

TITLE PAGE

17. Kontaktauscheidung an der Ofenwand
bei der Schaumfahrweise.
Deposition of catalyst on the
wall of the furnace in the
emulsion process.

Frame Nos. 806 - 813

Kontaktabscheidung an die Ofenwand bei der Schaufahrweise.

Wenn die Kohlenwasserstoffsynthese aus CO-H_2 nach der Schaufahrweise die beim Eisenkontakt auftretenden besonderen Schwierigkeiten wie lokales Durchgehen des Kontaktes mit Rußabscheidung oder Verkleben oder Brüchigwerden des Kontaktes auch in eleganter Weise gelöst hat, so blieb längere Zeit ein Dastand übrig, der noch der Klärung bedurfte. Es konnte nämlich über das Verschwinden eines Teils des suspendierten Kontaktes im Laufe der Zeit keine Rechenschaft gegeben werden. Denn die bei der Produktaufarbeitung eintretenden unvermeidlichen Verluste an Kontakt konnten keinesfalls das dauernd anwachsende Defizit erklären.

Die naheliegende Erklärung, daß sich größere Kontaktmengen im Ausgastopf mit seinem trichterförmigen unteren Ausgang oder auch im Ofen abgesetzt hätten, hatte beim Nachsehen nach der ersten sechswöchigen Lauferiode, keine Bestätigung erhalten. Denn nach Entleeren des Sumpfes waren Ofen und Ausgastopf frei und nur der infolge der eingebauten Kühlröhren ungrünliche Wasserkühler des Sumpflaufs war teilweise mit an Kontakt angereicherter Sumpf ausgefüllt.

Allerdings war schon bei jener Fahrperiode folgende Erscheinung beobachtet worden: der Ofen ist, wie aus Abb. 1 hervorgeht mit einem Ölmantel umgeben, durch den ein hochsiedendes Öl im Kreislauf durch einen Vorheiz- zum Zwecke der Anwärmerung des Ofeninhalte hindurchgepumpt wird. In diesem Ölkreislauf kann nun wahlweise statt des Vorheizers auch ein Wasserkühler eingeschaltet und so der Ofeninhalte, wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, gekühlt werden. Diese Kühlung funktionierte auch mehrere Tage recht gut, ließ aber dann zusehends nach und versagte nach einigen Wochen vollständig. Das Suchen nach mutmaßlichen Ursachen, die in Ölkreislauf liegen könnten, blieb ohne Ergebnis.

So wurde man zum Schluß gedrängt, daß eine wärmeisolierende Schicht zwischen Ölmantel und Sumpf vorhanden sein müsse. Es konnte sich ver-gewissert werden, daß diese sich nicht im Ölmantel befand. So mußte eine Annahme gemacht werden, die zunächst gedankliche Schwierigkeiten bereitete. Die Isolationswand mußte durch eine zylindrische Ringschicht von ausgeschiedenem Kontakt an der inneren senkrechten Ofenwand verur-sacht sein. Ein solches Absitzen konnte aber nicht durch die Schwere erfolgen, die ja gegen eine senkrechte Fläche nicht wirksam werden konnte. Es mußte vielmehr angenommen werden, daß bei der Reaktion sich ein klebender Stoff bilde, der sich an der Wand niederschlägt und die Kon-taktteilchen gewissermaßen festleimt. Eine solche Annahme erschien, da man die Voraussetzung machen mußte, daß der Ofensumpf trotz seiner Kälte und als nach sechswöchigem Fahren, wie oben beschrieben, der Ofen-ausbau keinen Ansatz zeigte, so wurde von ihr wieder abgerückt, obwohl keine andere wirklich befriedigende Erklärung gegeben werden konnte.

Bei der nächsten größeren Fahrperiode, die drei Monate dauerte, wurde wiederum ein wachsendes Defizit an Kontakt festgestellt, Schließ-lich stellten sich noch andere Erscheinungen ein. Der Sumpflauf be-gann Schwierigkeiten zu machen und schließlich hörte er ganz auf.

Der Ofen wurde nun abgestellt, vom Sumpf entleert und geöffnet.

