

U.S. STRATEGIC BOMBING SURVEY

MICROFILM UNIT

TEAM NO: _____

NAME OF FIRM OR MINISTRY: _____

ROLL NO: III

FIELD TEAM COMMANDER: _____

DATE: 7 APRIL, 1945

MICROFILM OPERATOR: GOULD + REYNOLDS

TITLE OF COPY: Excerpts from C105 Doc 95
(WITH ENGLISH TRANSLATION) Regeneration of synthesis catalyst

NO. OF PAGES: 19

ADDITIONAL REMARKS: CONFIDENTIAL

Die Entparaffinierung von ausgebrauchten Kontaktmassen.

Über die Austreibung und Gewinnung der in den ausgebrauchten Fischer-Kontakten enthaltenen Paraffinmengen sind seit längerer Zeit Versuche in verschiedenster Richtung im Laboratorium durchgeführt worden. Dabei ergab sich, daß beim Erhitzen der Kontakte mit Alkalilösungen, dagegen nicht mit Wasser, eine weitgehende Abtrennung des unveränderten Paraffins möglich ist.

Für die ersten Versuche wurden zum Auskochen verdünnte NaOH verwendet. In Autoklaven wurden abgewogene Kontaktmengen mit 5%iger NaOH auf Temperaturen von 100–170°C erhitzt. Der Gehalt an Gesamtparaffin im benutzten Kontakt betrug 53,5% (bestimmt durch Extraktion mit Benzol). In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Versuch- Nr.	Kontakt- menge, g	Längen- menge, cm	Temp °C	Enddruck atü	Erhitzungs- dauer Std.	Ausgewand. Paraffin, g	% vom Ge- samtparaffin
I	100	220	140	5,5–6,8	2	36,5	68,2
II	100	220	170	13,9–15,3	2	32,0	60,0
III	50	350	170	10,4	2	17,6	66,0
IV	50	350	150	6,6	2	17,8	66,6
V	50	350	170	10,8	4	19,2	71,5
VI	50	350	140	6,5	4	17,3	64,5
VII	50	350	120	3,7	4	16,6	62,0
VIII	50	350	200	20,1	4	20,8	77,4

Die Natronlauge zeigte nach den Versuchen einen ziemlich starken Gehalt an gelöster Kieselsäure. Bis zu 38% der im Kontakt enthaltenen SiO_2 geht bei dieser Behandlung in die wasserlösliche Form über. Der SiO_2 -Gehalt der Lösung behindert aber nicht die Paraffinaustreibung. Diese Tatsache wurde durch einen Versuch mit einer 5%igen Wasserglaslösung gezeigt. Die Paraffinausbeute betrug bei 170°C und 4-stündiger Reaktionszeit 75%, sie war also ebenso gut, wie bei der Auskochung mit reiner Natronlauge.

Um die Kontakte schonender zu behandeln und die lösliche Kieselsäure zurückzudrängen, wurden die entsprechenden Versuche mit Sodalösung durchgeführt. Auch hier wurde eine ca. 5%ige Lösung zum Auskochen des Paraffins verwendet.

Versuch Nr.	Kontaktmenge, g	Laugenmenge, cm	Temp °C	Enddruck atz	Versuchsdauer Std	Abgeschied. Paraffin g	% des Gesamtparaffins
I	50	350	170	15,8	4	21,9	81,5
II	50	350	170	16,0	4	22,3	83,0
III	50	350	150	12,5	4	22,2	82,7
IV	50	350	120	6,2	4	21,0	78,0
V	50	350	100	—	4	21,1	78,5

Die bei diesen Versuchen erzielten Ausbeuten an Paraffin sind beträchtlich besser als die aus den Versuchen mit NaOH. Die Versuche wurden in der Druckbombe und bei Atmosphärendruck und 100°C im Becherglas vorgenommen (Versuch V). Hierbei hat sich gezeigt, daß im Gegensatz zu der Verwendung von NaOH bereits bei normalem Druck eine Paraffinausbeute bis zu 80% des Gesamtparaffins erreicht wurde. Durch Anwendung von erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck wurden diese Ausbeuten nur unwesentlich beeinflusst. Der Gehalt an gelöster Kieselsäure in der Sodalösung blieb gering, 5% des eingebrachten Kieselsäures wurden maximal gelöst.

