

Q1005

7723

22

Paraffin-Synthese mit Kieselkontakte.

Kontakt:

Für die Gewinnung von Paraffin hat sich im letzten Jahrzehnt der Kontakt mit der Zusammensetzung, 100 Fe, 5 Cu, 10 Cr, 150 Zgr. bei Anhebung des Kieselgehaltes bei sonst gleicher Zusammensetzung von 100 auf 150 Teile bedeutet eine dreifache Verbesserung des Kontaktos.

1. Die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung wird erleichtert durch bessere Auswaschung,
2. Die Wärmeverteilung während der Synthese wird verbessert und somit geringere Vergasung und höhere Ausbeute;
3. Die Kosten für den Kontakt erfahren den höheren Anteil, insbesondere entsprechend einer Senkung.

Die Herstellung des Kontaktes erfolgt durch Fallung aus heißen Nitratlösungen mit 9,7%iger NCP auf vorgelegte, kurze Zeit abgekühlte Kieselgur. (s./Anlage 1).

Die Auswaschung auf der Filterpresse benötigt etwa 10 Minuten, ist also etwas länger als die Auswaschung neu Co-Kontaktes, die etwa 25 Minuten benötigt. Die längere Dauer ist wohl mit auf den strukturellen Unterschied zwischen Hydroxyd- und Peroxontniererstoffsäuren zurückzuführen. Eine Erhöhung der Waschdauer über die angegebene Zeit hinaus bringt keine nennenswerte und nur sehr langsame Verbesserung der Waschwirkung, eine Verkürzung erscheint aus Gründen der Sicherheit unsinnig.

Die Reproduzierbarkeit des Kontaktes hängt stark ab von der genauen Einhaltung der günstigen Fallungs- und Waschbedingungen. Abweichungen bedingen sofort Verringerung der Ausbeute, andererseits ist der Zusammensetzung der Produkte, Verbesserung des Verhältnisses von Fe bei der Aufarbeitung usw. Bei sorgfältiger Arbeit ist in den letzten Monaten die Reproduktion der Kontakte durchweg gelungen.

Die Verarbeitung der Kontakte geschieht in jetzt ausschließlich als Edenkorn von 2 mm Durchmesser.

Die Reduktion des Kontaktes erfolgte im kleinen bei 300° mit halbstündiger Dauer. Die Reduktion im Grossbetrieb muss sich nach der Erfahrung

101056

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Hoffen

- / -

borigen Versuchsaufgaben ergibt die im Interversuch festgestellten Reduktionsraten höheren, wenn volle Kontaktaktivität erreicht werden soll. Die Durchführung vor weiteren Versuchen ist die Ressortreduktion erscheint aussichtsreichste zur Herstellung der optimierten Reduktionsbedingungen zu sein.

Der reduzierte Kontakt besitzt eine ausserordentlich gute Kontaktfläche. Vereinzelte Untersuchungen mit der Scanning Elektronenmikroskopie zeigen, dass der Kontaktabstand des Kontaktes bei 2 - 4 liegt gegen über 15 - 20 % Abrieb bei kleinen Co-Titankorngrößen. Da die ausgesetzten Kontaktflächen schaffensfähig sind und die Rücksicht auf einen guten Kontakt die Bewehrung für ein flaches und gleichmässiges Füllmaterial in der Ofen.

Das Nettogewicht des reduzierten kontaktiert beträgt rund 4,0 g, die Dichten 125 - 130 g/cm<sup>3</sup>. Der Kontakt ist also entsprechend dem höheren Kieselgurzgehalt etwas schwerer als der Co-TiC-HaSi-Mischkontakt, für den die entsprechenden Zahlen 330 g für das Nettogewicht und 90 - 100 g für die Dichte dargestellt. Die Materialkosten für 1 m<sup>2</sup> Kontakt sind in Anlage zusammengestellt.

### Synthese:

Die Paraffin-Synthese vom Isokontakt wird zweckmassig mit Wasserstoffgas bei einem Druck von 10 - 20 atm durchgeführt. Meist wurde ein Druck von 15 atm angewandt.

Die Betriebstemperatur liegt zwischen 225°C und 240°C. Die Gasführung im Kreislauf scheint die Lebensdauer der Kontakte zu erhöhen. Bei normaler, d.h. 1:0-facher Frischgas-Durchsatzförderung bezogen auf das Kontaktvolumen, wurde meist mit einem Kreislaufverhältnis von 1 + 2 oder 1 + 3 gefahren.

