

TITLE PAGE

2. Über des Absitzen des fein verteilten Kontaktes an der Ofenwandung bei der Schaumverfahrensweise (Kohlenwasserstoff-synthese).

Deposition of the finely divided catalyst at the wall of the furnace in the emulsion method (Hydrocarbon synthesis).

Frame Nos. 686 - 694

(2)

Über das Absitzen des fein verteilten Kontakts an
der Ofenwandung bei der Schaumfahrweise (Kohlen-
wasserstoffsynthese).

Wie schon in früheren Berichten mitgeteilt wurde¹⁾, macht sich bei der Ausführung der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach der Schaumfahrweise allmählich eine eigentümliche Erscheinung bemerkbar, die man eine Flucht des Kontakts aus dem Sumpf nennen könnte. Es bildet sich mehr und mehr ein fester, im Wesentlichen aus Kontakt bestehender Absatz an der Ofenwandung aus, dessen Stärke von unten, wo sie gering ist, nach oben wächst. Der Belag hatte im oberen Ofenteil während dreier Monate bei einer Rohrweite von 50 cm eine Dicke von 5 cm erreicht. Die gleiche Erscheinung trat im Entgasungstopf auf. Sie ist unerwünscht, weil sie einen Teil des Kontakts seiner Bestimmung entzieht und den zur Verfügung stehenden Reaktionsraum verkleinert.

Als Abhilfe wurden Rührergestänge eingebaut, die die Flächen, an denen ein Ansatz möglich ist, bestreichen. Das sind im Ofen die Zylinderwand und der obere Boden, im Entgasungstopf die Gefäßwand und der innere Absitztopf (s. Figur 1). Um ein Abstreichen der Wand des Entgasungstopfes zu ermöglichen, wurde nicht mehr wie bisher das Ausgangsrohr des Entgasungstopfes seitlich, sondern möglichst zentral nach unten herausgeführt. Die Wandung des Absitztopfes wurde ebenfalls bestrichen (Fig. 2).

Mittels Kegelrädern wurden die Rührerwellen von Ofen und Entgasungstopf von einem Motor angetrieben und in langsamer Umdrehung gehalten. Die dauernde Bewegung der Rührer ist zwar, wenn man nur den Ansatz verhindern will, nicht nötig. Es wurde deshalb früher nur gelegentlich gerührt. Die winzige Verstärkung des Ansatzes, die sich innerhalb einiger Stunden bildet, lässt sich ohne Kraftaufwendung abstreifen. Allein es zeigte sich, dass nach dem gelegentlichen Rühren stets ein Leistungsanstieg erfolgte, der sich an der Zunahme der Kohlenäure im Endgas um einige Prozent zu erkennen gab. Aus diesem Grunde wurde zur dauernden Rührung übergegangen, obwohl dies eine starke Beanspruchung der Stoffbüchsen bedeutete.

Als Grund dieser Erscheinung wird angenommen, dass im unteren Teil des Ofens durch Abregnen sich eine lockere Kontaktanhäufung bildet, die durch die Rührerbewegung wieder aufgewirbelt wird.

Wenn nun auch die Rührer die Flächen, die sie bestrichen, freihielten, so war damit das Obere nicht restlos gehoben. Denn das Rührergestänge selbst bietet ja auch Gelegenheit zum Kontaktansatz, wenn auch in sehr viel kleinerem Maße als die Ofenwand selber. Man bräuhchte also eine weitere Vorrichtung, die den Rührer sauber hält. Aber auch hier würde wieder ein Rest bleiben, an dem ein Ansatz erfolgte, der jedoch wahrscheinlich unbedeutend sein und nicht stören würde. Es wurde jedoch in dieser Richtung kein Versuch gemacht, da die Apparatur unverhältnismäßig kompliziert würde.

1) siehe Bericht vom 28.11.42 und 10.2.43.