In weiteren Versuchen sind die Versuchsverhältnisse, namentlich der Einfluss verschiedener Soda-Konzentrationen, auf die Entparaffinierung und auf die Kieselsäure-Auflösung näher geprüft worden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch Nr.	Ofen Nr.	Konzentr. der Lösung %	Temp °C	Versuchsdauer Std	Gesamt-Paraffin %	Entparaffinierungsgrad %	Lösliche SiO ₂ % bez. auf G
Ia	36	5	104	6	51,89	79,0	0,103
b	"	3	104	6	51,89	79,0	0,129
IIa	17	5	104	6	45,0	57,8	—
b	"	3	104	6	"	43,3	—
c	"	2	104	5	"	57,8	0,146
d	"	5	104	6	"	73,3	0,258
e	"	3	104	6	"	69,9	0,0
IIIa	18	5	104	6	50,79	74,5	0,273
b	"	3	104	6	"	74,5	0,825
c	"	3	104	6	"	77,0	0,648
d	"	2	104	6	"	75,0	0,668
e	"	5	Trocken-	10	"	77,0	—
f	"	3	schränk	10	"	75,0	—

Mit jedem Versuch wurden 100 g Kontaktmasse in 40 ccm Sodalösung angewandt. Die Resultate zeigen, daß die Entparaffinierung nach 6 Stunden Kochzeit durchschnittlich zwischen 70 und 80 des Gesamtparaffins lie. l. Allerdings sind die Resultate stark abhängig von der Beschaffenheit der verwendeten Kontaktmassen. Einige Kontakte geben das Paraffin sehr leicht ab und können schon nach 4-5 Stunden beendet werden, andere dagegen, wie die Beispiele des Kontaktes von Ofen Nr. 17 zeigen, halten das Paraffin fest und geben auch nach längeren Kochen des Paraffin nur unvollkommen ab, so daß die Ausbeuten an Paraffin erheblich niedriger bleiben. Die Mengen der bei den Versuchen in üblicher Form überbrachten SiO_2 sind gering und liegen in den Grenzen von 0-0,3. Diese Werte erniedrigen sich noch um den Gehalt an löslicher SiO_2 , der schon in der ausserkontaktmasse enthalten ist.

Ofen 17	0,064	"	(berechn. auf 100)
Ofen 18	0,010	"	(" " " ")
Ofen 36	0,068	"	(" " " ")

Bei den Versuchen in der Bruchkammer hatte sich gezeigt, daß nach der Abkühlung der Bombe ein gewisser Druck bestehen blieb. Beim Entspannen derselben entströmte ein Gas, welches aus mehreren Versuchen aufgefangen und analysiert wurde. Es bestand zum größten Teil aus Stickstoff und Wasserstoff und hatte nur bis zu 3 Methan. Auch beim Kochen im Reaktionsglas wurde eine schwache Gasentwicklung beobachtet.

Es wurde daher der Versuch gemacht, die Gasentwicklung durch Zusatz von Inhibitoren zu verstärken, um festzustellen, ob die Paraffinabscheidung durch die Gasentwicklung günstig beeinflusst wurde. Die Paraffinausbeute wurde aber nicht verbessert, im Gegenteil die Abscheidung des Paraffins in der gewöhnlichen Form wie in den bisherigen Versuchen wurde gestört.

Weiter wurden Versuche mit Natriumcarbonat-Lösung gemacht, um die Alkalität, durch die die Auflösung der Kieselsäure bewirkt wird, herabzusetzen. Die Paraffinausbeuten waren etwas geringer als bei den Versuchen mit Sodalösung. Lösliche SiO_2 war nur noch in Spuren festzustellen. Schliesslich wurde noch

untersucht, welche Ertragssteigerung mit H_2CO_3 -Lösung statt Na_2CO_3 erreicht werden konnten. Es wurden auch hier keine merklichen Ertragssteigerungen erzielt.

