

N a s s - S y n t h e s e .

201177  
2381242

Nach mehreren wenig aussichtsreichen Versuchen mit Kobaltkontakten (Versuch 1 - 10 und Vers. 12) wurde am 28.12.39 der erste Nass-Syntheseversuch mit einem Eisenkontakt (100 Fe- 5 Cu- 10 Mn- 100 Kgr) angefahren (Vers.11). Dieser Versuch, sowie die vorhergehenden mit Kobaltkontakten, wurde in einem Steigrohr-Ofen von 6 m Schichthöhe und doppeltem Ölkreislauf gefahren (1. für das Heizöl und 2. für die Kontakt-Öl-Suspension). Diese Ofenart hat sich nicht bewährt, da es infolge allmählicher Kontaktabscheidung im Rücklaufrohr des inneren Kreislaufes zu Verstopfungen kam. Zu den folgenden Versuchen wurde daher der Kontakt-Öl-Kreislauf weggelassen und als Reaktionsraum ein einfaches Rohr von 100 mm  $\varnothing$  und 6 m Höhe gewählt, das oben in einen erweiterten Aufsatz mündete und in dem die gleichmässige Kontaktverteilung und Durchwirbelung durch das Reaktionsgas bewirkt wurde. Die feine Gasverteilung wurde durch eine Fritte aus Filterkerzenmaterial bewirkt. Das Reaktionsrohr war mit einem Heizölmantel (mit Ölkreislauf) versehen. Die Kopfaufbauten waren praktisch die gleichen wie bei den vorhergehenden Ofentypen.

Die folgenden Versuche (13 - 17) wurden mit Kontakten der Zusammensetzung (100 Fe- 5 Cu- 10 CaO- 100 Kgr) im geraden Durchgang gefahren. Es zeigte sich dabei, dass die Beaufschlagung 4 - 6 mal so gross als normal gewählt werden musste, um den Kontakt in gleichmässiger Verteilung zu erhalten. Bei geringerer Beaufschlagung setzte sich schon nach kürzerer Zeit ein Teil des Kontaktes unten ab, was zu steigender Vergasung und vermindertem Umsatz führte. Daher ist es verständlich, dass bei dieser grossen Überbelastung des Kontaktes der Umsatz relativ gering war. Der CO-Umsatz betrug unter diesen Bedingungen nur  $\sim 25 - 35\%$  und erreichte nur bei vereinzelt Messungen  $40\%$ . Die Vergasung war gering und lag bei  $2,0 - 2,5\%$ . Das Verhältnis von Kontakt : Öl betrug bei den ersten Versuchen  $1:10$ . Durch Verdoppelung der Kontaktmenge ( $1:5$ ) bei gleichem Gaseintritt verminderte sich die Gasbeaufschlagung auf das  $2 - 3$  fache des normalen Wertes, und es gelang dementsprechend eine Umsatzsteigerung gegenüber dem vorgenannten Versuch auf  $40 - 45\%$  CO-Umsatz (Vers.17).

Eine weitere Steigerung der Kontaktmenge auf 2:5 führte bei den Versuchen im geraden Durchgang zu keiner weiteren Erhöhung des Umsatzes mehr, weil dann wieder die Gaseintrittsmenge erhöht werden musste (um eine gleichmässige Kontaktverteilung zu gewährleisten) und damit auch die Beaufschlagung wieder erhöht wurde.

Die gleichmässige Kontaktverteilung wurde durch Anwendung eines Kreislaufs besser erzielt als beim Fahren im geraden Durchgang. Es war in diesem Falle nämlich möglich, die Beaufschlagung des Kontaktes unabhängig von der Kontaktmenge auf normal einzustellen und für die richtige Kontaktaufwirbelung durch Anwendung eines mehr oder weniger grossen Kreislaufverhältnisses zu sorgen. Der erste Versuch, der im Kreislauf gefahren wurde (Vers. 18), zeigte auch gegenüber den vorhergehenden sofort eine weit bessere Aufarbeitung. In einer Stufe wurde hierbei ein CO-Umsatz von  $\sim 72\%$  erzielt bei etwa 4% Vergasung. Das Verbrauchsverhältnis war gegenüber den Versuchen im geraden Durchgang mehr nach der wasserstoffverbrauchenden Seite verschoben und lag teilweise über 1:1,30. Der Kreislauf betrug 1+2,5 bis 1+3,0. Abgesehen von der Umsatzsteigerung wirkt sich die Kreislaufführung auch auf die Lebensdauer günstig aus. Während bei geradem Durchgang bereits nach kurzer Zeit (meist schon nach 100 Stunden) ein Umsatzabfall eintritt (infolge teilweiser Absetzung des Kontaktes), gelang es bereits beim ersten Kreislaufversuch, den hohen Umsatz konstant über 600 Stunden zu halten.

