

Über die Extraktion von Kobaltkatalysatoren zwecks  
Regenerierung und Paraffingewinnung.

I. Versuche mit MgO-freiem ThO<sub>2</sub>-Kontakt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist die Regeneration von Kobaltkontakten durch Extraktion mit Schwerbenzin an Stelle der Hydrierung und die gleichzeitige Gewinnung von Hartparaffin. Im Sinne der Ausbeutesteigerung an wertvollen Syntheseprodukten ist die Gewinnung des am Katalysator haftenden, bis zu 6 g/m<sup>3</sup> Synthesegas ausmachenden Hartparaffins wünschenswert. Da, wie bereits im Bericht Nr. 58 vom 25. Nov. 1937 nachgewiesen wurde, das am Kontakt angesammelte Hartparaffin neben der Vergiftung durch Schwefel und harzartige Stoffe in der Hauptsache die Lähmung des Kontaktes hervorruft, ist die bei der Hydrierung erzielbare Wiederbelebung auf die Entfernung des Paraffins aus dem Kontakt zurückzuführen und nicht auf eine Veränderung des Kontaktes selbst. Erfahrungsgemäß wird bei der Hydrierung die Hauptmenge des Paraffins zu dem für die Synthese verlorenen Methan und flüssigen, gesättigten Kohlenwasserstoff abgebaut. Eine Wiederbelebung des mit Schwefel vergifteten Kontaktanteils findet dabei nicht statt. Nach den Ergebnissen des obengenannten Berichtes kann durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln nicht nur das gesamte Paraffin sondern auch das Harz weitgehend (z.B. mit Benzol, Toluol) aus dem Kontakt entfernt und nach Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Es war daher zu erwarten, daß durch Extraktion selbst mit Lösungsmitteln wie Kogasin oder Schwerbenzin der Kontakt wirksamer regeneriert wird als durch Hydrierung. Gegenstand der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihe ist nun der Vergleich von Hydrierung und Extraktion bezüglich der Kontaktwirksamkeit sowie die Bestimmung der bei der Extraktion anfallenden Paraffinmengen.

Versuchsteil:

Versuchsteil:

Zur Untersuchung wurde ein guter MgO-freier Kobalt-ThO<sub>2</sub>-Kontakt mit 210 % Kieselgur (Betriebskontakt 600 A) verwendet, der im Laboratoriumsofen in 4 Röhren zu je 4 g Kobalt unter normalen Bedingungen mit A.-Kohle gereinigtem Synthesegas I. Stufe gefahren wurde. Während der Betriebsdauer von 1900 Stunden wurden 3 Regenerierungen durchgeführt. Hierzu wurde der Kontakt aus Rohr I bei 180° mehrmals mit Schwerbenzin (180° - 220° Siedepunkt) ausgelaugt, bei Rohr II wurde Schwerbenzin derart über den Kontakt destilliert, daß der Benzindampf am Kontakt gerade kondensierte und sonst im flüssigen Zustand bei etwa 170° das Paraffin extrahierte. Diese beiden genannten Extraktionsweisen sind so gehalten, wie sie auch im technischen Betrieb durchführbar sind. Zum Vergleich wurden dann noch 2 weitere Röhre auf die übliche Weise mit Wasserstoff bei 190° - 210° behandelt.

Syntheseverlauf:

Der in Tafel 1 und Kurvenblatt 1 wiedergegebene Versuchsverlauf zeigt in der 1. Reise zunächst die einheitliche Wirksamkeit des Kontaktes in allen 4 Röhren.

Nach der Regenerierung (2. Reise) zeigt der hydrierte Kontakt anfangs wenig höhere Kontraktion als der extrahierte, nach 100 Stunden macht sich die Überlegenheit des extrahierten Kontaktes bemerkbar, die sich zum Ende der 2. Reise noch verstärkt. Dasselbe Bild des Kontraktionsverlaufes zeigt auch die 3. Reise. (Der starke Kontraktionsabfall bei sämtlichen Röhren ist durch den z. Zeit der 3. Reise zunehmenden Inertengehalt des Synthesegases bedingt).

Entsprechend dem Unterschied in der Kontraktion liegen auch die Ausbeuten an flüssigen Produkten bei den Extraktion-Kontakten etwas höher als bei den Hydrierten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Zusammenstellung.

Zusammenstellung.

Regenerationsweise	2. Reise		3. Reise	
	Stdn.	g/Ncbm	Stdn.	g/Ncbm
Extraktion	1135	95	1507	97,5
Hydrierung	1135	90	1507	87

Durch die Extraktion werden, wie aus Tafel 3 hervorgeht, ausserdem noch durchschnittlich 4,7 bis 4,8 g je Ncbm Synthesegas an hochschmelzendem Paraffin (Schmelzpunkt 60 - 90° C) gewonnen, während bei der Hydrierung durchschnittlich 2,4 g Öl je Ncbm anfallen.