Um den Verlauf der Paraffinabscheidung zu studieren zu können, wurden Versuche vorgenommen mit künstlich hergestellten Gemischen von Paraffin und Dieselöl. Es durch Zerschneiden von Paraffin und Eintragen von Dieselöl in diese Gemische kein homogenes Gemisch hergestellt werden konnte, wurde Paraffin in Benzol gelöst, in diese Lösung der berechnete Anteil Dieselöl eingetragen und der Benzol durch Abdampfen entfernt. Es wurden auf diese Weise Lösungen von Dieselöl mit Hartparaffin und mit Leichtparaffin hergestellt. Mit diesen wurden verschiedene Versuchsreihen vorgenommen, deren Ergebnisse die nachfolgende Tabelle zeigt.

Versuchs- Nr.	Mischung	Lösung	Temp.	Verweil- dauer Std.	Abgegebene Paraffin, g	% vom Ge- samtparaffin
I	50 g eichparaff.	400 ccm Na_2CO_3	100	4	5,5	21,6
II	50 g Hartparaffin	400 ccm Na_2CO_3	100	4	4,1	10,2
III	50 g Hartparaffin	400 ccm $NaOH$	100	4	15,4	74,0
IV	21 g Hartparaffin	170 ccm Na_2CO_3	100	4	2,5	21,0
V	50 g eichparaff.	400 ccm $NaOH$	100	4	15,0	60,0

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß diese künstlichen Gemische von Dieselöl-Paraffin starke Abweichungen von dem Verhalten der Fischer-Kontakte zeigen. Zunächst sind die Auslausungen des Paraffins prozentual bedeutend niedriger als bei den Fischer-Kontakten, dann aber ergibt sich auch ein viel größerer Unterschied zwischen der Behandlung mit Natriumcarbonat und Natriumhydroxid. Auch bei den Versuchen mit Leichtparaffin trat keine Erhöhung der Ausbeute gegenüber dem Hartparaffin auf, ein Zeichen dafür, daß der Gehalt an Hartparaffin nicht den Grad der Paraffinabscheidung bedingt.

Um festzustellen, ob die Korngröße des Kontaktes auf die Paraffinabscheidung von Einfluss ist, wurde verschiedene Siebfraktionen einzeln mit 5%iger Lauge erhitzt. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle.

Fraktion	Kontaktmenge, g	Korngröße mm	Lösungsmenge, cm	Temp °C	Kontaktzeit, Std	Gesamt Paraffin %	abgetrenntes Paraffin %	Restparaffin %
I	80	u. 3	600	100	14	41,5	20,0	60,0
II	100	1-3	600	100	14	42,0	27,0	64,0
III	100	u. 1	600	100	14	41,9	13,0	31,0

Die Zusammenstellung zeigt, daß die staubigen Anteile des Kontaktes das Paraffin wesentlich schlechter abgeben als die gröbere Fraktion, eine Beobachtung, die später auch in den halbttechnischen Versuchen bestätigt wird.

Der Vollständigkeit halber seien noch kurz Versuche erwähnt die mit anderen sauren und neutralen Salzen ausgeführt wurden, und zwar mit Lösungen von NaCl , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_4Cl , H_2O_4 , H_2SO_4 . Alle diese Versuche lieferten längst nicht die Ausbeuten, die mit Soda bzw. Natronlauge erreicht worden sind. Die sauren Salze lösen in geringem Maße das Kobalt auf, wie an der auftretenden Verfärbung der Lösung zu erkennen war.

Eine Verringerung der Oberflächenspannung von allen vorgenannten Lösungen, die durch Zusatz verschiedener Netzmittel (Zustabil, Neopol u. Fettsäuren) erreicht wurde, hatte auf die Paraffinabscheidung keinen merklichen Einfluss. Die Benetzbarkeit ist bei Anwendung von Lauge und Sodaaugung, vielleicht infolge von Mitwirkung der im ausgebrauchten Kontakt in kleinen Mengen anwesenden Fettsäuren, bereits recht gut; dagegen ist bei Anwesenheit von Wasser auch nach stundenlangen Kochen die Benetzung unvollkommen, falls Netzmittel nicht zugesetzt worden. Aber auch im letzten Falle in Gegenwart von Netzmittel ist mit reinem Wasser keine Paraffinabtrennung zu erreichen.

