

18

T-438

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 Ansatz 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 Absitttopfes 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 Verstopfung des Ansatzes, die sich innerhalb einiger Stunden bildet, lässt sich ohne Kraftaufwendung abstreifen. Allein es zeigte sich, dass nach dem gelegentlichen Abstreifen stets ein Leistungsanstieg erfolgte, der sich an der Zunahme der Kohlensäure im Sadgas um einige Prozent zu erkennen gab. Aus diesem Grunde wurde zur dauernden Rührung übergegangen, obwohl dies eine starke Beanspruchung der Stopfbüchsen bedeutete.

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

Wenn nun auch die Rührer die Flächen, die sie bestreichen, zweckhalten, so war damit das Übel nicht restlos beseitigt. Denn das Rührergestänge selbst bietet ja auch Gelegenheit zum Kontaktsatz, wenn auch in sehr viel kleinerem Maße als die Ofenwand selber. Man bräuchte also eine weitere Vorrichtung, die den Rührer sauber hält, aber auch hier würde es 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 von 20.11.43 und 18.2.45

Nach Anzeigender Inbetriebnahme führte der am Rührer gebildete Ansatz auch tatsächlich zu einer Betriebsstörung. Die Leistung liess nach und der Sumpflauf wurde gestört. Der Ofenausbau ergab, dass unten im Ofen ein Gewirr von Ansatzstücken 50 cm hoch lag, die ein Hindernis für den Sumpflauf 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 Perab auf den Schaumstein. Die Bruchstücke zeigten einen schichtigen Aufbau.

Die Bilder 5-5 zeigen Photographien des aus dem Ofen herausgezogenen und hingelagten 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. (5 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, Oxid, Carbid und metallisches Eisen. Das gesamte Eisen betrug 43 - 48 % 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 verwendete Kontakt war durch eine bei 450° erfolgreiche Reduktion von Eisenerz, das aus Eisencarbonat gewonnen und mit 2 % gelöstem Borax angestastet war, und darauf folgendes Paraffin unter Mittelöl erhalten. Es wurde eine Korngröße von 2/3 erzielt, die sich durch Fortsetzung der Mahlung nicht mehr weiter verfeinern liess. Der Reduktionsgrad des in grossen Eisenreduzierten Kontakts betrug 50-60 %, während in den kleinen Zuberöfen, wo es möglich war, mit grossem Wasserstoffüberschuss zu arbeiten, bis zu 85 und 90 % reduziert werden konnte.

Das in Mittelöl, das der Synthese entzogen ist, 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 Kontaktscheidung stattfindet. Da der Sumpf fortwährend mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Minuten umläuft, so ist seine Beschaffenheit oben und unten in sich gleich. Auch ist es oben mit dem Gas, das triebkräftig einströmt, ein und erfüllt.

1) Die Bestimmung geschah nach der Methode von Hillner und Bock.

neben CO und H_2 nur etwa 2 % H_2O . Während es nach oben geht, ver-
schwindet je nach der Fahrweise bis zu 80 % des Frischgases und
seine Stelle treten Reaktionsprodukte, nämlich einige Prozent Kohle-
lenwasserstoffe, Wasserdampf und voluminös als Hauptprodukt
Kohlensäure.

Gaszusammensetzung bei 71 % Umsatz:

	Ein- gangsgas	Endgas (wie es den Ofen verlässt)
CO	55	25
H_2	43	25
H_2O	-	7
H_2CO	-	6
CO_2	-	33
H_2	2	4

Wenn der Saugf im Aufsaugstropf nicht vollständig entgast,
so wird ein Teil des Endgases mit dem zurückkehrenden Saugf wieder
unten in den Ofen eintreten und man wird dann auch unten schon
statt reinem Frischgas eine gewisse Menge CO , H_2O und Kohlen-
wasserstoffdämpfe haben, aber ihre Konzentration wird auch jetzt
wieder nach oben stark zunehmen. Das bedeutet, dass die Reduktions-
kraft des Gases nach oben stark abnimmt.

Bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion wird Sauerstoff vom
Kohlenoxyd an Wasserstoff unter Bildung von Wasser oder der anderen
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 O
ein Eisenkarbid und mit seinem O ein Eisenoxyd. Das letztere wird
von Wasserstoff unter Wasserbildung reduziert, wobei das Wasser-
nach der Wassergasreaktion weiter mit Kohlenoxyd zu Kohlen-
dioxid und Wasserstoff umsetzen kann. Bei Verwendung von Eisen
Katalysator hat überwiegend diese Folgereaktion statt, sodass im
Allgemeinen bedeutend mehr CO_2 als H_2 austritt.

Die Reduktion des entstandenen Eisenoxyds findet unter weniger
leicht statt, je ungünstiger der Verhältnis Wasserstoff-Kohlenoxyd
wird. Wenn das letztere einen gewissen Wert unterschreitet, dann
bei 4-6 liegen dürfte, so wird im Gegenteil nicht nur kein Eisen-
oxyd mehr reduziert, sondern umgekehrt das katalytische Eisen von
Wasserdampf oxydiert.