Folgerungen:

Die Extraktion von ermüdeten Kontakten hat sich als ein geeigneter Weg zur Wiederbelebung des Kontaktes und zur Gewinnung des bis zu 5 g je cbm Synthesegas entstehenden Hartparaffins erwiesen. Der Wiederbelebungseffekt, ausgedrückt durch die Durchschnittskontraktion und die Ausbeute an flüssigen Produkten, ist größer als bei der Hydrierung. Dieser Befund kann in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Roelen (Ruhchemie) damit erklärt werden, daß der höchstschmelzende Teil des Kontaktparaffins bei der Hydrierung am Kontakt verbleibt. Mit zunehmendem Alter nimmt die hydrierende Kraft des Kontaktes auf das Paraffin ab, infolgedessen reichert sich mit jeder weiteren Hydrierung das Restparaffin immer stärker an. Infolgedessen wird die wiederbelebende Wirkung der Hydrierung von Stufe zu Stufe abgeschwächt, während die Extraktion in der Wirksamkeit praktisch gleich bleibt. Für die Extraktionswirkung ist es gleichgültig, ob man den Kontakt <sup>vielmals</sup> in der Hitze mit Schwerbenzin auslaugt oder ob man die Schwerbenzindämpfe, gegebenenfalls mit einem Trägergas vermischt, sich am Kontakt kondensieren

sieren

sieren läßt. Diese Art der Regenerierung wird sich voraussichtlich auch im Großbetrieb durchführen lassen (siehe Versuche in Ruhland). Die Gewinnung des Paraffins kann durch Abdestillieren des Schwerbenzins erfolgen unter Ausnutzung der Benzindämpfe für erneute Extraktion. Der Mindestbedarf an Benzindampf richtet sich nach den Arbeitsbedingungen, er beträgt voraussichtlich 6 - 10 cbm je Kontaktofen.

Da die am Kontakt angesammelte Paraffinmenge nach jeweils 600 Stunden etwa dem Gewicht des Kontaktes entspricht, würden bei jeder Extraktion aus einem Betriebs-Ofen schätzungsweise etwa 3000 kg Hartparaffin zu gewinnen sein. Die Gesamte, aus einer Ofenfüllung des Kontaktes während der Laufzeit von 2500 Stunden gewinnbare Paraffinmenge dürfte somit rund 12 000 kg betragen, die bei dem Preis von 75,-RM je 100 kg einen zusätzlichen Ertrag von 9000.-- RM einbringen würden.

Zu Beginn unserer Versuchsreihe wurden im Betrieb noch hauptsächlich MgO-freie Kontakte verwendet, weshalb wir einen solchen Kontakt für die Untersuchungen wählten. Da man inzwischen zum Betrieb mit den neuen MgO-Mischkontakten übergegangen ist, hielten wir eine entsprechende Versuchsreihe an einem dieser neuen Kontakte für erforderlich, die auch sofort in Angriff genommen wurde.

Die nach Tafel 2 aus der Durchschnittskontraktion berechnete Durchschnittsausbeute, die anfangs bei allen 4 Rohren praktisch gleich groß ist, zeigt nach der 1. und 2. Regenerierung bereits Unterschiede von etwa 3 % zu Gunsten der Extraktion. Das bedeutet, auf den normalen Kontaktofen übertragen, eine Steigerung des Gesamtausbringens an flüssigen Produkten je 1000 kg Kobalt von rund 6 Tonnen (bei 2000 Betriebsstunden nach der 1. Regeneration, Synthesegas I. Stufe, 1000 cbm Stunde).

Vergleich der Regenerationskosten bei der Extraktion und  
bei der Hydrierung.

a) Betriebskosten der Hydrierung.

Kontaktlaufzeit:	2500 Stunden	
Durchgesetzte Gasmenge:	1,5 Millionen cbm Synthesegas	
Hydrierwasserstoffmenge:	1,5 % vom Sy-Gas	= 22 500 cbm
Kosten für Wasserstoff bei 6 Pfg. je cbm		= 1 350.-- RM
Gewonnenes Hydrieröl ca. 5 t à 200.--		= 1 000.-- RM
Betriebskosten der Hydrierung		= 350.-- RM

b) Betriebskosten und Erlös bei der Extraktion.