21.1.44

Nach dreimonatiger Inbetriebnahme führte der am Rührer gebildete Ansatz auch tatsächlich zu einer Betriebsstörung. Die Leistung liess nach und der Sumpfumlauf wurde gestört. Der Ofenausbau ergab, dass unten im Ofen ein Gewirr von Ansatzstücken 50 cm hoch lag, die ein Hindernis für den Sumpfumlauf bildeten und die Gasverteilung durch den Schaumstein verschlechterten. Die äussere Gestalt dieser Bruchstücke verrät deutlich ihre Herkunft vom Gestänge des Rührers. Sie waren namentlich am oberen Teil des Rührers gewachsen, zerbrachen in Stücke, wenn sie eine gewisse Stärke erreicht hatten und fielen herab auf den Schaumstein. Die Bruchstücke zeigten einen schichtigen Aufbau.

Die Bilder 3-5 zeigen Photographien des aus dem Ofen herausgezogenen und hingelegten Rührers. Wie sich deutlich erkennen lässt, nimmt die Stärke der Ansätze nach oben zu.

Der Rührer des Entgasungstopfes, der erst 6 Wochen lief, zeigte praktisch überhaupt noch keinen Ansatz. Eine gewisse Ansatzstärke wäre zu erwarten gewesen. Ob die im Entgasungstopf herrschenden Verhältnisse der Ansatzbildung am Gestänge weniger günstig sind, kann noch nicht gesagt werden.

Der Kontaktansatz zeigte deutliche Schichtenbildung und hatte eine so grosse Festigkeit, dass er durch die im Ofen herrschenden Flüssigkeitsströmungen nicht zerstört werden konnte. Den Hauptanteil bildete Eisen in verschiedener Form als Karbonat, Oxyd, Carbid und metallisches Eisen. Das gesamte Eisen betrug 43 - 49 % des Ansatzes, alles als metallisches Eisen gerechnet. Der Ansatz war nicht zu einem Brei schmelzbar, während ein Sumpf mit neuem Kontakt und gleich hohem Eisenanteil bei 120° schon ziemlich dünnflüssig war.

Der im vorliegenden Falle verwandte Kontakt war durch eine bei 450° erfolgende Reduktion von Eisenrot, das aus Eisencarbonyl gewonnen und mit 2 % gelöstem Borax angepöckelt war, und darauffolgendes Vermahlen unter Mittelöl erhalten. Es wurde eine Korngrösse von 2 μ erzielt, die sich durch Fortsetzung der Mahlung nicht mehr weiter verfeinern liess. Der Reduktionsgrad¹⁾ des in grossen Ofen reduzierten Kontakts betrug 50-60 %, während in den kleinen Laboröfen, wo es möglich war, mit grossem Wasserstoffüberschuss zu arbeiten, bis zu 85 und 90 % reduziert werden konnte.

Das in Mittelöl, das der Synthese entstammt, suspendierte Eisen wird in den Ofen eingedrückt, wo es sich im Sumpf, der in der Hauptsache aus hochschmelzendem Paraffin besteht, verteilt. Es setzt sich, wenn im Sumpf keinerlei Bewegung herrscht, der Schwere folgend wohl ab, aber es bildet an senkrechten Flächen keine Ansätze. Es war daher überraschend, dass unter den Bedingungen der Synthese solche Kontaktansätze, die nicht durch die Schwere verursacht sind, sich tatsächlich bilden.

Es wurde schon gesagt, dass hauptsächlich im oberen Teil des Ofens die Kontaktabcheidung stattfindet. Da der Sumpf fortwährend mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Minuten umläuft, so ist seine Beschaffenheit oben und unten im Ofen praktisch gleich. Anders ist es aber mit dem Gas. Es tritt unten als Frischgas ein und enthält

1) Die Bestimmung geschah nach der Methode von Villner und Merk.

neben CO und H_2 nur etwa 2 % N_2 . Während es nach oben geht, verschwindet je nach der Fahrweise bis zu 80 % des Frischgases und an seine Stelle treten Reaktionsprodukte, nämlich einige Prozent Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf und voluminmässig als Hauptprodukt Kohlensäure.