Im oberen Ofenteil in dem eine beträchtliche Menge Wasserdampf
enthalten ist, sind die Reaktionsbedingungen für die Eisen-
oxyd ungünstig. Durch die Gegenwart von reichlich Kohlenoxyd
ist Gelegenheit gegeben, dass sich unter Vermittlung von Wasserdampf
das Eisenoxyd zu Eisenkarbid umsetzt.

Die Tabelle enthält Analysen von arbeiteten Katalysen und
Reaktionsprodukten. Bei letzteren fällt der hohe Gehalt an Eisen-
karbonat auf (Spalte 2 und 3) im Gegensatz zum unaltereden Eisen
(Spalte 1). Ferner ist der Anteil an metallischem Eisen, das
allein nur katalytisch wirksam sein kann, stark zurückgegangen.

Es liegt nun die Frage nahe, ob Eisenoxyd und Eisenkarbid
die beide doch den Hauptteil der Ansätze bilden, besonders wenn
man nicht Bildung Ni_3Fe und Ni_2Fe bei weitem an der Hand bringen

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

Sicherlich 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 diese 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. X

Es sind Versuche im Glasmodell gemacht worden, das aus einer 3 x 1,5 mm 3 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 ausbilden, wobei die eine Strömung hochsteigt, während eine andere nach unten ging und die erstere kompensiert. Es bildete sich eine Art Flüssigkeitszirkulation aus.

Diese Tatsache lässt sich wohl so verstehen, dass der einklinige Fall einer ruhenden Flüssigkeit mit darin gleichmäßig wachsenden Gasbläschen wohl denkbar, 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 verschieden schwer (die leichteren Anteile steigen auf und die schwereren sinken ab).

Man kann in den Bruchteilen nicht hineinschauen, aber es liegt keinerlei Anlass vor anzunehmen, dass die Verhältnisse in seinem Inneren andere liegen. Das lässt aber den Schluss zu, dass die Flüssigkeitsbewegungen überall im Ofen gleich stark sind, wie im Modell zeigte und demgegenüber der Geschwindigkeitsumsatz, der von der unten einströmenden Luft unzweifelhaft hervorgerufen wird, dagegen keine Rolle spielt.

Für Erklärung der im oberen Ofenteil bevorzugten Ansatzbildung bleibt nun nur noch die dort herrschende Kohlenäure- und Wasserstoffkonzentration. Es fragt sich nun, hat der Kontakt im oberen Ofenteil entsprechend der Änderung der Gasgemische ebenfalls eine andere Wirkungsbeziehung, besteht er dort etwa mehr aus Eisenoxid und Eisenplatin? Diese Frage ist negativ zu beantworten, wie eine einfache Vergleichen zeigt: Der Sumpf fließt im Ofen etwa 50 mal um. Der darin enthaltenen Luft ist erspart im Ofen etwa der gleiche Gewicht an Kohlenstoff und transportiert damit rund der gleiche Gewicht Sauerstoff von oben nach unten oder umgekehrt. Selbst wenn wir annehmen wollten, dass intermetallisch gebildete Fe hätte eine längere Lebensdauer, wägen aber ja offensichtlich die Bewegungen praktisch so könnte in seiner Bewegung von unten nach oben, das Eisenoxid noch nicht einmal 1/5 verbraucht werden. Es ergibt sich also, dass die stärkere Anreicherung im Ofen oberhalb praktisch dieselbe ist und dass über 1/5 veratmet wurde. Und das nur der im Ofen von unten nach oben gehende Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt übrigbleibt, wobei nicht auf einleiden werden kann, ob beide in gleicher Weise mitwirken.

Wichtig ist auf jeden Fall, dass der Kohlenstoff gewissermaßen in die Bewegung überlagert werden durch den Wasserstoff, umso mehr je weniger Sauerstoff bleibt. Die letztere Menge beträgt im Ofen oben etwa 5 g und im Ofen unten gar nicht. Die Durchdringung durch Kohlenstoff dürfte also den Betrag von 5 g sein, der Kohlenstoff...

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. Dann 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 schieden sich deutliche Spuren einer öligen Flüssigkeit ab, die nach Fettsäuren roch. Wahrscheinlich waren diese Fettsäuren an Eisen gebunden. Herr Dr. Sueren verarbeitete 1 kg des Ofenansatzes. Es gelang ihm aber nicht, eine Klebsubstanz aufzufinden. Damit ist aber nicht bewiesen, dass keine Kittsubstanz vorhanden ist, denn um eine Verkitzung herbeizuführen, genügen ja schon winzige Mengen.

Wenn der Ofenansatz unter O₂ verhalten 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 Verkohlung in 11 in einem Laborofen gefahren worden ist. Nach 2 Tagen ist das Eisenoxyd weitestgehend abgebaut und zu Eisen reduziert. Der hohe Reduktionsgrad von 60% entspricht dem in anderen Laborofen erhaltenen Zahlen. Die Reaktion erreichte eine Höhe, wie sie von mittelguten neuen Kontakten erhalten wird.

Wie hieraus hervorgeht, sind die Veränderungen, die der Kontakt erleidet, unkehrenbar. 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 besseren Gründen mit grossem Gasdurchgang gefahren werden müssen, wobei sich natürlich das Gas nicht so weit wie im grossen Ofen aussetzt. Hierfür erklärt sich auch der hohe Reduktionsgrad von 60%.