Um den Einfluss der Ofenlänge kennenzulernen, wurden einige Versuche in einem Synthesefen von 12 m Füllhöhe gefahren. Mangels geeigneter Kompressoren konnten diese Versuche nicht im Kreislauf gefahren werden, sondern nur im geraden Durchgang. Diese Versuche ergaben jedoch hinsichtlich Umsatz, Vergasung und Produktenbildung keine wesentlich anderen Ergebnisse als entsprechende Versuche mit dem 6 m-Ofen (Versuch 21 und 22).

Bei einem weiteren Versuch (25) im 6 m-Ofen wurde ein sehr hoher Kreislauf angewendet (1+33). Der CO-Umsatz lag über 70%, aber auch die Vergasung betrug  $\sim 20\%$ . Das Verbrauchsverhältnis war stark nach der  $H_2$ -verbrauchenden Seite verschoben (1:1,55). Infolge des hohen Kreislaufes wurden erhebliche Ölmenigen aus dem Ofen ausgetragen, so dass der Ölstand im Ofen immer mehr absank. Um das Absinken des Ölstandes zu verhindern, wurde später ein

134  
01179

entsprechender Rücklauf am Ofenkopf vorgesehen.

Diese ersten Versuche wurden durch öftere Stillstände Beeinträchtigt. Es zeigte sich hierbei bald, dass ein Versuch, bei dem sich während eines Stillstandes der Kontakt abgesetzt hatte, nicht mehr in Gang zu bringen war.

Auf Grund der vorstehenden Erkenntnisse wurden am 12.9.41 die Nass-Syntheseveruche nach Installation der erforderlichen Kompressoren und Öfen wieder aufgenommen. Der heutige Stand der Nass-Synthese ist etwa folgender:

Syntheseofen. Für die Versuche stehen zwei Syntheseöfen (Steigrohröfen) mit 6 m Füllhöhe und Ölkreislauf für das Heizöl zur Verfügung. Der erste Ofen fasst 55 l Öl-Kontakt-Gemisch; der zweite Ofen hat einen grösseren Aufsatz und 85 l Öl-Kontakt-Volumen. Der Aufsatz des zweiten Ofens wurde grösser gewählt, damit bei hohem Gasdurchsatz (Kreislauf) weniger Öl mitgerissen wird. Auch bei normalen und niedrigen Gasdurchsätzen wird u.U. viel Öl aus der Sumpfhase von dem Gas mitgerissen und in den nachfolgenden Kühlern wieder abgeschieden. Infolgedessen sinkt in solchen Fällen der Ölspiegel im Syntheseofen immer mehr ab. Um das zu vermeiden, wurde ein Rücklauf geschaffen, durch den das gesamte Kondensat aus den Abscheidern wieder in den Ofen zurückläuft. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass nur Benzin und Gasöl mit dem Endgas fortgeführt und an A-Kohle adsorbiert werden. Der Ölspiegel, angezeigt durch ein Ölstandsglas, wird durch periodisches Ablassen des Syntheseproduktes mittels einer in der Sumpfhase befindlichen Filterkerze stets auf dem gleichen Stand gehalten. Da der Ölspiegel bereits auf geringfügige Druckschwankungen reagiert, und da infolgedessen die abgelassene Produktmenge schwankt und damit die Ausbeuteberechnung ungenau wird, muss der Synthesedruck stets genauestens eingehalten werden. Es ist daher auch zweckmässig, die Ausbeute als Mittel von mehreren Tagen oder einer Woche anzugeben. Das Reaktionswasser wird am ersten Abscheider periodisch abgelassen. Beim Anfahren oder Abstellen ist darauf zu achten, dass der Druck stetig und langsam steigt oder fällt, weil sonst der Kontakt leicht überschäumt und die Küfler und Abscheider verschmutzt.

Das Reaktionsgas wurde anfänglich durch eine keramische Fritte fein zerteilt. Bei Störungen oder Stillständen setzte sich aber

01180  
1215

stets die Fritte mehr oder weniger zu, was sich nach erneuertem Anfahren des Ofens in einem erhöhten Druckverlust (bis 8 atü) zwischen Kompressor und Ofen bemerkbar machte. Die Fritte wurde daher durch eine einfache gebogene Kupferkapillare ersetzt. Der Druckverlust ist hierbei praktisch gleich Null, und der Gasumsatz ist trotz der schlechteren Gasverteilung genau so hoch, wie bei Verwendung einer Fritte.