Gaszusammensetzung bei 71 % Umsatz:

	Eingangsgas	Endgas (wie es den Ofen verlässt)
CO	55	25
H_2	43	25
KW	—	7
H_2O	—	6
CO_2	—	33
N_2	2	4

Wenn der Sumpf im Entgasungstopf nicht vollständig entgast, so wird ein Teil des Endgases mit dem zurückkehrenden Sumpf wieder unten in den Ofen eintreten und man wird dann auch unten schon statt reinen Frischgases eine gewisse Menge CO_2 , H_2O und Kohlenwasserstoffdämpfe haben, aber ihre Konzentration wird auch jetzt wieder nach oben stark zunehmen. Das bedeutet, dass die Reduktionskraft des Gases nach oben stark abnimmt.

Bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion wird Sauerstoff vom Kohlenoxyd an Wasserstoff unter Bildung von Wasser oder an anderes Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure abgegeben. Diese Reaktion erfolgt katalytisch und zwar offenbar unter Bildung von Eisenoxyd als Zwischenstufe, d.h. Kohlenoxyd bildet zunächst mit seinem C ein Eisenkarbid und mit seinem O ein Eisenoxyd. Das letztere wird von Wasserstoff unter Wasserbildung reduziert, wobei das Wasser sich nach der Wassergasreaktion weiter mit Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzen kann. Bei Verwendung von Eisen als Katalysator hat überwiegend diese Folgereaktion statt, sodass im Allgemeinen bedeutend mehr CO_2 als H_2O auftritt.

Die Reduktion des entstandenen Eisenoxyds findet umso weniger leicht statt, je ungünstiger das Verhältnis Wasserstoff:Wasserdampf wird. Wenn das letztere einen gewissen Wert unterschreitet, der bei 4-6 liegen dürfte, so wird im Gegenteil nicht nur kein Eisenoxyd mehr reduziert, sondern umgekehrt das metallische Eisen vom Wasserdampf oxydiert.

Im oberen Ofenteil, in dem eine beträchtliche Menge Wasserdampf enthalten ist, sind die Reduktionsbedingungen für das Eisenoxyd ungünstig. Durch die Gegenwart von reichlich Kohlensäure ist Gelegenheit gegeben, dass sich unter Vermittlung von Wasserdampf das Eisenoxyd zu Eisenkarbonat umsetzt.

Die Tabelle enthält Analysen von arbeitendem Kontakt und Ofenansatzprodukt. Bei letzterem fällt der hohe Gehalt an Eisenkarbonat auf (Spalte 2 und 3) im Gegensatz zum unlaufenden Kontakt (Spalte 1). Ferner ist der Anteil an metallischem Eisen, das ja allein nur katalytisch wirksam sein kann, stark zurückgegangen.

Es liegt nun die Frage nahe, ob Eisenoxyd und Eisenkarbonat, die beide doch den Hauptteil des Ansatzes bilden, besonders gern zur Ansatzbildung neigen und deshalb bevorzugt an der Wand hängen

bleiben oder ob der umlaufende Kontakt, einerlei welcher Art das Eisen ist, sozusagen wahllos festklebt.

Zunächst ist es auffällig, dass die Ansatzbildung im Ofen umso mehr zurückgeht, je mehr man nach unten kommt. Man könnte versucht sein anzunehmen, dass unten vom Umlauf her noch mehr Bewegung im Sumpf sei, und dass höhere Geschwindigkeit der Ansatzbildung entgegenwirkt, zeigt die Tatsache, dass im Umlaufrohr, in dem die Sumpfgeschwindigkeit etwa zehnmal höher als im Ofen ist, sich keinerlei Ansatz nachweisen lässt.

Es sind Versuche im Glasmodell gemacht worden, das aus einer 3 m hohen 8 cm weiten Röhre bestand, die mit Öl gefüllt war, in das unten durch einen Schaumstein Gas eingedrückt wurde. Es zeigte sich nun, dass keineswegs die Bläschen mit gleichmässiger Geschwindigkeit hochsteigen, sondern dass sich starke Flüssigkeitsströmungen abbilden, wobei die eine Strömung hochsteigt, während eine andere nach unten geht, und die erstere kompensiert. Es bildete sich eine Art Flüssigkeits-turbulenz aus.

