoch. Sie lag teilweise über 30%. Die Siedelage war meistens nach der leichten Seite hin verschoben.

Noch ungünstiger war das Bild bei der Anwendung von nickelhaltigen Katalysatoren in halbtechnischen Öfen bei erhöhtem Druck (Mittel- druck). Hier zeigten sich die gleichen Erscheinungen wie bei den drucklosen Versuchen im verstärkten Masse.

Schliesslich ist noch darauf-hinzuweisen, dass sowohl bei den halb- technischen als auch bei den Laborversuchen die Produkte gesättigter waren als von normalen Kobalt-Katalysatoren. Beispielsweise wurden folgende Anteile an SPL gefunden (drucklos, halbtechnisch):
Benzin bis 200° : 14%, Schweröl $200 - 320^{\circ}$: 3%.

E. Zusammenfassung.

Nickelhaltige Kobalt-Katalysatoren unterscheiden sich von normalen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Kobalt-Katalysatoren wie folgt:

1. Die Vergasung ist höher.
2. Die Siedelage leichter.
3. Der Sättigungsgrad höher.
4. Die Kornfestigkeit geringer.

Ob eine Erreichung der Kobaltvorräte durch Zusatz von Nickel im Grossbetrieb möglich ist, möchten wir nach unseren bisherigen Erfahrungen bezweifeln. Selbst wenn man die Veränderung des Syntheseverlaufs in Kauf zu nehmen gewillt wäre, so müsste man doch damit rechnen, dass ähnliche erhebliche Störungen wieder auftreten wie wir sie seinerzeit kennenlernten, als die Katorfabrik vor Einführung des Ammoniums noch nicht Katalysatoren liefern konnte, deren Kornbeschaffenheit befriedigte.

Ddr.: Hg.

Oberhausen-Holten, den 22.7.1941.

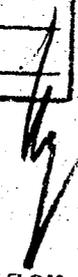
Abt. EL Sche/Ku.-

7305

Sekretariat Hg.

Eingang: 22.7.41

Lfd. Nr.: 941

Beantw.: 

Herrn Dir. H a g e m a n n .

Betr.: Kobalt-Nickel-Kontakte.

A. Formaldruck-Synthese.

Die Versuche, einen Teil des Kobalts durch Nickel zu ersetzen, führten zu folgenden, vorläufigen Ergebnissen:

Bei Anwendung von Thoriumoxyd als Aktivator und bei normalen Fällungsbedingungen (mit Na_2CO_3) gelingt es, 35 - 50% des Kobalts durch Nickel zu ersetzen. Die so erhaltenen Kontakte haben annähernd normale Aktivität (Kontraktion 68 - 70%) und geben befriedigende Ausbeuten an flüssigen Produkten ($130 - 140 \text{ cm}^3/\text{m}^3$). Die Kontaktlebensdauer scheint jedoch ziemlich kurz zu sein; bereits nach 400 Stunden macht sich ein deutlicher Abfall der Aktivität bemerkbar.

Bei mehr als 50% Nickelgehalt werden die Kontakte zunehmend schlechter. Reine Nickelkontakte ergaben wenig befriedigende Ergebnisse.

K_2CO_3 als Fällungsmittel erwies sich als weniger vorteilhaft als Na_2CO_3 .

Ein Ersatz des Thoriums durch einen anderen Aktivator ist nach den bisherigen Ergebnissen nicht möglich. Kobalt-Nickel-Kontakte mit Magnesium, Uran~~oxyd~~, Zink, Mangan oder anderen an Stelle von Thorium haben geringe oder keine Aktivität. Es ist zwar möglich, neben Thorium 1 bis 2% Mangan zuzusetzen (bereits bei 5% Mangan tritt wieder ein Abfall ein), ohne dass hieraus ersichtliche Vorteile entstehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein mit Na_2CO_3 unter normalen Bedingungen gefällter Kontakt der Zusammensetzung 50 Co - 50 Ni - 15 ThO_2 - 200 Kgr 120 optimale Bedingungen ergibt, ohne jedoch die normalen Kobaltkontakte bezüglich Ausbeute und Lebensdauer ganz zu erreichen. Die angeführten Ergebnisse wurden im Kleinversuch (1-Rohr-Glasrohr) erzielt. Ihre Reproduktion im grösseren Massstab konnte vorläufig noch nicht sicher gestellt werden.

B. Mitteldruck-Synthese.

Mehrere Kontakte, die sich bei der Normaldruck-Synthese befriedigend bewährt hatten, wurden in Mitteldrucköfen eingelegt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Versuch	I 50 Co- 50 Ni- 15 ThO ₂ -2 Mn- 200 Kgr	II 50 Co-50 Ni- 15 ThO ₂ -2 Mn- 200 Kgr	III 50 Co-50 Ni- 15 ThO ₂ -5 Mn- 200 Kgr
Temperatur °C	193	193	190
Druck atü	10	10	10
Gasart	Sy-Gas	W-Gas	Sy-Gas
Gasführung	gerad.Durchg.	gerad.Durchg.	gerad.Durchg.
Kontraktion %	49	39	47
CO-Umsatz %	64	38	60
CO als CH ₄ %	30 !	12	25 !
H ₂ -Umsatz %	69	52	67
CO+H ₂ -Umsatz %	66	46	64
Verbr.Verh.CO:H ₂	1:2,16	1:1,84	1:2,18
<u>Ausbeute:</u>			
Gasol g/Nm ³ Nutzgas	10	5	8
flüss.Prod."	75	55	70
Gesamtausbeute "	85	60	78
<u>Siedelage:</u>			
Benzin (-200°C) Gew. %	72 !	70	69 !
Öl (200-320°C) Gew. %	24	24	27
Paraffin (>320°C) Gew. %	4	6	4
<u>Olefine:</u>			
Benzin Vol. %	22 !	53	20 !
Öl "	11	36	8
Oktanzahl (-200°C)	31	56	-

Aus obenstehender Tabelle ist ersichtlich, dass infolge mangelnder Aktivität der CO-Umsatz in allen Fällen trotz der hohen Synthesetemperatur ziemlich gering ist; dementsprechend ist auch die Ausbeute gering.

Die Methanbildung ist bei Synthesegas (Versuch I) untragbar hoch. Beim Fahren mit Wassergas (II) ist die Vergasung wesentlich geringer und liegt in normalen Grenzen. Einen weiteren günstigen Einfluss hat das Fahren mit Wassergas in Bezug auf den Olefingehalt der Produkte und die Oktanzahl der Benzinfraktion.

Besonders auffällig ist die Siedelage. Die Produkte bestehen fast ausschliesslich aus leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen. Paraffin wird nur in minimalen Mengen gebildet. Die Siedelage ist sowohl bei Synthesegas als auch Wassergas praktisch gleich. Auch ein erhöhter Zusatz von Mangan hat auf den Paraffinanfall keinen wesentlichen Einfluss (Versuch III).

Auch bei den angeführten Ergebnissen der Mitteldruck-Synthese handelt es sich um vorläufige, nicht abgeschlossene Versuche.

i. v. M.

Wieny