In Wiesbaden wurde das Ansetzen von Kontakt nie beobachtet. Allerdings konnte es ausnahmsweise wie in Frankfurt gefahren werden. Die Hauptursache wird aber darin zu suchen sein, dass die Gase bei einem Durchgang nicht so weitgehend ausgesetzt werden.

Ähnliche Verhältnisse lassen sich im Grossen erwarten, wenn man das Gas über eine Schmelzdrahtschmelze durchlässt. Auch der Reduktionsgrad dabei abgelesen wird, wie bei den kleinen Versuchen, er kann aber nicht so hoch sein, wie bei den kleinen Versuchen, da die Gase im Lauf nehmen zu müssen. Dieser Versuch wird jedoch geführt werden. Vielleicht kann er der Ansatz auf einen produktiven kleinen Teil zurückgeführt werden.

gez. Michael Sew Ehrman

1) Man vergleiche damit die bekannte Reaktion des Eisens mit Wasserstoff.

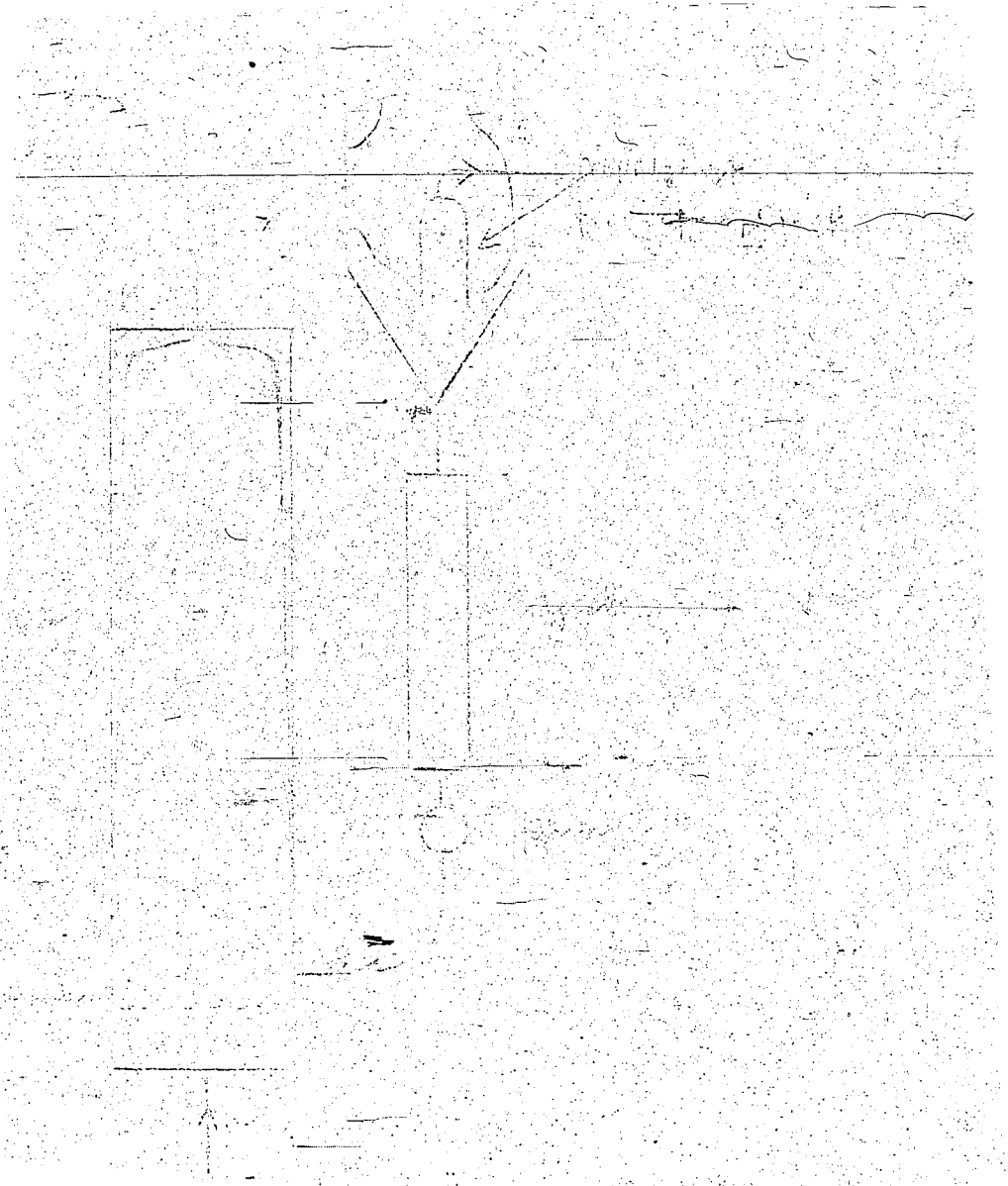
Tabelle.

Über die Zusammensetzung von Kontakt und Ofenansatz.