Wenn die Öfen wegen Reparaturen vorübergehend abgesetzt werden mussten, so wurde der ganze Ofeninhalt durch ein Bodenventil abgelassen. Während des Ablassens leitet man zweckmässig noch Gas durch den Ofen, um ein Absetzen des Kontaktes zu vermeiden. Das Kontakt-Paraffingemisch erstarrt (und entmischt sich teilweise) und kann nach Aufschmelzen ohne Verringerung der Aktivität wieder in den Ofen eingefüllt und angefahren werden. Auch mehrmaliges Ein- und Ausfüllen schadet nichts, wie entsprechende Versuche erwiesen haben. Die Nass-Synthese ist in dieser Beziehung sehr robust.

Soll der Versuch endgültig abgesetzt werden, so filtriert man den Kontakt von dem Ofenparaffin durch eine dem Ablassventil nachgeschaltete Filterkerze ab. Das filtrierte Ofenparaffin wird zweckmässig für den nächsten Versuch verwendet, weil die Aufsättigung von Dieselöl je nach Art des Kontaktes 2 - 4 Wochen dauert.

An einem Ofen wurde eine Vorrichtung angebracht, um während des Versuches Zusätze an Kontakt oder sonstigen Stoffen in den Ofen einführen zu können.

Die Temperatur bei Nass-Syntheseversuchen entspricht der der Trocken-Synthese. Die durchschnittliche Arbeitstemperatur liegt zwischen 230 - 250°C. Eine Temperaturerhöhung ist im allgemeinen nur während der Anfahrperiode nötig; danach braucht die Temperatur mitunter wochenlang nicht verändert zu werden. Im Interesse einer gleichmässigen Aufarbeitung muss die Temperatur über die ganze Ofenlänge gleichmässig sein, was bei unseren Öfen durch den Ölmantel erreicht wird.

Der Synthesedruck betrug im Durchschnitt 15 atü. Besondere Versuche über die Druckabhängigkeit des Syntheseverlaufes bei der Nass-Synthese wurde noch nicht gemacht. Es ist aber nicht anzunehmen, dass sich hierbei gegenüber der Trocken-Synthese Beson-

01181-1210

derheiten ergeben, d.h. der günstigste Synthesedruck liegt bei 10 - 20 atü.

Der CO-Umsatz betrug bei Fahren mit mittlerem Kreislauf (1+1 bis 1+3) 70 - 75% in einer Stufe. Bisweilen konnten auch 80 - 82% in einer Stufe umgesetzt werden. Es hat sich jedoch bei zahlreichen Versuchen ergeben, dass es nicht zweckmässig ist, den Umsatz in der ersten Stufe allzu sehr zu steigern, weil das auf Kosten der Vergasung und der Lebensdauer des Kontaktes geht. Im allgemeinen dürfte auch bei der Nass-Synthese der günstigste CO-Umsatz in der ersten Stufe zwischen 65 und 75% liegen.

Das Endgas der ersten Stufe lässt sich ohne weiteres in einem nachgeschalteten zweiten Ofen ebenfalls zu 70 - 75% aufarbeiten. Bei einem Zweistufen-Versuch (Vers. 27) wurde ein Gesamt-CO-Umsatz von 93 - 94% erzielt.

Die Vergasung ( $\text{CH}_4$ -Bildung) ist durchweg etwas geringer als bei entsprechenden Trocken-Syntheseversuchen. Insbesondere in der ersten Versuchszeit liegt die Vergasung sehr niedrig (1,5 - 2,0%, oft auch unter 1,0%). Bei vorwiegend paraffinbildenden Kontakten, die an sich wenig Methan geben, kann man bei einem Gesamtumsatz von 70 - 90% im Durchschnitt mit 3 - 4% Vergasung rechnen. Mit zunehmender Versuchsdauer steigt auch bei der Nass-Synthese die Vergasung an.