Das Bild, das sich nun zeigte, bestätigte vollauf die obigen Voraussetzungen. Der Ofen enthielt eine ringförmige Schale abgesetzten Kontakts (Abb. 1). Die Dicke der Schale betrug oben 4 cm und wurde unten allmählich dünner. Der Ausgastopf war überwiegend mit Kontakt ausgefüllt, während dieses Mal der Wasserkühler frei war. Die Umlaufleitung und die Pumpe enthielten keinen Absatz.

Abb. 2 zeigt das Bild des geöffneten Ofens von oben. Der hier sichtbare Ansatz ist bei einer späteren Fahrperiode von zwei Wochen entstanden und hat nur eine Dicke von 1 cm.

Abb. 3 zeigt das Innere des oben auf dem Ofen sitzenden Deckels. Der Belag rührt von der gleichen Fahrperiode her. Er ist ebenfalls etwa 1 cm dick.

Abb. 4 zeigt den oberen Abschlußdeckel des Ausgastopfes. Der kegelförmige Ansatz von Kontakt sitzt am Gasabgangsrohr und ist durch Aufspritzen des Sumpfs in den oberen von Gas erfüllten Teil des Ausgastopfes entstanden.

Die Entfernung des erkalteten und fest gewordenen Kontakts von der Ofenwand verlangte am Ende des dreimonatigen Versuchs einigen Kraftaufwand. Teile des Kontaktansatzes wurden an mehreren Stellen nach verschiedenen Gesichtspunkten untersucht.

Die Frage, warum nach der ersten sechswöchigen Fahrperiode kein Kontaktniederschlag gefunden werden konnte, läßt sich nicht bestimmt beantworten. Es wurde während jener Zeit Temperatur und Gasdurchsatz weitgehend variiert. Auch gab es noch verschiedene Störungen durch die damals noch nicht richtig funktionierenden Stopfbüchsen. Vielleicht bröckelte dadurch der Absatz wieder ab. In den kleineren Öfen wurde nie ein Kontaktansatz festgestellt.

Untersuchung des Kontaktansatzes.

Eine Untersuchung im eigenen Laboratorium zeigte, daß die Kontaktkonzentration an Eisen, auf Metall berechnet, im Ansatz etwa 50 Gew.-% betrug gegenüber 25-30 Gew.-% im umlaufenden Sumpf. Erschöpfendes Extrahieren des Ansatzes in Soxhlet mit Xylol löste 5-25 Gew.-% je nach dem Ort der Probenahme heraus.

Herr Dr. Lemme untersuchte den Kontaktansatz nach den für die Bestimmung von Asphalt üblichen Methoden:

Zerlegung von Kontaktsatzproben (Dr. Lemme)

- 1) Probe von der untersten der Ofen und unmittelbar anliegenden Schicht
 I. Lösungsmittel: Benzin (wie für Asphalbestimmung)

77,2 % Benzin = Unlösliches
(fest, schwarz, 91% Asche)

22,7 % Benzin = Lösliches
(Fullererde)

Adsorbat
($CHCl_3$)

19,6 % nicht adsorbiert
(gelbbraun, erstarrt
paraffinisch)

2,24 % Lösliches
(braun, gallertig)

(Pyridin/ CS_2 = 1:1)

0,34% Lösliches
(braun, spröde)

Verlust: 0,56%

II. Lösungsmittel: Pyridin/ CS_2 1:1

77,2 % Unlösliches

Da die Löslichkeit geringer als im Fall I ist, wurde nicht weiter untersucht

- 2) Probe von der 30-40 mm Schicht der oberen Ofenwand.

I. Lösungsmittel: Benzin (wie vorhin)

72,3 % Unlösliches
(fest, schwarz, 91,6% Asche)

27,7 % Lösliches
(Fullererde)

Adsorbat
($CHCl_3$)

22,26% nicht adsorbiert
(erstarrt paraffinisch)

4,64 % Lösliches
(matt, paraffinisch)

Pyridin/ CS_2 = 1:1

0,29% Lösliches
(braun, spröde)

Verlust: 0,51%

II. Lösungsmittel: Pyridin/ CS_2 = 1:1

72,3 % Unlösliches

Da die Löslichkeit geringer ist als im Fall I, wurde nicht weiter untersucht.

Mehrere Proben des mit Klyol extrahierten Ansatzes wurden nach Oppau zur Untersuchung geschickt. Im folgenden werden von zwei Proben die aus den Analysen errechneten Zusammensetzungen gegeben, wobei die eine Probe aus dem Entgasungstopf, die andere von der Ofenwand und zwar von der untersten der Wand unmittelbar anliegenden Schicht stammt.