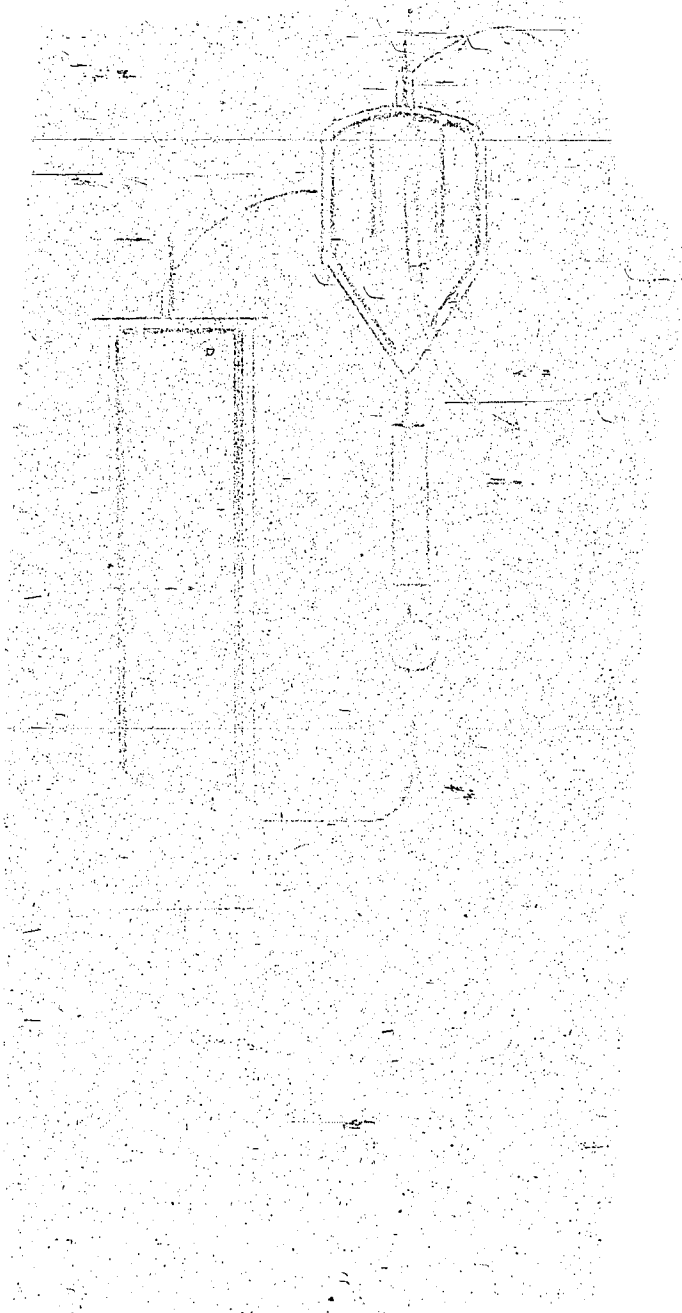
	Kontakt aus Ofen- schupf. 2 Monate alt	Ansatz extrahiert (die der Ofenwand aufliegende 3 mm- Schicht) ¹⁾	Ansatz extrahiert (die darauffolgende 30 mm-Schicht)	Ansatz ²⁾ (wie Spalt 2) 2 Tage im feuchten Ofen gefahren
Gehalt an Fe insgesamt	77 %	65,4 %	63,3 %	80,0 %
Fe metallisch	26 %	10,6 %	3,6 %	48,0 %
Fe als Oxid	33 %	16,0 %	5,7 %	60,0 %
Fe als Sulfid	2,1 %	11,0 %	13,0 %	2,0 %
Fe als Carbide ³⁾	6,3 %	29,0 %	24,2 %	5,2 %
Fe als Sulfid ³⁾	0,7 %	1,1 %	0,25 %	2,8 %

1) Die der Ofenwand unmittelbar aufliegende etwa 3 mm starke Schicht ist härter als die restl. nach Innen zu gelegenen Teile.

2) Nach neueren Arbeiten dürfte das Ferbid als Fe_3C 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 21-65%. Freier Kohlenstoff wurde nicht gefunden. Sulfid war nur in Spuren feststellbar.



1250



273

T-438

PLATE 3.

REACTOR MIXER (LINK OBSERVED)

Fig. 3

Reactor Mixer
(upper end at left)