Das Verbrauchsverhältnis  $\text{CO}:\text{H}_2$  liegt bei der Nass-Synthese durchweg mehr nach der  $\text{H}_2$ -verbrauchenden Seite, als bei der Trockensynthese (unter sonst gleichen Versuchsbedingungen). Das Verbrauchsverhältnis liegt in der ersten Stufe meist über 1:1,30 (z.B. 1:1,40 - 1:1,50, Vers. 25 u. 27). Bemerkenswert ist, dass das Verbrauchsverhältnis von der Höhe des Kreislaufs (1,0+1,7 bis 1+7, Vers. 25) wenig beeinflusst wird. Selbst bei geradem Durchgang liegt das Verbrauchsverhältnis mitunter über 1:1,30. Da bei unserer normalen Fahrweise mit Wassergas in der ersten Stufe mehr  $\text{H}_2$  als CO verbraucht wird, und da aber gleichzeitig die Methanbildung sehr gering ist, ist es verständlich, dass die flüssigen Produkte ziemlich stark gesättigter sind, gesättigter jedenfalls als bei entsprechenden Trockensyntheseversuchen, bei denen das Verbrauchsverhältnis meist mehr nach der CO-verbrauchenden Seite liegt.

Infolge dieser Aufarbeitung in der ersten Stufe ist das Endgas

1247  
01182

der ersten Stufe (= Eingangsgas der 2. Stufe) ziemlich CO-reich. In der zweiten Stufe wird dann auch, entsprechend dem dargebotenen Gas, mehr CO als H<sub>2</sub> verbraucht. Das Verbrauchsverhältnis liegt umgekehrt wie in der ersten Stufe, etwa bei CO:H<sub>2</sub> = 1:0,90 (Vers. 27)

Das Gesamtverbrauchsverhältnis der ersten und zweiten Stufe entspricht dem des Wassergases und liegt bei etwa 1:1,24 - 1:1,28. Bei weiteren Versuchen wird darauf zu achten sein, dass nicht nur das Gesamtverbrauchsverhältnis, sondern auch das der ersten und das der zweiten Stufe jeweils dem des Wassergases entspricht, da jede Abweichung sowohl nach der H<sub>2</sub>- als auch nach der CO-verbrauchenden Seite eine Verminderung der Ausbeute bedeutet.

Gasbeaufschlagung und Kontaktmenge je Ofen. Bei einem Kontaktinhalt von 10 l je Ofen (1 Raumteil trockener, gekörnter Kontakt: 5 Raumteile Öl), sowie normaler Gasbeaufschlagung (100-fache Gasmenge je Stunde, Kreislauf 1+3), wurde 73 - 75% CO-Umsatz erreicht. Bei einer Mehrbelastung des Kontaktes um 50% sank der CO-Umsatz auf 62 - 64% ab; bei 100% Überbelastung erfolgte ein weiteres Absinken auf 48 - 52%. Diese Versuche wurden mehrmals wiederholt und zeigten übereinstimmend, dass eine nennenswerte Mehrbelastung des Kontaktes nicht möglich ist.

Dagegen gelang es, den Kontaktinhalt des Ofens wesentlich zu erhöhen. Bei 20 l Kontaktinhalt je Ofen und normaler Gasbeaufschlagung konnten ebenfalls 73 - 75% des eingesetzten CO umgesetzt werden. Auch bei 30 l Kontaktinhalt und entsprechender Beaufschlagung betrug der CO-Umsatz noch 70 - 75% (in einer Stufe). Es erscheint durchaus möglich, dass die Kontaktmenge noch mehr gesteigert werden kann. In nachstehender Tabelle sind obenstehende Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Kontaktmenge	Gasbeaufschlagung	absolute Gasmenge (Eingang)	CO-Umsatz %
10 l	normal	1 m <sup>3</sup>	73 - 75
10 l	50% Mehrbelastg.	1,5 m <sup>3</sup>	62 - 64
10 l	doppelte Belasrg.	2,0 m <sup>3</sup>	48 - 52
20 l	normal	2 m <sup>3</sup>	73 - 75
20 l	50% Mehrbelastg.	3 m <sup>3</sup>	62 - 64
20 l	doppelte Belastung	4 m <sup>3</sup>	48 - 52
30 l	normal	3 m <sup>3</sup>	70 - 75

Ausbeute. Bei einem 2-Stufenversuch wurde bei einem Gesamtumsatz von  $\text{CO} + \text{H}_2 = 90 - 93\%$  eine theoretische Ausbeute von ca. 170 g erreicht. Die praktische Erfassung der gebildeten Produkte war wegen der mit der Gasmengenmessung verbundenen Schwierigkeiten bisher nicht vollständig. Ein diesbezüglicher Versuch soll nach Erstellung der erforderlichen Einrichtungen (Gasbehälter usw.) gefahren werden.

