

6913
Oberhausen-Holtten, den 3.3.1941.
Abt. FL HL/Pu.-

100858

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 Mgr. 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 alkalisiertem 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 Verhältnisses $CO : H_2$ bei der Aufarbeitung usw. Bei sorgfältiger Arbeit ist in den letzten Monaten die Reproduktion der Kontakte durchweg gelungen.

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

Die Reduktion des Kontaktes erfolgte im kleinen bei 300° mit halbstündiger Dauer. Die Reduktion im Grossbetrieb muss sich nach den bis-

herigen Erprobungen ^{fahr} eng an die im Laborversuch festgelegten Bedingungen halten, wenn volle Kontaktaktivität erreicht werden soll. Die Durchführung von weiteren Versuchen in der Grossreduktion erscheint wünschenswert zur Feststellung der günstigsten Reduktionsbedingungen im grossen.

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

Das Litergewicht des reduzierten Kontaktes beträgt rund 400 g, die Eisendichte 125 - 130 g Fe / l. Der Kontakt ist also entsprechend dem geringeren Kieselgurgehalt etwas schwerer als der Co-ThO₂-MgO-Mischkontakt, für den die entsprechenden Zahlen 330 g für das Litergewicht und 90 - 100 g für die Kobaltdichte betragen. Die Materialkosten für 1 m³ 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/H₂-Verhältnisses im Endgas für die 2. Stufe bei den jetzigen Kontakten durchaus beseitigt ist. Als Beispiel dafür dienen die folgenden Zahlenangaben:

	Wassergas	Endgas	
		nach Kreislauf 1+2	nach geradem Durchgang
CO ₂	6,3%	26,1%	29,2%
CmHn	0	0,5	0,3
O ₂	0	0,1	0,1

20860 ~~5000~~
920

	Wassergas		Endgas	
	nach Kreislauf 1+2		nach geradem Durchgang	
CO	38,9	27,1	23,7	
H ₂	48,8	32,6	31,7	
CH ₄	0,5	1,8	2,0	
N ₂	5,8	11,8	13,0	
Verhältnis CO:H ₂	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 Gaszerzeugung Schwankungen in dem Verhältnis CO:N₂ eintreten.

Die Lebensdauer des Kontaktes kann nach den bisherigen Erfahrungen der des Co-Kontaktes gleichgesetzt werden, dürfte also etwa 4 Monate betragen. Das Ausfüllen des ausgebrauchten Kontaktes konnte nach sorgfältiger Entparaffinierung (s.B. mit H₂ oder durch Extraktion) ohne Schwierigkeit geschehen. Der Kontakt war nach der Entparaffinierung noch durchaus körnig und fest und fiel glatt, sodass ein Nachreinigen 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 auf Grund 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 vorbeschriebenen Katalysator konnten bei der Synthese ausgezeichnete Ausbeuten erzielt werden. Es seien s.B. die folgenden Zahlen genannt, die einstufig im Kreislaufbetrieb erhalten wurden:

CO Umsatz 67%
H₂ Umsatz 68%
Verbrauchsverhältnis CO:H₂ = 1:1,28
Vergasung (CH₄) auf umgesetztes CO 2,5%
Ausbeute flüssige Produkte 123 g
Gasol 6 g

192-
100061

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:

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

Das Paraffin besteht durchschnittlich aus 1 Teil Weichparaffin und 3 Teile n 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 Bensin und Öl sind wasserhell. Die Prüfung des Olefin-gehaltes ergab:

Bensin bis	200°	72% SPL
Öl	200 - 320°	65% SPL

Auf Grund der Jod-Rhodan-Zahl ergibt sich an wahren Olefingehalt für

Bensin bis	200°	57%
Öl	200 - 320°	47%

In Alkohol wurden sowohl im Bensin 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_2CO_3 anstelle von KOH - in einen überwiegend bensinbildenden 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, 10 CaO, 150 Kgr gefüllt mit KOH am besten bewährt. Der Kontakt ist auf Grund 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/H₂-Verhältnis erhalten bleibt und das Fahren in zwei oder mehr Sta-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 5 -

922 ~~0000~~
209862

fen ermöglicht wird. Mit diesem Kontakt konnten bei besten Ansetzten,
129 g je m³ Nutgas bei 67% CO-Umsatz, 60 - 70% der flüssigen Produkte
als reinweißes Paraffin erhalten werden.

Herrn