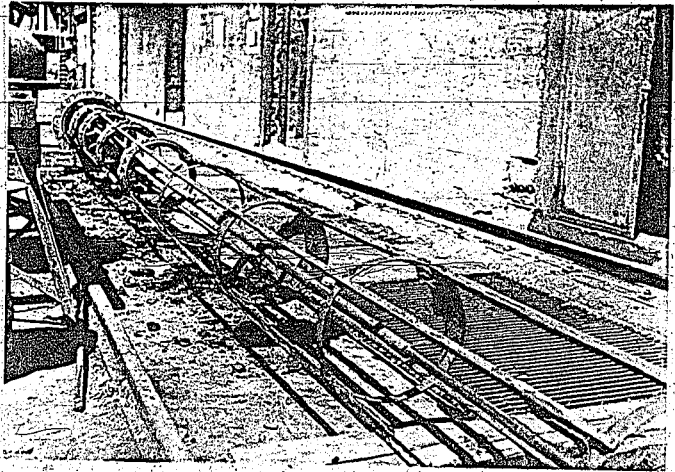


Fig. 4

Upper end of
Mixer

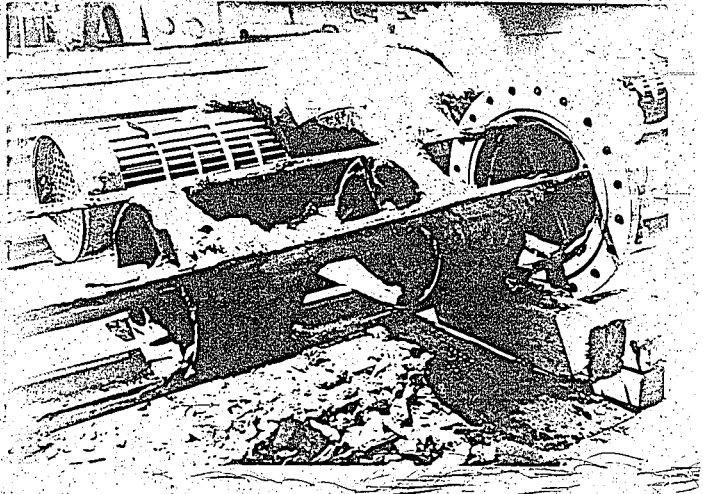


Fig. 5

Upper end of
Mixer



UNITED STATES
DEPARTMENT OF THE INTERIOR
BUREAU OF MINES
OFFICE OF SYNTHETIC LIQUID FUEL
LOUISIANA, MISSOURI

From Dr. M. Pier's files

4-438

W. M. Sternberg
January 15, 1948

High Pressure Experiments
Leuna

January 5, 1944

ML/le

THE DEPOSITION OF THE FINELY DIVIDED CATALYST ON THE
REACTOR WALLS IN THE FOAM PROCESS (HYDROCARBON SYNTHESIS)

It has already been stated in previous reports *
when hydrocarbons are synthesized from carbon monoxide
and hydrogen using the foam process, a peculiar phenomenon
is observed which may be called the disappearance
of the catalyst from the liquid phase. More and more
of the total deposit is found on the reactor walls
consisting principally of catalyst, and its thickness
grows from layer to layer as the reaction proceeds.
~~are deposited and besides the thickness of 3 cm in the~~
upper part of the reactor when these reactions operation
in a tube 1/2 in diameter. A similar phenomenon has
been observed in the regular reactor. It is understood
because all hydrocarbons of the catalytic foam following
the reaction can be retained in the available reaction
space.

See reports of 11-12-46 (4-431) and 1-12-47 (4-432)

A remedy stirrer structure was built which scrapes the surfaces on which deposits may form. These are the top and the cylinder walls in the reactor and the cylinder wall and the walls of the inner settling pot of the degasifier vessel (see figure 1). The outlet tube of the degasifying top was no longer placed to a side but as far as possible centrally and lower down to permit scraping the wall of the degasifier. The walls of the settling pot were also scraped (figure 2).

The stirrer shafts of the reactor and degasifier were driven by a motor with conical drives which were kept at a slow revolution. A continuous operation of the stirrer is, however, unnecessary merely to prevent the formation of the deposit. For that reason it was occasionally used at first. The minute deposit formed in the course of a few hours can be scraped off without using up much power. It has been found, however, that after the occasional stirring the yield was invariably somewhat increased, as manifested in the increase by several percent in the carbon dioxide content, and this was the reason for changing over to continuous stirring in spite of its resulting in a great strain on the stuffing boxes.

These phenomena leads one to assume that loose catalyst was gradually collected in the lower part of the reactor, and this loose catalyst was again dispersed by the action of the stirrer.

The trouble was not entirely overcome by having the stirrer keep the scraping surfaces clean. The stirrer structure in itself offers a chance for deposition of the catalyst, even though in much smaller amounts than on the reactor walls. An additional arrangement was required to maintain this stirrer clean. However, in this case some deposit would form on the additional installation, which would probably be in this case inconsideable and would not cause any disturbance. No tests of it have, however, been made because the apparatus was becoming much too complicated.

The deposit formed on the stirrer actually caused disturbances in operation after three months from the start. The yield began to drop and the liquid phase circulate was interrupted with. Dismantling of the reactor showed that a layer of deposit pieces was formed in the reactor to a height of 50 cm, and the interference with the liquid phase difficult and caused disturbance in the distribution of the gas

through the foam plate. The outward appearance of these pieces showed distinctly their origin from the stirrer support. They have grown chiefly on the upper part of the stirrer, broke up after reaching a certain thickness and then fell down upon the foam plate. The broken pieces showed a layer structure. Figures 3 and 5 are photographs of a mixer withdrawn from the reactor. One may clearly see that the thickness of deposits increases towards the top.

The degasifier mixer operated only six weeks and showed no deposits whatsoever. A certain thickness of deposit was to be expected. We cannot as yet say whether conditions existing in the degasifier are less favorable for the deposition on the stirrer support.