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

	Rohgas		Endgas
	nach Kreislauf 1+2	nach geradem Durchgang	
CO <sub>2</sub>	6,3%	26,1%	29,2%
CH <sub>4</sub>	0	0,5	0,3
O <sub>2</sub>	0	0,1	0,1

1125

101057

	<u>assergas</u>	<u>Endgas</u>	
	nach Kreislauf 1+2	nach veränd. Durchgang	
CO	38,9	27,1	46,0
H <sub>2</sub>	48,8	32,6	33,2
CH <sub>4</sub>	0,5 ppm	1,8	2,2
F <sub>2</sub>	5,8	11,8	13,0
Verhältnis CO:H <sub>2</sub>	1:1,26	1:1,26	1:1,34

Die Art der Aufarbeitung des Gases, die durch die Kontakttherstellung zu regeln ist, erfordert vollständig die Anwendung eines anderen, etwa CO reicherer Gases und gestattet das Arbeiten mit Ausvergas nicht 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 Monate betragen. Um Ausfüllen der ausgebrauchten Kontakten konnte nach sorgfältiger Hartparaffinierung (z.B. mit H<sub>2</sub> oder durch Extraktion) ohne Schwierigkeit geschehen. Der Kontakt war nach der Hartparaffinierung noch durchaus körnig und fest und ziel glatt, sodass ein Nachreinigen der einzelnen Körner praktisch nicht erforderlich war. Ein sehr günstiges Verhalten des Eisenkontakte darf man wohl auf seine Zusammensetzung zurückführen. Infolge der bei der Fällung alkalisierter Dieselgur ist von Anfang an eine ausgezeichnete Festigkeit vorhanden. Unseren geht auf Grund der Verdünnung durch Dieselgur die Reaktion bei der Synthese nicht in gleicher Weise in die ungewohnte Richtung der Kohlenstoffabscheidung, wie es bei trügerischen 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. In seien z.B. die folgenden Zahlen genannt, die einstufig im Kreislaufbetrieb erhalten wurden:

CO Umsatz 67%

H<sub>2</sub> Umsatz 68%

Vorbrauchsverhältnis CO:H<sub>2</sub> = 1:1,28

Vergasung (CH<sub>4</sub>) auf umgesetztes CO 2,5'

Ausbeute flüssige Produkte 123 g

Gasol 6 g

101057, Klug. 122

101057

1108

In weiterer Uferarbeitung in einer d. Stufe auf insgesamt 90 g des zu ist eine Ausbute von rund 17 g Paraffin statt 12 Gnsol zu erwarten.

Benzin	1	0	15
	1	2	0

Paraffin	1	0	14
	1	2	0

Das Paraffin besteht aus einem kleinen Anteil Benzinkern und einem Paraffinkern mit 2 Teilen Paraffin. Die relative Molarverteilung Paraffin ist sehr weiss. Im Verlauf von mehreren Jahren verändert sich Paraffin stetig in den Produkten eine sichtliche Entfärbung ist nicht zu erwarten. Bei einer Betriebszeit von 2,2 Minuten verläuft Benzinkern zu Paraffinkern umgewandelt werden. Das erhaltene Benzinkern wird sehr schnell. In diesem Zeitintervall verbleibt Benzinkern.

Benzin	1	2	0
	1	2	0

Auf Grund der Jod-Rhodan-Zahl ergibt sich die Fahrzeugelektrolyse für Benzinkern 2,0% Jod 1,2% - 32% Rhodan

Im Alkohol wurden sowohl im Benzinkern als auch im 1. und 2. gebunden.

Es darf erwähnt werden, dass der Paraffinbildende Kontakt 1. Fe, 5 Gu, 10 CaO, 150 Kgr lediglich durch einfache Änderung des Salzgehaltes - z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anstelle von NaOH - in einen überwiegend Benzinkern bildenden Kontakt umgewandelt werden kann.

