

Herrn Dr. Köhler in Bonn
im Reichelstein
Gesamt
19. IV 38.
(547)

Die Entparaffinierung von ausgebrauchten
Kontaktmassen.

1032

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 wurde zum Auskochen verdünnte NaOH verwandt. Im Autoklaven wurden abgewogenen 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	Lauge- menge cm	Temp. °C	Enddruck atü	Erhit- zungs- zeit Std	Abgeschied. Paraffin g	% des Gesamt- paraffins
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 SiO₂ geht bei dieser Behandlung in die wasserlösliche Form über. Der SiO₂-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 Auskochen 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 verwandt.

Versuch Nr	Kontaktmenge, g	Laugenmenge, cem	Temp °C	Enddruck ata	Versuchsdauer Std.	Abgeschied. Paraffin, g	% des Gesamtparaff.
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 Sodalaugung blieb gering, 5% des eingebrachten Kieselgurs 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 Co
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	"	68,9	0,0
IIIa	18	5	104	6	50,79	74,5	0,973
b	"	3	104	6	"	74,5	0,825
c	"	3	104	6	"	77,0	0,048
d	"	2	104	6	"	75,0	0,068
e	"	5	Trocken-	10	"	77,0	—
f	"	3	schränk	10	"	75,0	—

Für jeden Versuch wurden 100 g Kontaktmasse in 400ccm Sodablösung angewandt. Die Resultate zeigen, daß die Entparaffinierung nach 6 Stunden Kochzeit durchschnittlich zwischen 70 und 80% des Gesamtparaffins liegt. Allerdings sind die Resultate stark abhängig von der Beschaffenheit der verwandten 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 längerem Kochen das Paraffin nur unvollkommen ab, sodaß die Ausbeuten an Paraffin erheblich niedriger bleiben. Die Mengen der bei den Versuchen in lösliche Form überführten 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 Ausgangskontaktmasse enthalten ist.

Ofen 17	0,064% SiO_2	(berechn. auf Co)
Ofen 18	0,018% "	(" " ")
Ofen 36	0,068% "	(" " ")

Bei den Versuchen in der Druckbombe hatte sich gezeigt, daß nach dem Abkühlen 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 Becherglas wurde eine schwache Gasentwicklung beobachtet.

Es wurde daher der Versuch gemacht, die Gasentwicklung durch Zusatz von Aluminium-Splänen 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 sauberen Form wie in den bisherigen Versuchen wurde gestört.

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

untersucht, welche Ergebnisse mit K_2CO_3 -Lösung statt Na_2CO_3 erreicht werden konnten. Es wurden auch hier keine günstigeren Ergebnisse erzielt.

Um den Verlauf des Vorgangs der Paraffinabscheidung studieren zu können, wurden Versuche vorgenommen mit künstlich hergestellten Gemischen von Paraffin und Kieselgur. Da durch Schmelzen von Paraffin und Eintragen von Kieselgur in diese Schmelze kein homogenes Gemisch hergestellt werden konnte, wurde Paraffin in Benzol gelöst, in diese Lösung der berechnete Anteil Kieselgur eingetragen und das Benzol dann wieder abdestilliert. Es wurden auf diese Weise Mischungen von Kieselgur mit Hartparaffin und mit Weichparaffin hergestellt. Mit diesen wurden verschiedene Auskochversuche vorgenommen, deren Resultate die nächste Tabelle zeigt.

Versuch Nr	Mischung	Lösung	Temp °C	Versuchsdauer Std.	Abgeschied. Paraffin g	% vom Gesamtparaffin
I	50 g Weichparaff.	400 ccm 5% Na_2CO_3	100	4	5,5	21,6
II	50 g Hartparaffin	400 ccm 5% Na_2CO_3	100	4	4,8	19,2
III	50 g Hartparaffin	400 ccm 5% NaOH	100	4	18,4	74,0
IV	21 g Hartparaffin	170 ccm 5% Na_2CO_3	100	4	2,5	24,0
V	50 g Weichparaff.	400 ccm 5% NaOH	100	4	15,0	60,0

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

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

Fraktion	Kontaktmenge, g	Korngrösse, m/m	Laugenmenge, ccm	Temp, °C	Versuchsdauer, Std.	Gesamt-Paraffin, %	Abgeschied. Paraffin, g	% vom Gesamt-Paraffin
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 halotechnischen 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_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaHSO_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 Rotfärbung der Lösung zu erkennen war.