The catalyst deposit showed a distinct layer formation and was sufficiently strong not to be destroyed by the liquid currents inside the reactor. The principal constituents were different forms of iron, such as the carbonate, oxide, carbide and metallic iron. The total iron amounted to 43 - 49 percent of the deposit, calculated as metallic iron. The deposit could not be fused to a paste, while the liquid phase with new catalysts with an equally high proportion of iron become rather thin-flowing at 120°C in the liquid phase.

The catalyst used in the present gas was obtained by reduction at 450°C of red iron oxide obtained from iron carbonyl, pasting with 2 percent dissolved borax followed by grinding under middle oil. A particle size of 2 μ has been obtained, and could not be further reduced by additional grinding. The reduction (determined by the method of Villner and Merk) of the catalyst reduced in large furnaces amount to 50 - 60 percent, while in the small laboratory furnace, where operations could be conducted with a large excess of hydrogen a reduction of 85 - 90 percent could be obtained. The iron was suspended in the middle oil obtained by synthesis and forced into the liquid phase which consisted principally of high melting paraffins. If the liquid phase is not stirred it settles out as a result of its gravity, but no deposits are formed on the vertical surfaces. It was therefore surprising that these catalyst deposits were formed under conditions of synthesis and were not caused by gravity.

It has already been stated that the upper part of the reactor has the greatest deposition of the catalyst. The liquid is being continuously circulated at a rate of once every three months, and its composition is practically the same at the top and in the bottom of the reactor. Gas, however, behaves differently.

It enters from below as the fresh gas and contains only about 2 percent H_2 in addition to CO and H_2 . As it rises, up to 60 percent of the fresh gas disappears, depending on the method of operation, and is replaced by the reaction products, including several percent of hydrocarbons, steam, and carbon dioxide as the principal product by volume. Composition of gas with 71 percent conversion:

	Inlet Gas	Exit Gas (as it leaves the reactor)
CO	55	25
H_2	43	25
Hydrocarbon	-	7
H_2O	-	6
CO_2	-	33
H_2	2	4

If the liquid phase does not lose all of its gas in the degasifier, some of the end gas is returned to the bottom of the reactor with the returning liquid phase, and in that case certain amounts of CO_2 , H_2O and hydrocarbon vapors are present even at the bottom instead of the pure fresh gas, but their concentration must be strongly increased on the way up. This means that the retarding character of the gas is greatly reduced on the way up.

Oxygen or carbon monoxide and hydrogen from the carbon monoxide - hydrogen mixture react with the

formation of water or also carbon dioxide by interaction with a second molecule of carbon monoxide. This reaction proceeds catalytically, and evidently with the formation of an iron oxide as an intermediate stage, i.e.

carbon monoxide will first form iron carbide with its carbon and an iron oxide with its oxygen. The latter is reduced by hydrogen with the formation of water, and the water can further interact with carbon monoxide according to the water-gas reaction with formation of carbon dioxide and hydrogen. When iron catalysts are used this second reaction is the principal one, so that in general more CO_2 than H_2O is formed.

The reduction of the iron oxide formed proceeds increasingly with less favorable proportion of hydrogen: steam. When the latter becomes less than a certain value, probably around 3 - 5, no more iron oxide will be reduced but completely metallic iron will be obtained by steam.

Analysis of the catalytic stage and the reaction depends on given in the table. At the beginning and at intervals with a high content in each substance (column 1 and 2), is represented the amount of catalytic column 3. It shows the proportion of metallic iron, which also is slightly soluble, is greatly reduced. The next question is whether iron oxide

207g

and iron carbonate, ~~which both form~~ the principal constituents of the deposit have a particularly strong tendency for deposition and are therefore preferentially deposited on the walls, or whether the circulating catalyst adheres so to say unselectively regardless of the form the iron is in.

It is first of all striking, that the deposit formation is retarded in the reactor ~~the lower down~~ one looks. It might be assumed that there is more motion in the liquid phase below as a result of its circulation, and that the higher velocities hinder the formation of deposits, for no deposits could actually be proven in the actual circulation tube in which the liquid phase velocity is approximately ten times higher than in the reactor.

Experiments in glass models have been made. They consisted of a tube 5 m high and 8 cm wide, filled with oil, with the gas forced in at the bottom through foam plates. The bubbles have been found to move with very different velocities and strong liquid flow disturbances formed, with one of the currents rising upward while another one was moving downward and compensating the former. There was formed a sort of liquid turbulence.

We may understand it by considering a system with quiescent liquid containing uniformly distributed rising

207 L

gas bubbles as being unstable, because as soon as a slight motion of liquid over the foaming zone is produced, the oil becomes non-uniformly loaded with gas bubbles, and the rate of rise of the particles differing in gravity will be different, and the heavier ones will sink.