Diese Tatsache lässt sich wohl so verstehen; dass der einfache Fall einer ruhenden Flüssigkeit mit darin gleichmässig hochsteigenden Gasbläschen wohl dankbar, aber solch ein System instabil ist, denn sobald eine nur geringe Flüssigkeitsbewegung über dem Schaumstein herrscht, wird das Öl ungleichmässig mit Gasbläschen beladen, es wird verhältnissmässig schwer, die leichteren Anteile steigen auf und die schwereren sinken ab.

Man kann in den Druckofen nicht hineinschauen, aber es liegt keinerlei Anlass vor anzunehmen, dass die Verhältnisse in seinem Inneren anders lägen. Es lässt aber den Schluss zu, dass die Flüssigkeitsbewegungen¹⁾ überall im Ofen gleich stark sind, wie das Modell zeigte und demgegenüber der Geschwindigkeitszuwachs, der von der unten einströmenden Umlauf Flüssigkeit herrührt, dagegen keine Rolle spielt.

Zur Erklärung der im oberen Ofenteil bevorzugten Ansatzbildung bleibt nun nur noch die dort herrschende Kohlensäure- und Wasserdampfkonzentration. Es fragt sich nun, hat der Kontakt im oberen Ofenteil entsprechend der Änderung des Gasgemisches ebenfalls eine andere Zusammensetzung, besteht er dort etwa mehr aus Eisenoxyd und Eisenkarbonat? Diese Frage ist negativ zu beantworten, wie eine einfache Überlegung zeigt. Der Sumpf läuft im Tage etwa 500 mal um. Der darin enthaltene Kontakt erzeugt im Tage etwa das gleiche Gewicht an Produkt und transportiert damit rund das gleiche Gewicht Sauerstoff von CO an H₂ oder an anderes CO. Selbst wenn wir annehmen wollten, das intermediär gebildete FeO hätte eine längere Lebensdauer, wogegen aber ja offensichtlich alle Tatsachen sprechen, so könnte in seiner Bewegung von unten nach oben, das Eisenoxyd noch nicht einmal um 1% vermehrt werden. Es ergibt sich so, dass die Kontaktzusammensetzung im Ofen überall praktisch dieselbe ist und dass daher als veranlassende Ursache nur der im Ofen von unten nach oben zunehmende Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt übrigbleibt, wobei nicht entschieden werden kann, ob beide in gleicher Weise mitwirken.

Auffällig ist auf jeden Fall, dass der Kontakt gewissermassen

1) Diese Bewegungen überlagern sich der durch den Sumpfumlauf aufgezogenen Geschwindigkeit. Die letztere beträgt im 3 m hohen Ofen etwa 5 cm/sec. und ist nach oben gerichtet. Die Turbulenzgeschwindigkeit dürfte im Mittel den Betrag von 5 cm/sec. überschreiten.

aus dem Sumpf flüchtet.¹⁾ Wenn er sich unselektiv absetzt, so hat er ja dann genügend Zeit mittels des dort herrschenden Wasserdampfdruckes sich stärker zu oxydieren und Karbonat zu bilden. In diesem Falle könnte man annehmen, dass der Kontakt unten wie oben sich zwar gleichmässig ansetzt, dass aber das oben sich bildende Eisenoxyd und -Karbonat der lösenden Kraft des Sumpfs mehr widersteht, während der untere Ansatz wieder, wenn auch nur teilweise, abgelöst wird.

Ungeklärt ist nur, was die einzelnen Kontaktkörner aneinander kittet. Denn selbst wenn kleine Kristallite vorliegen sollten, so bilden diese eben doch ein Sediment und es muss, wie die Beispiele in der Natur zeigen, eine verkittende Substanz zugegen sein. Der Ansatz enthält ja mehrere Prozent organische Substanz.

Diese Substanz wurde mit heissem Xylol extrahiert und die verbleibende Feste mit HCl zum Zwecke der Auflösung des Eisens behandelt. Es schied sich deutliche Spuren einer öligen Flüssigkeit ab, die nach Fettsäuren roch. Wahrscheinlich waren diese Fettsäuren an Eisen gebunden. Herr Dr. Bueren verarbeitete 1 kg des Ofenansatzes an Eisen gebunden. Es gelang ihm aber nicht, eine Klebsubstanz aufzufinden. Damit ist aber nicht bewiesen, dass keine Kittsubstanz vorhanden ist, denn um eine Verkittung herbeizuführen, genügen ja schon winzige Mengen.