Extraktion 12 t Hartparaffin 65.--/100 kg		7 800.-- RM
Destillationskosten bei 5-maliger Extraktion; bei 5 x 50 cbm zu RM 5.-- je cbm	=	1 250.-- RM
Erlös bei der Extraktion		= 6 550.-- RM

Der Erlös bei der Extraktion plus Ersparnis an Betriebskosten der Hydrierung beträgt je Kontakt insgesamt 6.900.--RM bei 300 Kontakte je Jahr (300 x 6.900.--) eine Einsparung von 2.070.000.-- Mark.

Bei der Höhe der möglicherweise durch Extraktion einzusparenden Summe, gestützt auf die günstigen Laboratoriumsergebnissen wiederholen wir den schon verschiedentlich gemachten Vorschlag, die Wirkung der Extraktion auch im Großbetrieb zu prüfen, zumal da nach der Verhandlung bei Schliemann u. Co. das Hartparaffin anscheinend doch zu verhältnismäßig gutem Preis abzusetzen sein wird.

Bei Umstellung des gesamten Betriebes auf Extraktion könnte die vorhandene Wasserstoffanlage zur zusätzlichen Hydrierung bzw. zur Aufbesserung des Synthesegases verwendet werden.

Treibstoffwerk-Versuchsanlage.

*Rühl* gez. Dr. Ackermann

Versuchsverlauf, Einfluß von Extraktion oder Hydrierung  
auf Kontraktion und Ausbeute.

(4 Ltr./Stde. Synthesegas je 4 g CO, 30cm Schichtlänge)

	Betr. Stdn.	Tempe- ratur	K o n t r a k t i o n				Sy-Gas CO + H <sub>2</sub> %
			Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4	
I. Reise	20	177°	73,3 %	74,1 %	73,5 %	73,3 %	83,1
	209	179°	66,7 %	66,7 %	66,7 %	65,2 %	83,5
	432	186,5°	59,3 %	60,0 %	59,0 %	59,2 %	74,7
	690	190°	61,3 %	59,4 %	60,7 %	60,0 %	82,2
	800		Extraktion		Hydrierung		
II. Reise	815	184°	67,0 %	68,2 %	69,0 %	68,6 %	79,6
	889	185°	68,2 %	68,2 %	68,5 %	67,3 %	83,1
	1055	188°	69,0 %	65,0 %	61,3 %	57,3 % <sup>+) )</sup>	84,8
Ausbeute	1135	--	94	96	90	62,8 <sup>+) )</sup>	
	1244	192°	62,8 %	63,5 %	61,3 %	61,3 %	79,1
	1340	192°	59,3 %	59,6 %	56,6 %	58,2 %	80,0
			Extraktion		Hydrierung		
III. Reise	1363	188°	67 %	67,3 %	69,8 %	67 %	75,3
Ausbeute	1507	--	95	90	88	86	
	1624	190°	62,0 %	60,8 %	59,7 %	58,9 %	76,3
	1780	194,5°	52,2 %	52,2 %	45,8 %	49,3 %	67,6
	1890		Extraktion		Hydrierung		

+ ) Methanbildung.

Mittlere Kontraktion je Reise

Regenerationsort	Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4
	Extraktion %	Destillation-Extraktion %	Hydrierung %	Hydrierung %
I. Reise	65,2	65,1	65,0	64,4
II. Reise	65,3	64,9	63,3	62,7
III. Reise	60,4	60,1	58,4	58,4

Durchschnittsausbeuten an flüssigen Produkten (aus der Kontraktion geschätzt).

	g/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>
I. Reise	97,9	97,8	97,5	96,6
II. Reise	98	97,4	95,1	94,1
III. Reise	90,6	90,2	87,7	87,7

T a f e l 3

Paraffin- und Ölausbringen bei der Extraktion oder Hydrierung.

Regenerationsart	Paraffin				Oel	
	Rohr 1		Rohr 2		Rohr 3	Rohr 4
	Extraktion	Destillation-Extraktion	Hydrierung	Hydrierung		
	g/m <sup>3</sup>	Schmp.	g/m <sup>3</sup>	Schmp.	g/m <sup>3</sup>	g/m <sup>3</sup>
I. Reise	3,8	60-90°	4,7	50-90°	2,1	2,1
II. Reise	6,0	70-85°	5,6	50-80°	3,2	3,1
III. Reise	4,4	80-90°	4,0	80-90°	1,9	2,1

I. Reise

Regenerierung durch Ernährung

z.B. Hydratung

Amplitude 8  
Rohr 1  
2  
3  
4

1.000 (100% 100% 100% 100%)



Salzsaure

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

Atmungskurve

II. Reise

Mit Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff

Normalhydrat  
100% 100% 100% 100%

1053



Normalhydrat

100% 100% 100% 100%

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

Atmungskurve

III. Reise

Regenerierung

100% 100% 100% 100%

1053



100% 100% 100% 100%

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000