One cannot peak into the pressure reactor but there are no grounds to assume that conditions in them are any different. This causes us to draw the conclusion that the motion of liquids throughout the reactor are as strong as could be seen in the model and the added velocities resulting from the circulating liquid entering from below are of no importance.*

The formation of deposits in the upper part of the reactor can be explained only by the increasing concentration of carbon dioxide and steam. The question arises whether the catalyst in the upper part of the reactor has throughout a different composition depending on changes in the composition in the gas mixture, and whether it contains more of iron oxide and iron carbonate. This question must be answered in the negative as proven by simple consideration. The liquid phase is

* This motion is superimposed upon the velocity caused by the liquid phase circuit. In the reactor B which the liquid phase velocity equals 5 cm/sec and is directed upwards, the turbulence velocity should exceed on the average 5 cm/sec.

changed over some 500 times during a day. The catalyst in it produces about the same weight of products during the day and carries therefore about the same amounts of oxygen from CO to E₂ or to another CO. Even if we are to assume that the FeO formed as an intermediate has a longer life, which contradicts all the facts, the proportion of the FeO could not be increased even by 1 percent during its movement up from below. As a result the composition of the catalyst in the reactor is practically uniform and the cause for the disturbances may be found in the amounts of carbon dioxide and steam which increase during the passage through the reactor, without our being able to decide whether both of them are equally active.

The disappearance of the catalyst ~~rate~~ ~~the~~ ~~curve~~ is nevertheless surprising in many cases.* If it settles non-selectively, it will then have sufficient time to become saturated either with the existing steam pressure and to form carbonate. One might assume in this case that the catalyst is uniformly deposited in the lower part of the upper portion, but that the iron carbonate or carbonate now the bed is more resistant to the leaching effect of the steam, while

* One may bear in mind the well known fact that water can be leached with oil.

207 j

the deposit is at least partially loosened in the bottom part.

The sticking together of the different catalyst particles remains unexplained. Even if one were to deal with crystallites, a sediment should form only in the presence of some adhesive substance, as shown by examples in nature. The deposit contains several percent of organic substance. This organic substance can be extracted with hot xylol, and the remaining solid treated with HCl to dissolve the iron. Definite traces of an oily liquid will be found, and they smell like fatty acids. These fatty acids were probably in combination with iron. Dr. Thoren has worked up 1 kg of the reactor deposits. He has failed to find any adhesive material in it. This fails to prove, however, that no adhesive is present, because minute amounts are sufficient to cause sticking.

If the reactor deposit is ground small and it will again exhibit catalytic properties. This is proved in column 4. It is the product from the column 3 which was used in a laboratory reactor after being ground in oil. The iron particles are largely broken down after two days and were Cd, to iron. The high production value of 50 percent is in accordance with the other values obtained in laboratory reactors. The production value is similar to that obtained with

new catalysts of average quality.

We must conclude therefore the changes in the catalysts are reversible. It is to be noted that in the reactivation of the catalyst the gas remains unchanged as long as the catalyst is still inactive, and the reducing power of the gas remains high.

We must qualify this statement, however, for our laboratory tests, in that they are carried out for another reason with a large gas thruput, which will naturally prevent conversion of the gas to the same extent as in the large reactors. This explains also the high reduction value of 60 percent.

Deposits of catalysts has not been observed in laboratory experiments. Operations could not, however, be conducted as trouble - free as on a large scale. The principal trouble probably was in that the gas was not sufficiently converted in one pass.

Similar conditions can be also created on a large scale when the gas is returned through a carbon dioxide wash. Steam then is also eliminated, and the return gas is to a certain extent similar to the original gas and one may operate with a large thruput through the reactors without having to consider an insufficient conversion of the gases. This test is at present being conducted. This may permit reducing the deposits to a practically irreducible part.

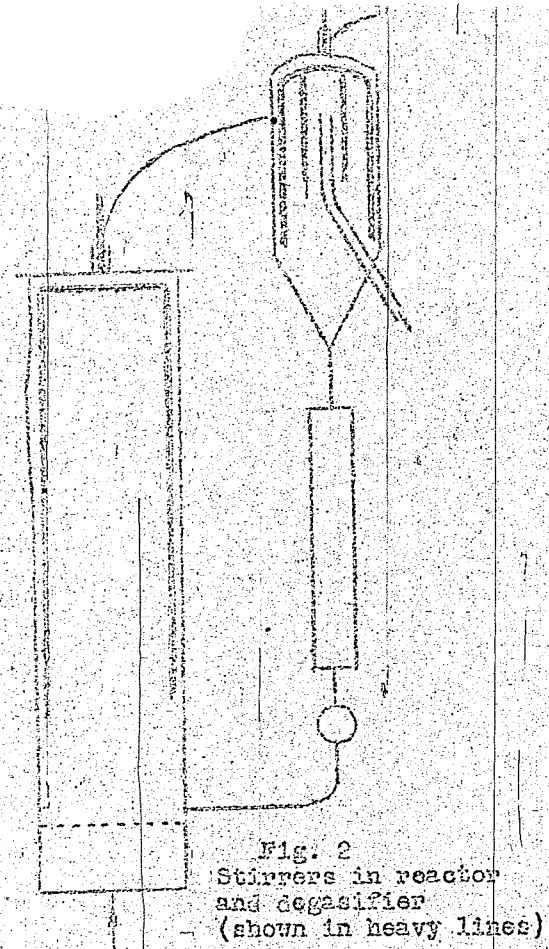
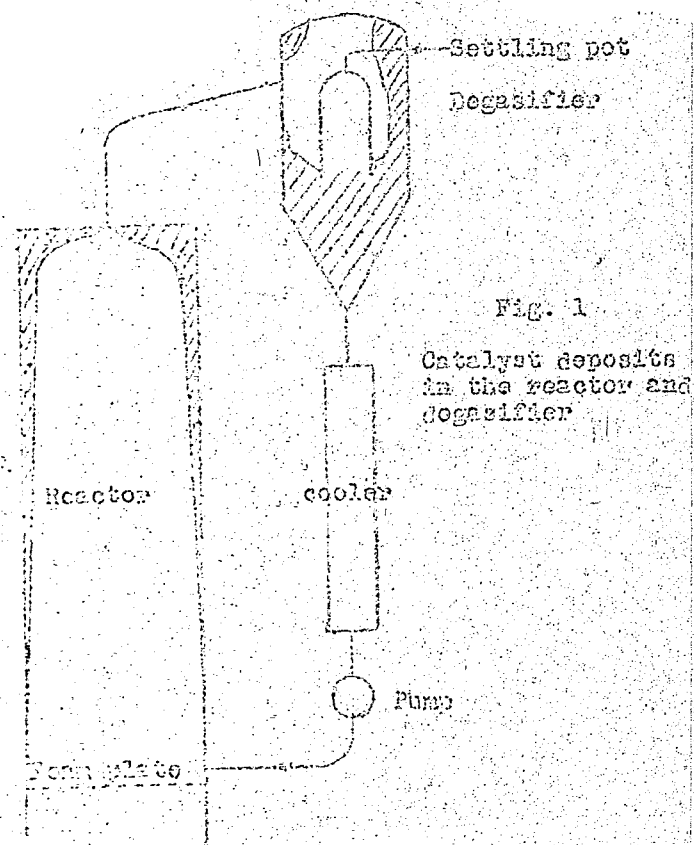
/s/ Michael
McNair

