

27. August 1942

2098

3446 - 30/501 - 13

Herrn Dir. Dr. Heemann

000894

Betr.: Raffination von Eisenparaffin

Auf Grund Ihres mündlichen Auftrages habe ich mich nochmals mit der Raffination des über Eisenkontakt gewonnenen Hartparaffins beschäftigt und bin nun zu einem gewissen Ergebnis gekommen.

Für die Versuche wurde herangezogen das Hartparaffin, das mit der dritten Kontaktfüllung im Ofen 14a der DVA in der Zeit von Januar bis Juni 1942 gewonnen wurde. Der Ofen 14a wurde mit einem paraffinbildenden Eisenkontakt mit Wassergas im Kreislauf betrieben. Die Paraffinmenge betrug zu Anfang über 40 % und gegen Ende der Laufzeit (ca. 3400 Betriebsstunden) etwa 5 %. Für die Versuche wurden 2 Mischungen gemacht, die als Probe I und Probe II bezeichnet wurden. Beide Proben waren gelbbraun, Probe I etwas dunkler, Probe II mit einem Stich ins rötliche. Probe I war sehr schlecht raffinierbar; erst mit 25 % Tonsil + Kohle, angewandt im Verhältnis 90 : 10, war ein einigermaßen heller Farbton im Raffinat zu erreichen. Die Probe II war demgegenüber gut raffinierbar; schon mit 10 % Tonsil + Kohle wurde ein vollkommen weißes Paraffin erhalten.

Bei früheren Raffinationsversuchen mit Ofenparaffin aus der Kobaltsynthese hatte sich die Vorbehandlung mit Schwefelsäure als günstig erwiesen. Diese wurde jetzt auch angewandt und das Eisenparaffin dazu mit 50 %iger Schwefelsäure 1/2 Stunde im Rührwerk bei 100° gerührt. Das Paraffin wurde dann mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Durch die Schwefelsäurebehandlung, die etwa 1/2 - 2 % Verlust ergab, war das Paraffin in der Farbe kaum verändert worden. Dagegen wurden soviel störende Bestandteile entfernt, daß die nachfolgende Raffination mit 10 % Tonsil + Kohle dasselbe Ergebnis hatte wie bei dem unbehandelten Paraffin mit 25 % Tonsil + Kohle. Die zweite Probe, die sich an sich schon ohne Vorbehandlung gut mit Tonsil raffinieren ließ, wurde auch mit Schwefelsäure raffiniert. Hierbei ließ sich aber keine Verbesserung durch die Vorbehandlung erzielen. Es waren zur Erreichung eines weißen Farbtons im Raffinat trotz der Schwefelsäurebehandlung 10 % Tonsil erforderlich.

Man kann zusammenfassend sagen, daß auf Grund der Versuche die Vorbehandlung von schlecht raffinierbarem Eisenparaffin mit 50 %iger Schwefelsäure als sehr aussichtsreich betrachtet werden muß. Es ist angebracht, diese Behandlungsweise bei weiteren Eisenparaffinen zu erproben.

Ddr. H. Prof. Dr. Martin  
H. Dir. Alberts  
H. Heger

Durchschrift

DL II V/12.

000895

Herrn Prof. Dr. M a r i n i

Beitrag: Paraffinfall bei der Hohenstein

Nach den Ergebnissen mit der 9. Kontaktfüllung des Orens 11 der vom 22.2. - 30.6. normal gelaufen ist mit einer Wassergeschwindigkeit von ca. 1 + 2,5 - 3 ergibt sich folgende Aufteilung für die flüssigen Produkte:

Benzin	42 Gew. %
Dieselöl	20 "
Weichparaffin (29)	14 "
Tafelparaffin (50/52)	4 "
Hartparaffin >85	20 "

Die Aufteilung der Paraffine wird wie bei Ruhrbenzin mit Vakuumdestillation und Auspressen bzw. Ausschwitzen des Tafelparaffins durchgeführt.

gez. Velde

Ddr. H. Dir. v. Asboth  
H. Heger

Abschrift!

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Rhein  
Betriebslabor II  
V/zone.

30. Juli 1941

000896

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betrifft: Aufarbeitung von Paraffin aus der Eisenkontaktsynthese. Ihr Schreiben vom 24.7.1941.

Zu den in Ihrem Schreiben aufgeführten Fragen, über die ich bereits am 30.7.1941 mündlich berichtete, kann ich wie folgt Stellung nehmen.