Anschliessend wurden Versuche im halbttechnischen Maßstabe durchgeführt unter Anwendung grösserer Mengen Kontaktmasse. Es wurden dabei im allgemeinen 20 kg Kontakt mit 90 Liter Lösung gekocht. Hierzu wurde ein eiserner Topf von 100 Liter Fassungsvermögen verwendet, der von aussen her durch einen Wassermantel aufgeheizt werden konnte. Der entparaffinierte Kontakt konnte unter dem Topf durch einen Schieber entnommen werden. Das ausgeschiedene Paraffin wurde durch einen Überlauf am oberen Teil abgezogen. Die Versuche sind in der Tabelle der Anlage zusammengestellt.

Da sich bei den ersten Versuchen (4-9) ergab, daß die Temperatur im Innern des Topfes nicht über 98°C stieg, diese aber für die Austreibung des Paraffins aus den Kontaktmassen zu niedrig war, wurde der Apparat umgebaut und der Innenraum mit einer Dampfchlange versehen, sodas die Lösung im Topf innen mit indirektem Dampf und aussen durch den Heiswassermantel erhitzt werden konnte.

Es stellt sich heraus, das die Abscheidung des Paraffins günstig beeinflusst wurde, wenn nach Beendigung des Auskochens erst der Dampf innen und 2 Stunden später der Dampf aussen abgestellt wurde. Dadurch das der äussere Mantel heiss blieb, war das Paraffin noch lange flüssig, und es fand eine gute Trennung statt zwischen der Kontaktmasse, der SodaLösung und dem Paraffin. Das Paraffins konnte in ziemlich reinem Zustande an der Oberfläche in flüssiger oder fester Form abgenommen werden. Der entparaffinierte Kontakt wurde durch den Schieber des Topfes abgelassen, von der SodaLösung abgetrennt und gut mit heissem und nachher kaltem Wasser gewaschen. Die SodaLösung wurde wieder für weitere Versuche verwandt.

Die Ergebnisse aus den Versuchen 1-9 zeigen einen bedeutend niedrigeren Entparaffinierungsgrad als die folgenden Versuche, weil die Temperatur in diesen Versuchen zu niedrig war und die SodaLösung nicht zum Sieden gekommen war. Nach der erfolgten Umänderung der Apparatur wurde die Kontaktmasse aus diesen Versuchen noch einmal nachentparaffiniert, wobei infolge der höheren Temperatur, wie Versuch 12 zeigt, noch weitere 33%, also insgesamt 70% des ursprünglichen Paraffins ausgetrieben worden.

Von besonderem Interesse ist der Entparaffinierungseffekt in seiner Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. Zur Klärung dieser Beziehung wurden einige Versuche ausgeführt, deren Resultate unter den Nr. 23-26 in der Tabelle der Anlage zum Vergleich zusammengestellt sind.

Für eine genügende Entparaffinierung ist die Temperatur von 96-98°C nicht ausreichend. Der Entparaffinierungseffekt liegt während einer 6 stündigen Kochzeit bei dieser Temperatur noch unterhalb 50% und steigert sich bei einer Verlängerung des Prozesses auf 10 Stunden auf ca. 60%. Ganz anders ist das

Ergebnis

sobald die Temperatur um einige Grade erhöht wird, sodaß die 100-Grenze überschritten wird. Die Ausbeute beträgt 75,5% des Gesamtparaffins bei einer Versuchsdauer von 6 Stunden und 102° Temperatur. Damit ist nach dieser Zeit fast die Grenze der Entparaffinierungsmöglichkeit erreicht. Die früher ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß auch beim längeren Kochen keine wesentliche Erhöhung der Ausbeute mehr eintritt. Ausbeuten von über 80% des Gesamtparaffins werden nur selten erzielt.

Die Bestimmung des Tropfpunktes des in dem Kontakt verbleibenden Restparaffins gibt die Erklärung für die geringen Ausbeuten bei der Temperatur von 96-98°C. Die Tropfpunkte folgender Paraffine wurden bestimmt.