Wenn der Ofenansatz unter Öl vermahlen wird, zeigt er wieder katalytische Eigenschaften. In Spalte 4 der Tabelle ist ein solches Produkt aufgeführt. Es ist das Produkt der Spalte 2, das nach der Vermahlung in Öl in einem Laborofen gefahren worden ist. Nach 2 Tagen ist das Eisencarbonat weitestgehend abgebaut und zu Eisen reduziert. Der hohe Reduktionsgrad von 60% entspricht dem in anderen Laboröfen erhaltenen Zahlen. Die Leistung erreichte eine Höhe, wie sie von mittelguten neuen Kontakten erhalten wird.

Wie hieraus hervorgeht, sind die Veränderungen, die der Kontakt erleidet, unkehrbar. Hierbei ist zu bemerken, dass bei der Regeneration des Kontaktes das Gas, solange der Kontakt noch nicht arbeitet, jungfräulich bleibt und eine hohe reduzierende Kraft besitzt. Aber auch hierüber hinaus gilt für unsere Kleinversuche, dass sie aus äusseren Gründen mit grossem Gasdurchgang gefahren werden müssen, wobei sich natürlich das Gas nicht so weit wie im grossen Ofen umsetzt. Hieraus erklärt sich auch der hohe Reduktionsgrad von 60%.

Im Kleinen wurde das Ansetzen von Kontakt nie beobachtet. Allerdings konnte so störungsfrei wie im Grossen nicht gefahren werden. Die Hauptursache wird aber darin zu suchen sein, dass das Gas bei einem Durchgang nicht so weitgehend umgesetzt wurde.

Ähnliche Verhältnisse lassen sich im Grossen schaffen, wenn man das Gas über eine Kohlensäurewäsche zurückführt. Da auch der Wasserdampf dabei abgeschieden wird, so ist das Rückgas gewissermassen wieder jungfräulich und man kann mit grossem Durchsatz durch den Ofen gehen, ohne einen ungenügenden Umsetzungsgrad des Gases in Kauf nehmen zu müssen. Dieser Versuch wird jetzt ausgeführt werden. Vielleicht kann so der Ansatz auf einen praktisch unerheblichen Teil zurückgedrängt werden.

1) Man vergleiche damit die bekannte Erscheinung, dass man Rost mit Öl ablösen kann.

W. Bueren
H. Bueren

Tabelle

über die Zusammensetzung von Kontakt und Ofenansatz.

	Kontakt ¹ aus Ofen- sumpf, 2 Monate alt	Ansatz extrahiert (die der Ofenwand aufliegende 3 mm- Schicht) ¹⁾	Ansatz extrahiert (die darauffolgende 30 mm-Schicht)	Ansatz ⁴ (wie Spalte 2) 2 Tage im Labor- ofen gefahren
Gehalt an Fe insgesamt	77 %	55,4 %	63,3 %	80,0 %
Fe metallisch	26 %	10,6 %	3,6 %	48,0 %
Reduktionsgrad	33 %	16,0 %	5,7 %	60,0 %
CO ₂ freigemacht	2,4 %	11,0 %	13,0 %	2,0 %
FeCO ₃	6,3 %	29,0 %	34,2 %	5,3 %
C als Karbid ²⁾	0,1 %	1,1 %	0,25 %	2,8 %

- 1) Die der Ofenwand unmittelbar aufliegende etwa 3 mm starke Schicht ist härter als die mehr nach innen zu gelegenen Teile.
- 2) Nach neueren Arbeiten dürfte das Karbid als Fe₃C vorliegen. Setzt man dies in die obige Tabelle ein und bringt den rund 1 % betragenden Boraxgehalt in Abzug, so erhält man für das verbleibende FeO Werte von 20-65 %. Freier Kohlenstoff wurde nicht gefunden. Sulfid war nur in Spuren feststellbar.