1. Paraffinanfall und Verteilung.

Die Gesamtmenge an Paraffin ist ausserordentlich stark von der Kontaktalter abhängig, zum Beispiel fällt die Paraffinmenge oberhalb 320° von 68% bei 227 Betriebsstunden auf 25% bei 2390 Betriebsstunden. Berechnet man den Mitwert über die ganz bisherige Betriebsperiode so ergeben sich folgenden Zahlen:

Gesamtparaffin oberhalb 320°	41,2 %
320-460°	17,9 %
Tafelparaffin	3,9 %
Kaltpressöl	14,0 %
Hartparaffin oberhalb 460°	23,3 %

2. Zu den Paraffineigenschaften ist zu sagen, dass der Erstarrungspunkt sowohl des Gesamtparaffins, wie des Hartparaffins langsam abfällt und zwar beim Gesamtparaffin von 90 - 70° und beim Hartparaffin von 93 auf 83°. Entsprechend diesem Abfall des Erstarrungspunktes wurde das Material auch weicher und zwar stieg die Penstrometerzahl beim Gesamtparaffin von ca. 10 - 20 auf 55 - 65 und beim Hartwachs von unter 1 auf etwa 15. Bei der Neutralisationszahl und Verseifungszahl ist keine grundsätzliche Veränderung im Laufe der Betriebsperiode zu erkennen.

3. Die Erzeugung eines einwandfreien Produktes ist bisher nur auf dem Wege der Hydrierung möglich und zwar wurde die Hydrierung nach einmaliger Raffination mit 1% Tonsil mit Kobaltkontakt durchgeführt wobei die Betriebsbedingungen 200° und 100 atü Stickstoff-Wasserstoff bei vier Stunden Betriebsdauer betragen. Entsprechend der Rücksprache werden mit den Eisenparaffinen Versuche angestellt, ob es möglich ist, durch Anwendung hochaktiver Nickelkatalysatoren die eventuell im Forschungslabor hergestellt werden, vor allem die Betriebsdauer zu verkürzen. Es soll weiter geprüft werden, ob die im Rohparaffin vorhandenen Säuren und Ester durch die Tonsilbehandlung entfernt werden falls dieses nicht der Fall ist, wird geprüft, welche Mengen Tonsil angewandt werden müssen, um eine Entsäuerung zu ermöglichen.

4. Es wird weiter geprüft, ob noch andere Wege möglich sind, um zu einem rein weissem Paraffin zu gelangen. Ich denke zum Beispiel daran, dass man zunächst die Verharzung fördert

Durchschrift

Durch Behandlung mit Gas die etwas dunkler gefärbten Paraffine mit 1% Tensil behandelt. Es ist weiter vorgesehen, eine Behandlung mit oxydierenden Medien zum Beispiel Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd oder sonst dgl. Weitere Möglichkeiten ergeben sich vielleicht im Laufe der Versuche.

5. Hydriert man das Gesamtparaffin oberhalb 220° so erhält man ein rein weißes Material wobei sich die Daten in folgender Weise verhalten:

Farbe:	braun	weiß
Schmelzpunkt	74,0 °C	73,0 °C
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,83	0,84
v <sub>4</sub> <sup>20</sup>	1,23	0,20
Jodzahl	13,0	1,5

Wie ich Ihnen schon sagte, ist das Produkt nach der Hydrierung zwar rein weiß geworden, der Rückstand oberhalb 260° ist aber doch etwas gefärbt. Es sind also entweder durch die Destillation Zersetzungen eingetreten oder die färbenden Substanzen waren noch nicht vollständig durch die Hydrierung entfernt worden.

6. Versucht man aus dem Gesamtparaffin durch eine vorherige Filtration ein Weichparaffin abzutrennen, so erhält man aus dem Filtrat ein noch schmelzendes Produkt, dessen Eigenschaften aber nicht näher untersucht sind. Die Untersuchungen werden fortgesetzt, um zu prüfen, ob es auf diesem Wege möglich ist, eine größere Menge Tafelparaffin herzustellen.

Wie ich schon ausführte, ist es unter Umständen auch möglich, dass eine Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln aus dem Gesamtparaffin Einzelfraktionen abzutrennen und Hartparaffin verschiedener Erstarrungspunkte herzustellen. Doch richtet sich eine solche Aufteilung nur nach dem Verwendungszweck der Produkte, und dieser müsste zunächst angegeben werden. Es wird also vorläufig dabei bleiben, neben Paraffinguttsch Normaltafelparaffin und Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von 35 - 95° zu erzeugen.

ez. Velde

000898

Ablauf

Paraffin-Synthese mit Eisenkontakt.

Kontakt:

Für die Gewinnung von Paraffin hat sich am besten bewährt der Kontakt mit der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr. Die Erhöhung des Kieselgurgehaltes bei sonst gleicher Zusammensetzung von 100 auf 150 Teile bedeutet eine dreifache Verbesserung des Kontaktes:

1. Die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung wird erleichtert durch bessere Auswaschung;
2. Die Wärmeverteilung während der Synthese wird verbessert und bewirkt geringere Vergasung und höhere Ausbeute;
3. Die Kosten für den Kontakt erfahren dem höheren Kieselguranteil entsprechend eine Senkung.