	Tropfpunkt
1. Gesamtparaffin des verarbeitenden Kontaktes....	96°C
2. Abgeschied. Paraffin der Versuche 4-9 (96-98°) ..	82,2°C
3. " " " " 25 (" ") ..	85°C
4. " " " " 26 (" ") ..	83°C
5. " " " " 12 ...	86°C
(zweites Aufkochen bei 102°C)	
6. Restparaffin des ausgekochten Kontaktes Vers. 23..	102°C
7. " " " " " " 25..	103,7°C
8. " " " " " " 26..	99,2°C

Es wird daraus verständlich, daß bei dem hohen Tropfpunkt eines Teiles der Paraffine die Erhitzung auf 96°C einen geringeren Teil austreibt, als die Erhitzung auf 102°C. Die Auskochversuche unter Druck zeigen aber, daß bei Anwendung noch höherer Temperaturen keine höhere Erfassung der Restparaffine erzielt werden kann.

Von besonderer Wichtigkeit für die Paraffinausscheidung ist auch die Beschaffenheit des Kontaktes; diese Beobachtung war schon bei den Laboratoriumversuchen gemacht worden und zeigte sich in verstärktem Maße bei den halbtchnischen Versuchen.

Kontaktmasse, die viel Staub enthält, ergibt eine schlechte Paraffinabscheidung. Da sich ferner der Staub nur sehr langsam absetzt, findet ausserdem eine starke Verunreinigung des Paraffins statt. Läßt man das Paraffin im Kessel erstarren

und will man den Paraffinkuchen entfernen, so gelingt dieses nur zum Teil. Ein grosser Teil des Paraffins ist in kleinen Tröpfchen erstarrt und von einer Schicht des Kontaktstaubes umhüllt, sodaß dieser Teil als körniges sehr verschmutztes Produkt anfällt. Auch bleibt eine Menge des Paraffins, das mit Kontaktstaub verunreinigt ist, zwischen der Kontaktmasse eingebettet und kann schwerer an die Oberfläche gelangen. Wenn das Paraffin von der Oberfläche der Sodalösung abgenommen ist, kann durch nachträgliches intensives Umrühren der Masse dieses verunreinigte Paraffin aus dem Kontakt an die Oberfläche getrieben und so gewonnen werden. Dieses graue, wie Sand aussehende Paraffin muss erst mehrmals mit viel Wasser gekocht werden, bevor sich das Paraffin vom anhaftenden Staub trennt und in reinem Zustand gewonnen werden kann. Beim Waschen des entparaffinierten Kontaktes treten Verluste durch den Staub ein.

In den Versuchen 16-22 wurden Kontakte zweimal nacheinander bei der hohen Temperatur von 102°C entparaffiniert. Die Ausbeute liess sich auf diese Weise aber kaum noch steigern.

Die bisherigen Versuche wurden mit 20 kg Kontaktmasse und ca. 90-100 Liter Sodalösung gefahren, also im Verhältnis 1:4,5 bzw. 1:5. Um das höchste Kontakt-Langeverhältnis festzustellen, wurden noch 3 Versuche mit grösseren Mengen Kontaktmasse bei gleicher Literzahl Sodalösung durchgeführt (Versuch 27-29) in der Tabelle der Anlage.)

Ohne Schwierigkeit kann das Verhältnis Kontaktmasse-Lösung von 1:5 auf 1:3 verringert werden. Die Paraffinabscheidung geht glatt und sauber vonstatten. Erst bei einem geringeren Verhältnis wie 1:2,5 (Versuch 28) bzw. 1:2 (Versuch 29) treten Verunreinigungen im Paraffin auf, hauptsächlich hervorgerufen durch Kontaktstaub, der sich in der viskosen Paraffinschmelze nicht mehr absetzt, selbst wenn nach dem 8-stündigen Kochprozess das Paraffin noch 4 Stunden lang im flüssigen Zustand gehalten wird. Körnige Kontaktmasse ist nur sehr wenig im Paraffin enthalten. Das Paraffin der Versuche 28 und 29 hat eine schmutzig graue Farbe, während das Paraffin aus dem Versuch 27 sauber ist und eine helle, schwachgelbe Farbe besitzt. Nach diesen Versuchen ist das Verhältnis Kontaktmasse-Lösung wie 1:3 als das günstigste für die Gewinnung eines sauberen Paraffinproduktes zu bezeichnen.