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

Anschliessend wurden Versuche im halotechnischen 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 verwandt, der von aussen her durch einen Heisswassermantel 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 Dampfschlange versehen, sodaß die Lösung im Topf innen mit indirektem Dampf und aussen durch den Heisswassermantel erhitzt werden konnte.

Es stellte sich heraus, daß 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 Heissere Mantel heiss blieb, war das Paraffin noch lange flüssig, und es fand eine gute Trennung statt zwischen der Kontaktmasse, der Sodaulösung und dem Paraffin. Das Paraffin 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 Sodaulösung abgeschieden und gut mit heissem und nachher kaltem Wasser gewaschen. Die Sodaulösung 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 Sodaulösung 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-Grad-Grenze überschritten wird. Die Ausbeute beträgt 75,5% des Gesamtparaffins bei einer Versuchsdauer von 6 Stunden und 102°C 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 verarbeiteten Kontaktes....	96°C
2. Abgeschied. Paraffin der Versuche 4-9 (96-98°C) ..	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 Paraffinabscheidung ist auch die Beschaffenheit des Kontaktes; diese Beobachtung war schon bei den Laboratoriumversuchen gemacht worden und zeigte sich in verstärktem Maße bei den halbttechnischen 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 enternen, 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 Sodaulösung 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 Sodaulösung gefahren, also im Verhältnis 1:4,5 bzw. 1:5. Um das höchste Kontakt-Laugeverhältnis festzustellen, wurden noch 3 Versuche mit grösseren Mengen Kontaktmasse bei gleicher Literzahl Sodaulösung 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 Sodalösung 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%iger Sodalösung bei Atmosphärendruck lassen sich Fischerkontakte in zufriedenstellendem 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 Sodalösung auf ein Teil Kontaktmasse am günstigen.

Gimm Hajman

Treibstoffwerk, Laboratorium, den 15. März 1938.

Ergebnisse der halbertechnischen Versuche

1041

Versuch Nr.	Mg. Kontext	Angeordnete Lösung Literzahl Konz. %	Temp. °C	Kochzeit Gesamt	allen Lösungen	Ursprünglicher Pareffingehalt %	Entparaffi- nierungsgang %	lösliche Stoffe % auf Ca
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
5	20	90	4,2	96-98	4	—	49,54	51,1
6	20	90	3,9	96-98	5	—	49,54	57,6
7	20	90	4,4	96-98	6	—	49,54	61,7
8	20	90	4,2	96-98	6	—	49,54	39,4
9	20	90	4,2	96-98	6	—	49,54	31,8
10	20	90	4,6	102	8	6	47,96	66,7
11	20	90	5,3	102	7,5	4,5	47,96	67,7
12	20	90	5,3	102	6,5	5,0	ca. 30,0	—
13	20	90	4,6	102	7	6	47,96	60,4
14	20	90	4,0	102	7	6	47,96	71,8
15	20	90	4,0	102	6	—	47,96	64,6
16a	20	90	6,0	102	6	—	52,65	77,0
b	20	90	5,3	102	7	6	57,33	82,5
17a	20	90	5,3	102	8	6	57,33	76,2
b	—	90	5,0	102	6	5	57,33	76,8
18a	20	90	4,3	102	8	6	57,33	78,0
b	—	90	4,5	102	6	4	57,33	70,3
19a	20	90	4,5	102	10	8	57,33	62,0
b	—	90	4,6	102	6	4	47,96	75,5
20a	20	90	3,2	102	11	8	47,96	36,2
b	—	90	5,2	102	6	4	42,7	58,8
21a	20	90	5,7	102	11	8	42,7	45,6
b	—	90	4,0	102	6	4	42,7	—
22a	20	90	3,8	102	10	8	42,7	—
b	—	90	3,0	102	6	4	42,7	—
23	20	90	5,0	102	6	—	49,75	—
24	20	90	4,0	96-98	10	—	49,40	—
25	20	90	4,2	97	10	—	48,10	—
26	20	90	4,1	97	6	—	48,3	—
27	30	90	4,2	101	12	8	54,5	—
28	40	90	4,0	101	12	8	54,5	—
29	45	90	4,0	101	12	8	54,5	—