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

#### Zusammenfassung:

Für die Synthese zur Gewinnung von Paraffin hat sich der Eisen kontakt 1. Fe, 5 Gu, 10 CaO, 150 Kgr gefällig mit noch am breiter verarbeitet. Der Kontakt ist auf Grund seiner Zusammensetzung gut reproduzierbar und zeichnet sich durch besondere Festigkeit aus. Er verarbeitet bei einem Druck von 15 - 20 atm und einer Temperatur von 225 - 250° normales Wasserstoffgas im Kreislauf und geraden Durchgang so, dass das  $\text{Ca}/\text{H}_2$ -Verhältnis erhalten bleibt und das Fahrzeug in zwei oder mehr Ein-

201059

119°

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 5 -

fen ermöglicht wird. Mit diesem Kontakt konnten bei besten Ausbeuten, 129 g je m<sup>3</sup> Nutzgas bei 6M CO-Umsatz, 60 - 70 % der flüssigen Produkte als reinweisses Paraffin erhalten werden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

1125013(1)

### Herstellung der Eisenkontakte.

36 kg Eisennitrat entsprechend 6 kg Eisenwatten zusammen mit 1,5 kg Calciumnitrat und 1,0 kg Kupfernitrat in 12. 1 l H<sub>2</sub>O gelöst und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wird in einem Mischkessel von 500 l Fassungsraum 18,5 kg Kaliumhydroxyd in 1. 1 H<sub>2</sub>O gelöst und zum Zersetzen gebracht. In die kochende Lauge werden 1/2 die Salzur gegeben und unter intensivem Röhren 1 Minute Kocher lassen. Hierauf wird unter bei den Schütteln die Beheizung abgekoppelt und die Eisennitratlösung in die Lauge unter ständiger intensiver Röhren zulaufen lassen. Die Flüssigkeit des Zuleufens wird auf rund eins Minute zulaufen lassen. Sie entsteht im Mündung wird sofort durch die Pumpe zur Filterpresse gefördert. Nach der Füllung werden aus dem Füllbehälter mit heißen Wasser abgespült.

Auf der Filterpresse wird der kontinuierlich mit heißen Wasser ausgewaschen, absondernd und zeitgleich trocken schwach befeuerter Sedenpresso verformt und im Trockenkasten bei 1.5° getrocknet.

Materialkosten für Eisenkontakt zur Isopropylsynthese.

Für 1 m<sup>3</sup> reduzierten Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 100CaO 150 K<sub>2</sub>O werden die folgenden Materialien benötigt:

130 kg Fe	bei 1000 kg Fe als Eisenoxyd 40,-Rℳ	5,20 Rℳ
465 kg HNO <sub>3</sub>	zur Lösung des Eisens = 105 kg H zu 0,60 Rℳ /kg	63,00 *
73 kg HNO <sub>3</sub>	= 21 kg N zu 0,60 Rℳ /kg 20% FeNO <sub>3</sub> Verlust bei der Lösung	12,60 *
6,5 kg Cu	= 8,1 kg CuO 100 kg /90,-Rℳ	7,28 *
12,3 kg HNO <sub>3</sub>	= 2,8 kg N zu 0,60 Rℳ /kg zur Löschung des Kupfers	1,68 *
13 kg CaO	100 kg CaO /20,-Rℳ	2,60 *
29,2 kg KOH	= 6,5 kg K zu 0,60 Rℳ /kg zur Löschung des Kaliumoxyds	3,90 *
195 kg K <sub>2</sub> O	25,30 Rℳ /100 kg	49,34 *
364 kg KOH (1.5%ig) 688 kg KOH 50%ig (100 kg KOH 50%ig, 26,1,-Rℳ)		179,12 *
		125,50 Rℳ

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

1. Lauge zur Fällung	179,91 Rℳ	55,3 %
2. HNO <sub>3</sub> zur Lösung	81,18 Rℳ	25,0 %
3. Kieselsäure als Träger	49,34 Rℳ	14,2 %
4. Xetalle und Metalloxyde	11,00 Rℳ	4,5 %
	325,54 Rℳ	100,0 %

Die aus der Zusammensetzung hervorhebt, beansprucht die zur Filtration, verwendete KOH den wesentlichen Anteil der Materialkosten. Es dürfte möglich sein, einen Teil dieser Kosten wieder zu ersetzen, wenn es gelingt, die bei der Fällung anfallende Rauterlauge mit einem Gehalt von rund 10% KHO<sub>3</sub> zur Kieselsäurerherstellung zu verwenden. Bei der Fällung von 1 m<sup>3</sup> Kontakt-Volumen entstehen rund 625 kg KHO<sub>3</sub>, die als Düngesalz einen Wert von etwa 2,5,-Rℳ darstellen.