The Composition of the Catalysts and the Reactor Deposits

	Catalyst from the liquid phase after two months	The extracted deposit (the 3 mm layer adhering to the converter wall) ¹	Extracted deposit (the outer 30 mm layer)	Deposit (the same as in column 2) treated for two days in the laboratory
Total iron content	47%	65.4%	63.3%	80.0%
Metallic iron	25%	10.8%	3.6%	48.0%
Reduction	33%	16.0%	5.7%	54.0%
CO ₂ liberated	2.4%	11.0%	13.0%	2.0%
FeS ₂	0.3%	29.0%	34.2%	3.2%
C as carbide ²⁾	0.1%	1.1%	0.25%	2.8%

- 1) The 3 mm layer adhering to the reactor wall is harder than the parts further away from the wall.
- 2) According to more hours of work the carbide may be present as Fe₃C. Were this introduced into the table and taking into consideration the borax content, amounting to about 1 percent, the Fe₂S value would be 20 - 65. No free carbon has been found. Only traces of sulfide have been found.

207 m



207 m

T-438

Bild 3.

Mischer aus dem Ofen
(links oberes Ende)

Fig. 3

Reactor Mixer
(upper end at left)

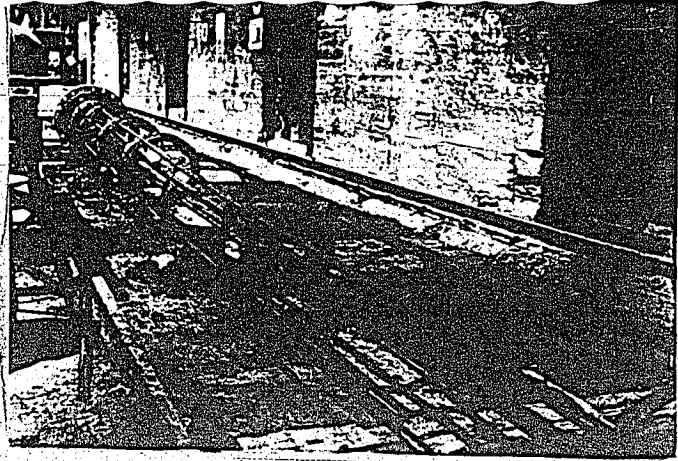


Bild 4.

oberer Mischerteil

Fig. 4

Upper end of
Mixer

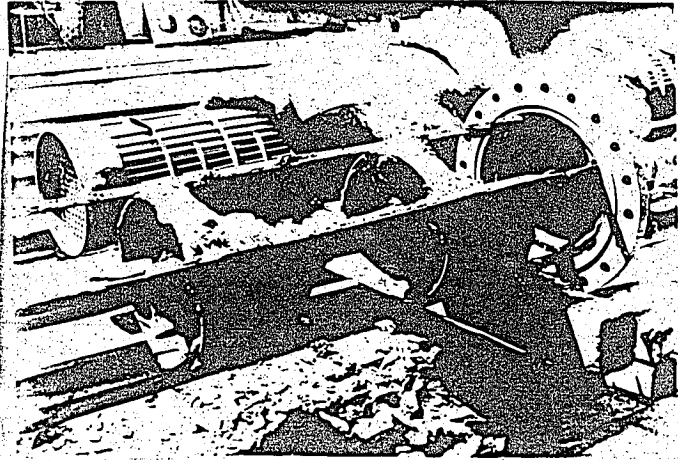


Bild 5.

oberer Mischerteil

Fig. 5

Upper end of
Mixer