Die Produktzusammensetzung ist wie bei der Trockensynthese in erster Linie von der Art des Kontaktes abhängig, in zweiter Linie von der Versuchsführung (Hohe Temperatur, hoher Kreislauf usw.). Man erhält also mit einem paraffinbildenden Kontakt auch bei der Nass-Synthese Paraffin als Hauptprodukt (bis 60%). Ob im Nass-Synthesefen eine allmähliche Krackung des Hartparaffins zu Gunsten von Dieselöl und Weichparaffin eintritt, muss noch durch weitere Versuche erhärtet werden. Die Produkte sind (wie schon erwähnt) durchweg etwas mehr gesättigt als bei der Trockensynthese.

Lebensdauer. Der längste Nass-Syntheserversuch bisher wurde 7 1/2 Wochen gefahren, ohne dass die Aktivität stark nachgelassen hätte. Die Vergasung war etwas angestiegen (von 2 - 2,5% auf 6 - 8%). Nach den bisherigen Versuchen kann angenommen werden, dass die Lebensdauer bei der Nass-Synthese nicht geringer ist als bei der Trockensynthese.

Nachträgliche Zusätze zum Kontakt. Auf Grund der Tatsache, dass bei der Nass-Synthese in der ersten Stufe mehr  $\text{H}_2$  als  $\text{CO}$  verbraucht wird, wurde der Versuch gemacht (Vers. 27), durch Zugabe eines alkalischen Stoffes das Verbrauchsverhältnis nach der  $\text{CO}$ -verbrauchenden Seite zu verschieben. Zu diesem Zweck wurden dem Ofeninhalt nachträglich 750 g Soda (in Dieselöl fein gemahlen) = 10% des Fe-Anteils zugesetzt. Das Verbrauchsverhältnis, welches vor dem Zusatz bei 1:1,30 lag, wurde tatsächlich nach 1:1,08 bis 1:0,96 verschoben. Der Umsatz und die Vergasung erfuhren dadurch keine Veränderung; aber das Ofenparaffin erlitt nach ein paar Tagen ( $\sim 6$  Tagen) plötzlich eine auffällige Veränderung. Es wurde braun und schliesslich schwarz-braun, gelartig und halbfest. Die genauere analytische Untersuchung dieser Masse steht noch aus.

Bei einem anderen Versuch wurden 5 l Fettsäure ( $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ ) zugegeben. Das Verbrauchsverhältnis stieg unmittelbar nach der Zugabe

von 1:1,15 auf 1:1,81. Nach kurzer Zeit fiel das Verbrauchsverhältnis wieder auf 1:1,30 und im Verlaufe weniger Tage schliesslich auf 1:1,05 ab. Es lag also am Schluss tiefer als vor der Zugabe der Fettsäure. Die Wirkung des Fettsäurezusatzes ist also von nur geringer Dauer. Man muss daher annehmen, dass die Fettsäure rasch verbraucht wird. Eine Filtratprobe aus dem Ofen ergab weder eine VZ noch eine NZ, reaktionsfähige Fettsäure war daher nicht mehr vorhanden. Die Vergasung war nach dem Fettsäurezusatz etwas gestiegen (8-10%), der Umsatz etwas gefallen.

Zum Abschluss ein Gesamtüberblick über den Syntheseverlauf eines 2-Stufenversuches:

	I.Stufe	II.Stufe	I.+II.Stufe
Betriebs-Std.	833	732	
Temp. °C	250	252	
Druck atü	15,0	15,0	
Gasmenge m <sup>3</sup> /h	3,1	1,33	
Kreislauf	1+2	1+3	
Kontraktion %	50,2	35,6	67,3
CO-Umsatz %	64,0	75,0	91,0
CO als CO <sub>2</sub> %	25,0	31,3	27,6
CO als CH <sub>4</sub> %	3,3	6,3	4,3
CO-Verfl.grad %	71,7	62,4	68,1
H <sub>2</sub> -Umsatz %	69,3	73,0	91,6
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz %	69,4	74,0	91,2
Ausbeute g/Nm <sup>3</sup>	126	93,0	170
Siedetage	- 200°C	18,4	50,3
	200 - 320°C	21,9	30,1
	320 - 460°C	26,6	18,3
	> 460°C	32,1	
Wegtime	- 200°C	63,0	78,0
	- 320°C	21,0	5,0
Gasanalyse (Badgas)	CO <sub>2</sub> %	24,7	48,3
	CO %	1,6	1,8
	O <sub>2</sub> %	0,1	0,1
	CH <sub>4</sub> %	27,8	10,8
	H <sub>2</sub> %	30,0	12,6
	OH <sub>4</sub> %	2,1	5,6
	N <sub>2</sub> %	13,7	21,2
Verbr.verh.CO:H <sub>2</sub>	1:1,36	1:1,05	1:1,28