Die Herstellung des Kontaktes erfolgt durch Fällung der heissen Nitratlösungen mit 9,7%iger KOH auf vorgelegte, kurze Zeit alkalisierte Kieselgur. (s. Anlage 1).

Die Auswaschung auf der Filterpresse benötigt etwa 30 Minuten, ist also etwas länger als die Auswaschung des Co-Kontaktes, die etwa 25 Minuten benötigt. Die längere Dauer ist wohl mit auf den strukturellen Unterschied zwischen Hydroxyd- und Karbonatniederschlag zurückzuführen. Eine Erhöhung der Waschdauer über die angegebene Zeit hinaus bringt keine nennenswerten und nur sehr langsame Verbesserung der Waschwirkung, eine Verkürzung erscheint aus Gründen der Sicherheit unzweckmässig.

Die Reproduzierbarkeit des Kontaktes hängt stark ab von der genauen Einhaltung der günstigen Fällungs- und Waschbedingungen. Abweichungen bedingen sofort Verringerung der Ausbeute, Änderung in der Zusammensetzung der Produkte, Verschiebung des Verhältnisse  $CO : H_2$  bei der Aufarbeitung usw. Bei sorgfältiger Arbeit ist in den letzten Monaten die Reproduktion der Kontakte durchweg gelungen.

Die Verformung des Kontaktes geschah bis jetzt ausschliesslich als Fadenkorn von 2 mm Durchmesser.

Die Reduktion des Kontaktes erfolgte im kleinen bei  $300^{\circ}$  mit halbstündiger Dauer. Die Reduktion im Grossbetrieb miss sich nach den bisherigen Erfahrungen eng an die im Laborversuch festgelegten

Bedingungen halten, wenn volle Kontaktaktivität erreicht werden soll. Die Durchführung von weiteren Versuchen in der Grossreduktion erscheint nenswert zur Feststellung der günstigsten Reduktionsbedingungen in grossen.

Der Reduzierte-Kontakt besitzt eine ausserordentlich gute Kornhärte. Übereinstimmende Untersuchungen mit der Katorfabrik haben ergeben, dass der Trosnelabrieb des Kontaktes bei 2 - 4 % liegt gegenüber 15 - 20% Abrieb bei besten Co-Fertigkornproben. Diese ausgezeichnete Kornbeschaffenheit gibt bei dem Eisenkontakt die Gewähr für ein glattes und gleichmässiges Einfüllen in den Oren.

Das Litergewicht des reduzierten Kontaktes beträgt rund 400 g, die Eisendichte 125-130 g Fe /l. Der Kontakt ist also entsprechend dem geringeren Kieselgurghalt etwas schwerer als der Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Mischkontakt, für den die entsprechenden Zahlen 330 g für das Litergewicht und 90-100 g für die Kobaltdicht betragen. Die Materialkosten für 1 m<sup>3</sup> Kontakt sind in Anlage 2 zusammengestellt.

Synthese:

Die Paraffin-Synthese von Eisenkontakt wird zweckmässig mit Wassergas bei einem Druck von 10-20 atü durchgeführt. Meist wurde ein Druck von 15 atü angewandt.

Die Betriebstemperatur liegt zwischen 225° und 250°C. Die Gasführung im Kreislauf scheint die Lebensdauer der Kontakte zu erhöhen. Bei normaler, d.h. 100-facher Frischgas-Beaufschlagung, bezogen auf das Kontaktvolumen, wurde meist mit einem Kreislaufverhältnis von 1 + 2 oder 1 + 3 gefahren.

Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, im geraden Durchgang zu fahren, da die Hauptschwierigkeit, nämlich die Erhaltung eines geeigneten CO/H<sub>2</sub>-Verhältnisses im Endgas für die 2. Stufe bei den jetzigen Kontakten durchaus beseitigt ist. Als Beispiel dafür dienen die folgenden Zahlenangaben:

	Wassergas	nach Kreislauf 1+2		nach geradem Durchgang
CO <sub>2</sub>	6,3 %	26, 1%		29, 2%
CO	0	0, 5		0, 3
H <sub>2</sub>	0	0, 1		0, 1

000900

	Wassergas	nach Kreislauf 1+2	Endgas nach geradem Durchgang
CO	38,9	27,1	23,7
H <sub>2</sub>	48,8	32,6	31,7
CH <sub>4</sub>	0,5	1,8	2,0
H <sub>2</sub>	5,8	11,8	13,0
Verhältnis			
CO:H <sub>2</sub>	1:1,26	1:1,20	1:1,34

Diese Art der Aufarbeitung des Gases, die durch die Kontaktherstellung zu regeln ist, erübrigt vollständig die Anwendung eines anderen, etwa CO reicheren Gases und gestattet das Arbeiten mit Wassergas selbst dann, wenn bei der Gaserzeugung Schwankungen in dem Verhältnis CO:H<sub>2</sub> eintreten.