	Probe aus dem Ausgastopf	Probe von der Ofenwand
FeCO ₃	46,5	45,2
FeO	29,0	13,4
Fe ₂ O ₃	0,25	0,25
Fe ₂ O	0,0	8,5
Fe metallisch	13,5	20,3
C frei	3,1	5,1
H ₂ O	0,10	0,08
S als Sulfid	0,03	0,03
H	0,14	0,23
	96,7	96,0

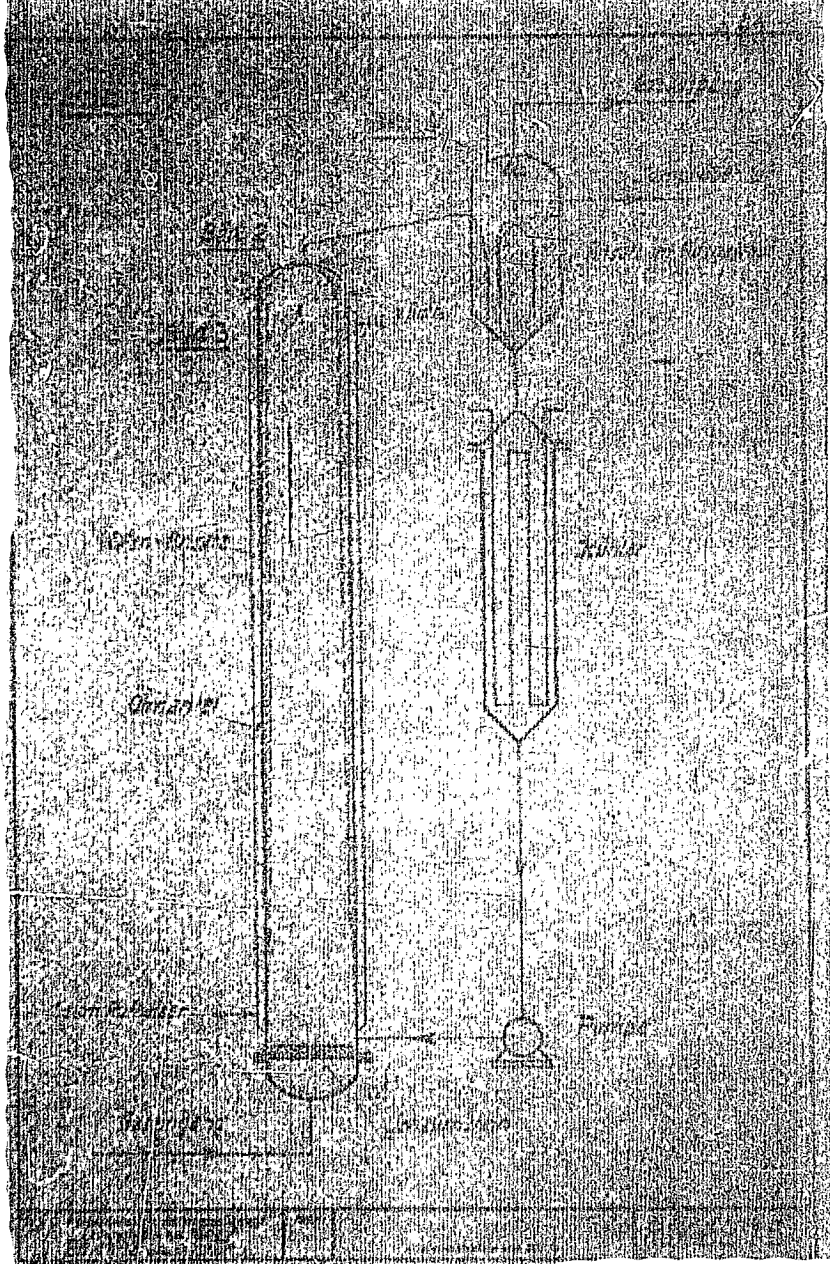
Auffällig ist der hohe Kohlenstoffgehalt der Proben. Das Karbonat bildet sich aus FeO und Kohlensäure, die im Aufgangegas einen Partialdruck von 6-7 at hat. Die geringe Menge Fe₂O₃ kann sich nur an der Luft gebildet haben.