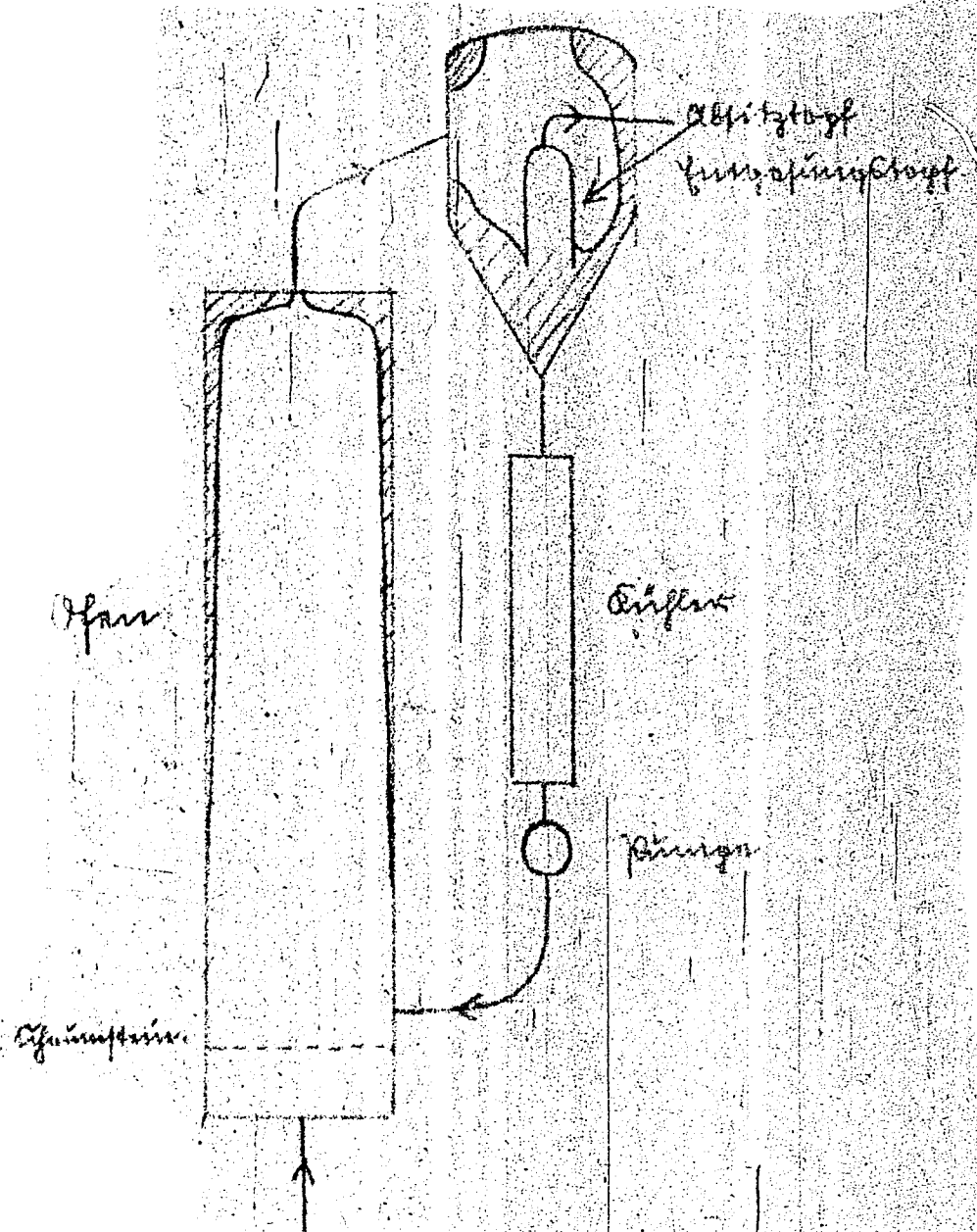


Fig. 1

Querschnitt eines in einer Säule festgehaltenen Bohrbohrbohr

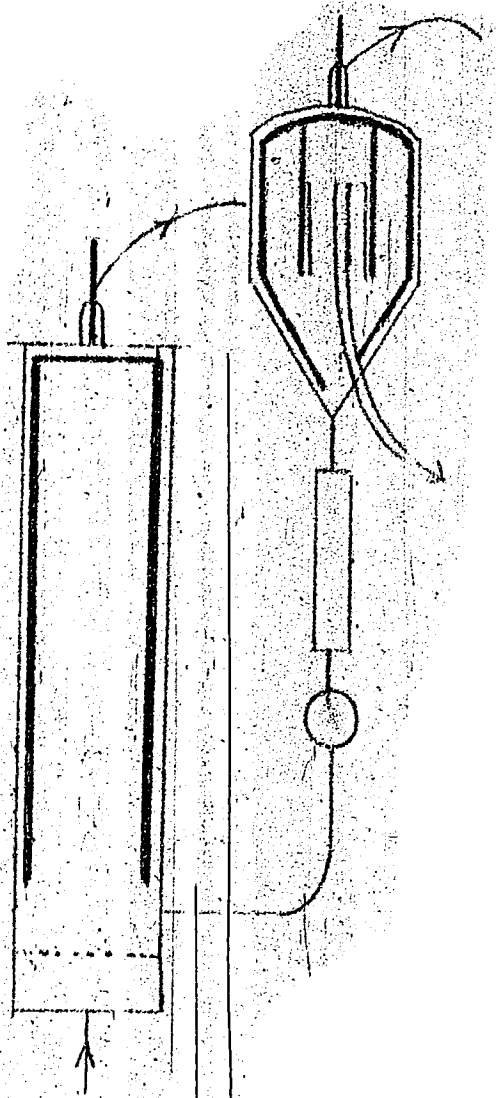
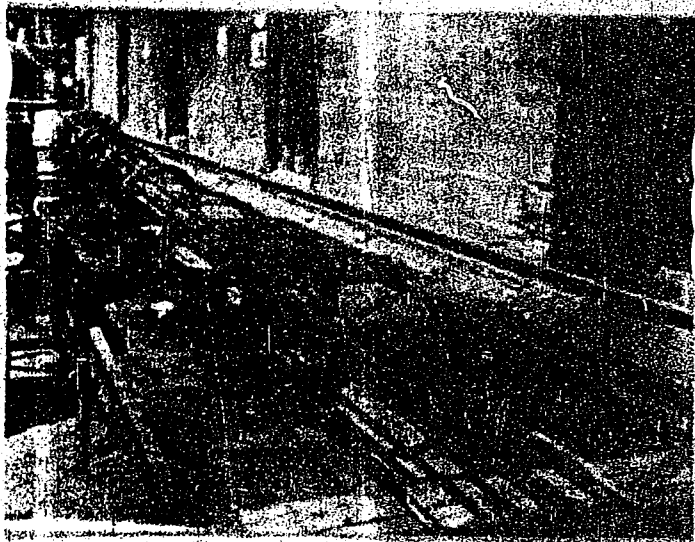


Fig. 2.