Es ist erforderlich, daß zwischen dem abgeschiedenen Paraffin und der Kontaktmasse eine genügend hohe Zwischenschicht von Sodulösung sich befindet. Wird diese Schicht zu gering, können Verunreinigungen des Paraffins durch den beim Kochen aufgewirbelten Kontakt, vor allem Staub, hervorgerufen werden.

Zusammenfassung.

1. Durch Kochen mit 4-5 facher Sodulösung bei Atmosphärendruck lassen sich Fischerkontakte in zufriedenstellenden Maße entparaffinieren. Das Paraffin kann in Ausbeuten von 65-75% gewonnen werden.
2. Für eine genügende Entparaffinierung ist eine Temperatur in der Kochlösung von über 100°C erforderlich. Die Kontaktmassen enthalten Paraffine, deren Schmelzpunkte so hoch liegen, daß sie bei der Temperatur von 96-98°C nicht zur Abscheidung gelangen.
3. Die in den durchgeführten Versuchen festgestellten Schwankungen im Entparaffinierungsgrad sind auf die Beschaffenheit der jeweils zu entparaffinierenden Kontaktmassen zurückzuführen. Staubige Kontakte sind schlechter zu entparaffinieren als körnige.
4. Die beim Kochprozess in lösliche Form überführte SiO_2 des Kieselgurs ist gering.
5. Für eine gute und saubere Paraffinabscheidung ist die Verwendung von 3 Teilen Sodulösung auf ein Teil Kontaktmasse am günstigsten.

G. H. a.

Treibstoffwerk, Laboratorium, den 15. März 1938.

Ergebnisse der halbertechnischen Versuche.

Versuch. Nr	Mg Kontakt	Angew. Lösung Beer		Temp °C	Kochdauer		Ursprünglich Paraffin- halt. %	Entwässerung %	Lössliche SiO ₂ % der auf Co
		1	2 Konz %		Gesamt	innen			
1	15	90	5,0	96-98	5	—	52,0	39,2	
2	15	90	5,0	96-98	12	—	42,0	51,7	
3	15	90	5,0	96-98	18	—	43,0	61,0	
4	20	90	4,5	96-98	4	—	49,54	50,5	0,167
5	20	90	4,2	96-98	4	—	49,54	51,1	0,294
6	20	90	3,9	96-98	5	—	49,54	57,6	0,093
7	20	90	4,4	96-98	6	—	49,54	61,7	0,045
8	20	90	4,2	96-98	6	—	49,54	39,4	0,061
9	20	90	4,2	96-98	6	—	49,54	31,8	0,139
10	20	90	4,6	102	8	6	47,96	66,7	0,035
11	20	90	5,3	102	7,5	4,5	47,96	67,7	0,032
12	20	90	5,3	102	6,5	5,0	ca. 30,0	—	0,264
13	20	90	4,6	102	7	6	47,96	60,4	0,145
14	20	90	4,0	102	7	6	47,96	71,8	0,307
15	20	90	4,0	102	6	—	47,96	64,6	0,323
16a	20	90	6,0	102	6	—	52,65	}77,0	0,212
b	20	90	5,3	102	7	6			
17a	20	90	5,3	102	8	6	57,33	}82,5	0,155
b	—	90	5,0	102	6	5			
18a	20	90	4,3	102	8	6	57,33	}76,1	0,374
b	—	90	4,5	102	6	4			
19a	20	90	4,5	102	10	8	57,33	}76,8	0,655
b	—	90	4,6	102	6	4			
20a	20	90	3,2	102	11	8	47,96	}78,0	0,831
b	—	90	5,2	102	6	4			
21a	20	90	5,7	102	11	8	42,7	}70,3	0,387
b	—	90	4,0	102	6	4			
22a	20	90	3,8	102	10	8	42,7	}62,0	0,450
b	—	90	3,0	102	6	4			
23	20	90	5,0	102	6	—	49,75	75,5	
24	20	90	4,0	96-98	10	—	49,40	36,2	
25	20	90	4,2	97	10	—	48,10	58,8	
26	20	90	4,1	97	6	—	48,3	45,6	
27	30	90	4,2	101	12	8	54,5	88,8	
28	40	90	4,0	101	12	8	54,5	75,8	
29	45	90	4,0	101	12	8	54,5	77,5	