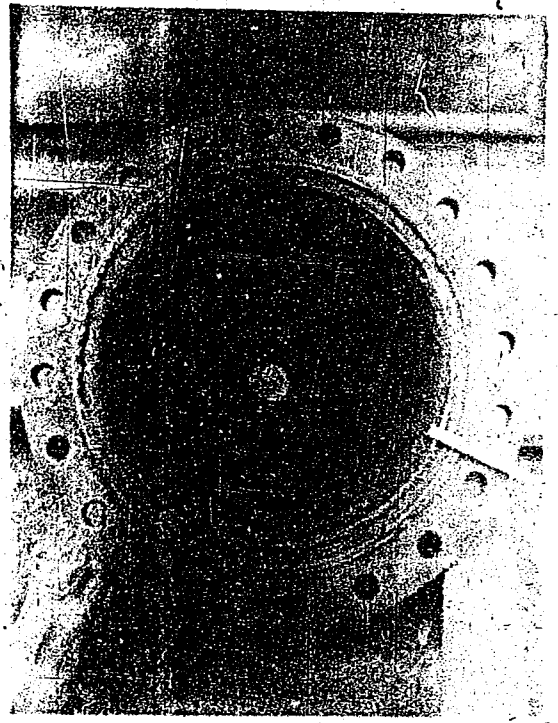
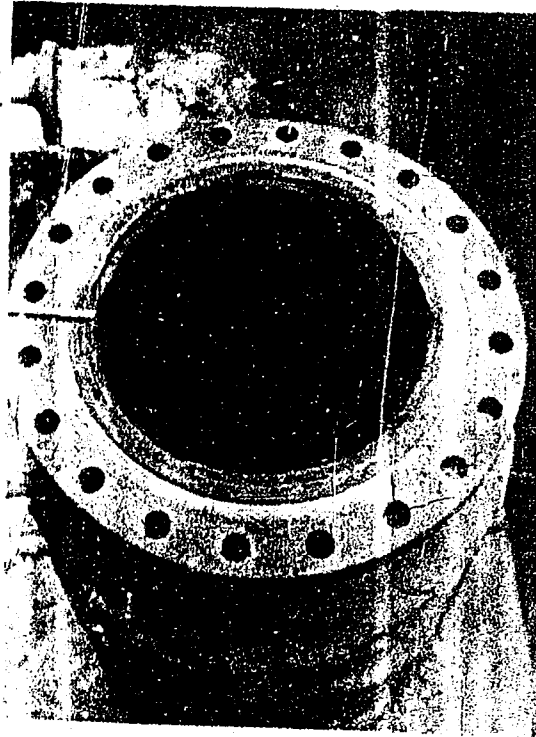
Daß Kristallisationskräfte den Ansatz verursacht hätten, ist kaum anzunehmen; denn dafür bildet er ein zu wirres Gemisch der einzelnen Komponenten und außerdem ist seine Festigkeit zu gering.

Um die vermutete Klebstanz aufzufinden, extrahierte Herr Dr. XXXXX Buzera eine Probe des Ofenausatzes mit Klyol und behandelte den 74 % betragenden festen Rückstand mit Salzsäure. 20,1% des Rückstandes wurden nicht gelöst. Es war eine schwarze kohlenstoffartige Masse, welche noch 2% Fe₂O₃ enthält. Eine Klebstanz etwa Harzartiger Natur oder eine höhere Fettsäure konnte noch nicht isoliert werden.

Das Ziel unserer Beobachtungen wird es nur sein schon rein chemisch die Bildung solcher klebender Substanzen zu verhindern oder sie wenigstens in ihrer Wirkung zu neutralisieren bzw. aus dem Dampf zu entfernen. Das setzt natürlich eine genaue Kenntnis der schädlichen Stoffe voraus.

Solange diese Aufgabe nicht gelöst ist, wird auf mechanischem Wege die Bildung eines Kontaktausatzes verhindert. Es ist deshalb in den 1,5 atm-Ofen ein ramonartiger Rührer eingebaut worden, der sich um eine vertikale Achse drehen läßt und dabei die innere Ofenwand abstreift. Die Rührerachse ist oben mittels Stopfbüchse aus dem Ofen geführt und wird mittels Kegelrädern und Handkurbeln bewegt, was in kleinen Zeitabständen etwa alle Stunden kurz erfolgen soll.





3113

