

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 6.3.1941 00136
Abt. FL Hl/Fu.-

Sekretariat Hg.	
Eingang:	4.3.1941
Lfd. Nr.:	168
Beantw.:	

Herrn Prof. M a r t i n .

In der Anlage überreichte ich einen Bericht über die Paraffin-Synthese mit Eisenkontakt, der den letzten Stand der Entwicklung dieser Arbeiten im Forschungslabor zusammenfasst.

Mit der Entwicklung des darin geschilderten Kontaktes dürfte ein gewisser Abschluss erreicht sein. Es wird nunmehr Sache der halb- und großtechnischen Versuche sein, die bereits im Forschungslabor erarbeiteten Ausbeuten auch technisch zu verwirklichen.

Nach Mitteilung von Herrn Heger über die letzten in der D.V.A. mit Eisenkontakt erzielten günstigen Ergebnisse scheint die Verwirklichung durchaus im Bereich der Möglichkeit zu liegen.

Auf Grund aller im Forschungslabor gesammelten Erfahrungen und der letzten in der D.V.A. erzielten Ergebnisse kann als paraffinbildender Eisenkontakt zur Einfüllung in den neuen Mannesmann-Ofen der D.V.A. der Eisenkontakt 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr besonders empfohlen werden.

Dar.: Hg. ✓

Hg.

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 unweckmässig.

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 : H₂ bei der Aufarbeitung usw. Bei sorgfältiger Arbeit ist in den letzten Monaten die Reproduktion der Kontakte durchweg gelungen.

Die Verfernung des Kontaktes geschah bis jetzt ausschliesslich als Fadenkern 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-

000138

herigen Erscheinungen ^{fahn} 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 Kernhärte. Übereinstimmende Untersuchungen mit der Katerfabrik haben ergeben, dass der Trennelabrieb des Kontaktes bei 2 - 4 % liegt gegenüber 15 - 20 % Abrieb bei besten Co-Fertigkernproben. Diese ausgezeichnete Kernbeschaffenheit 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 Kieselgehalt etwas schwerer als der Co-FeO₂-HgO-Mischkontakt, für den die entsprechenden Zahlen 330 g für das Litergewicht und 99 - 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%	
CO ₂ H ₂	0	0,5	0,3	
O ₂	0	0,1	0,1	

	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 Kontakttherstellung zu regeln ist, erübrigt vollständig die Anwendung eines anderen, etwa CO reicheren Gases und gestattet das Arbeiten mit Wassergas selbst dann, wenn bei der Gas erzeugung Schwankungen in dem Verhältnis CO:H₂ 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 Füllung 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%
H ₂ Umsatz	68%
Verbrauchsverhältnis CO:H ₂	= 1:1,28
Vergasung (CH ₄) auf ungenutztes CO	2,5%
Ausbeute flüssige Produkte	123 g
Gasol	6 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 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 Benzin und Öl sind wasserhell. Die Prüfung des Olefin-gehaltes ergab:

Benzin bis 200°	72% SPL
Öl 200 - 320°	6% SPL

Auf Grund der Jod-Rhodan-Zahl ergibt sich ein wahres 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 Fällungs-mittels - n.B. Na_2CO_3 anstelle von KOH - in einen überwiegend benzins-bildenden 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 Eisen-kontakt 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr gefällt 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 Stu-

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

Kuhn

Herstellung des Eisenkontaktes.

36 kg Eisennitrat entsprechend 6 kg Eisen werden zusammen mit 1,5 kg Kaliumnitrat und 1,0 kg Kupfernitrat in 120 l H_2O gelöst und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig werden in Füllbehälter von 500 l Fassungsvermögen 18,5 kg Kaliumhydroxyd in 190 l H_2O gelöst und zum Kochen gebracht. In die kochende Lauge werden 9 kg Kieselgur gegeben und unter intensiven Rühren 1 Minute kochen lassen. Hierauf wird unter beiden Behältern die Beheizung abgestellt und die Eisennitratlösung in die Lauge unter ständigen intensiven Rühren zulaufen lassen. Die Dauer des Zulaufens wird auf rund eine Minute bemessen. Die entstandene Fällung wird sofort durch die Pumpe zur Filterpresse gefördert. Reste der Fällung werden aus dem Füllbehälter mit heissem Wasser nachgespült.

Auf der Filterpresse wird der Kontakt 30 Minuten lang mit heissem Wasser ausgewaschen, anschliessend weitgehend trockengeblasen, in der Fadenpresse verformt und im Trockenschrank bei 105° getrocknet.

Kuhn

Materialkosten für Eisenkontakt zur Paraffin-Synthese.

Für 1 m³ reduzierter Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10CaO, 150 Kgr werden die folgenden Materialien benötigt:

130 kg Fe	bei 1000 kg Fe als Schrott 40,-RM	5,20 RM
465 kg HNO ₃	sur Lösung des Eisens = 105 kg N zu 0,60 RM /kg	63,00 "
93 kg HNO ₃	= 21 kg N zu 0,60 RM /kg 20% HNO ₃ Verlust bei der Lösung	12,60 "
6,5 kg Cu	= 8,1 kg CuO 100 kg /90,-RM	7,28 "
12,8 kg HNO ₃	= 2,8 kg N zu 0,60 RM /kg sur Lösung des Kupfers	1,68 "
13 kg CaO	100 kg CaO /20,-RM	2,60 "
29,2 kg HNO ₃	= 6,5 kg N zu 0,60 RM /kg sur Lösung des Calciumoxyds	3,90 "
195 kg Kgr	25,30 RM /100 kg	49,34 "
344 kg KOH (100%ig)	688 kg KOH 50%ig (100 kg KOH 50%ig /26,20 RM)	179,90 "
		<hr/>
		325,90 RM

Es entfallen demnach von den Materialkosten auf die einzelnen Materialien nachstehende prozentuale Anteile:

1. Lauge zur Füllung	179,90 RM	55,3 %
2. HNO ₃ sur Lösung	81,18 RM	25,0 %
3. Kieselgur als Träger	49,34 RM	15,2 %
4. Metalle und Metalloxyd	15,00 RM	4,5 %
<hr/>		
	325,90 RM	100,0 %

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, beansprucht die zur Füllung verwendete KOH den wesentlichen Anteil der Materialkosten. Es dürfte möglich sein, einen Teil dieser Kosten wieder zu ersetzen, wenn es gelingt, die bei der Füllung anfallende Mutterlauge mit einem Gehalt von rund 10% KNO₃ sur Mischdüngerherstellung zu verwenden. Bei der Füllung von 1 m³ Kontakt-Volumen entstehen rund 625 kg KNO₃, die als Düngesalz einen Wert von etwa 200,-RM darstellen.

Wühr