Die Lebensdauer des Kontaktes kann nach den bisherigen Erfahrungen der des Co-Kontaktes gleichgesetzt werden, dürfte also etwa 4 Monaten betragen. Das Ausfüllen des ausgebrauchten Kontaktes konnte nach sorgfältiger Entparaffinierung (z.B. mit H<sub>2</sub> oder durch Extraktion) ohne Schwierigkeiten geschehen. Der Kontakt war nach der Entparaffinierung noch durchaus körnig und fest und fiel glatt, sodass ein Nahreinigen der einzelnen Rohre praktisch nicht erforderlich war. Dieses günstige Verhalten des Eisenkontaktes darf man wohl auf seine Zusammensetzung zurückführen. Infolge der bei der Fällung alkalisierten Kieselgur ist von Anfang an eine ausgezeichnete Festigkeit vorhanden. Ausserdem geht aufgrund der Verdünnung durch Kieselgur die Reaktion bei der Synthese nicht in gleicher Weise in die unerwünschte Richtung der Kohlenstoffabscheidung, wie es bei trägerlosen Kontakten der Fall ist und zu den bekannten Schwierigkeiten führt.

#### Ausbeute und Produkte:

Mit dem vorgeschriebenen Katalysator konnten bei der Synthese ausgezeichnete Ausbeuten erzielt werden. Es seien z.B. die folgenden Zahlen genannt, die einstufig im Kreislaufbetrieb erhalten wurden:

CO Umsatz 67%  
H<sub>2</sub> Umsatz 68%  
Verbrauchsverhältnis CO:H<sub>2</sub> = 1:1,28  
Vergasung (CH<sub>4</sub>) auf umgesetzten CO 2,5%  
Vergasung Ausbeute flüssige Produkte 123 g  
Gasol 5 g

Bei weiterer Aufarbeitung in einer 2. Stufe auf insgesamt 90% des CO ist eine Ausbeute von rund 170 g einschliesslich Gasol zu erwarten. Siedelage der Produkte:

Benzin	-200°	15%
Öl	200 -320°	15%
Paraffin	320°	70% (bis zu 75%)

Das Paraffin besteht durchschnittlich aus 1 Teil weichparaffin und 5 Teilen Hartparaffin. Die Farbe des erhaltenen Paraffins ist rein weiss. Im Verlauf von mehreren Wochen erfährt der Paraffin-Anteil in den Produkten eine allmähliche Senkung auf 65 - 60%. Im Mittel einer Betriebszeit von 2 1/2 Monaten konnten rund 60% Paraffin erhalten werden.

Das erhaltene Benzin und Öl sind wasserhell. Die Prüfung des Olefingehaltes ergab:

Benzin bis	300°	72% SPL
Öl	200-320°	65% SPL

Aufgrund der Jod-Rhodan-Zahl ergibt sich an wahren Olefingehalt für

Benzin bis	200°	57%
Öl	200 - 320°	47%

Im Alkohol wurden sowohl im Benzin als auch im Öl rund 3% gefunden.

Es darf erwähnt werden, dass der paraffinbildende Kontakt 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr lediglich durch einfache Änderung des Fällungsmittels - z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anstelle von KOH - in einen überwiegend benzinbildenden Kontakt umgewandelt werden kann.

Das Problem der Paraffin-Synthese mittels Eisenkontakt ist damit soweit gelöst, dass es zur Zeit von uns nicht mehr bearbeitet wird.

#### Zusammenfassung:

Für die Synthese zur Gewinnung von Paraffin hat sich der Eisenkontakt 100 Fe, 5 Cu, 10CaO, 150 Kgr gefällt mit KOH am besten bewährt. Der Kontakt ist aufgrund seiner Zusammensetzung gut reproduzierbar und zeichnet sich durch besondere Kornfestigkeit aus. Er verarbeitet bei einem Druck von 15 - 20 atü und einer Temperatur von 225 - 250° normales Wassergas im Kreislauf und geradem Durchgang.

so, dass das CO/H<sub>2</sub> - Verhältnis erhalten bleibt und das nahren in zwei oder mehr Stufen ermöglicht wird. Mit diese, Kontakt konnten bei besten Ausbeuten, 129 g je m<sup>3</sup> Nutgas bei 67% CO-Umsatz, 60 - 70% der flüssigen Produkt e als reinweisses Praffin erhalten werden.

gez. Koelen

Heckel