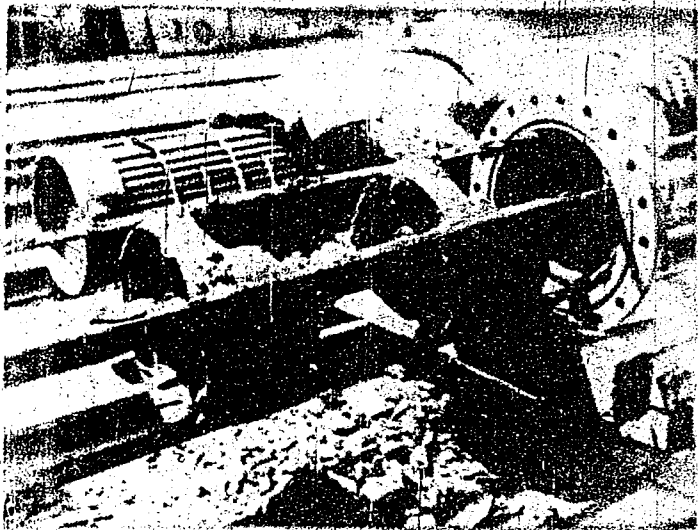
Röhre in dem in der Aufhängungsteil
 (die die die in der Aufhängungsteil)

Bild 3.

Rührer aus dem Ofen
(links oberes Ende)

Bild 4.

oberer Rührerteil.

Bild 5.

oberer Rührerteil.

