

Handwritten initials

S B 123
357

Bericht über die Erfahrungsaustauschsitzung am 12. Januar 1944
in Essen

Außer der Frage über eine weitere Verminderung des Kobaltgehaltes in den Synthesekontakten standen folgende Punkte zur Debatte:

1. Erfahrungen mit der elektrischen Gasreinigung (Brabag)
2. Neuere Erfahrungen in der Grobreinigung u. a.
Korrosionsfragen (Essener Steinkohle)
3. Derzeitiger Stand der Versuche mit hochporöser Feinreinigermasse (Brabag)
4. Erfahrungen mit der Gasvorreinigung durch Aktivkohle (Essener Steinkohle)
5. Einfluß der Syntheseprodukte insbesondere von Wasserdampf und Kohlensäure auf den Umsatz in der Synthese bzw. auf die Aktivität der Kontakte (Brabag, Krupp)
6. Übertragung der Fahrweise Essener Steinkohle auf den Betrieb anderer Werke (Rheinpreußen und Rauxel)
7. Stellungnahme zur Zwischenbelegung der Kontakte
8. Fragen der Aktivkohleanlage (Wirkungsgrad, Dampfverbrauch, Kohlealter, Kohlewechsel, Kohleregeneration)
9. Monatsmittelwerte: Seit wann wird anstelle des CO-Umsatzes der CO+H₂-Umsatz angegeben?
10. Einsatz und Arbeitsleistung der Entleerungskolonnen für Syntheseöfen und Schwefelreinigung

Die allgemeine Stimmung betreffs Senkung des Co-Gehaltes im Kontakt um insgesamt 10 % war ablehnend. Nur Rauxel und Hoesch traten für eine Senkung ein. Auf unseren Hinweis bezüglich der besseren Beschaffenheit und der höheren Kontaktleistung der 18 von Ruhland bezogenen Kontakte versprach die Ruhrchemie, sich um bessere und gleichmäßigere Guren zu bemühen. Es wurde beschlossen, lediglich die Lieferung für den Monat Februar als Versuchskontakte mit 10 % niedrigerem Kobaltgehalt herzustellen. Rauxel wünschte, 2 Monate lang mit diesen Kontakten beliefert zu werden.

Zu 1 Herr Müller-Lucanus von der Brabag brachte einige interessante Ausführungen über die in Ruhland eingebaute Elektrogasreinigung von der Lurgi-Apparatebaugesellschaft. Die Arbeitsweise entspricht

der der Entstaubungsanlagen auf Braunkohlenbergwerken. Der Staubgehalt im Synthesgas konnte bei einem Durchsatz von $1250 \text{ m}^3/\text{h}$ von $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ auf $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ herabgesetzt werden. Der Druckabfall in der Reinigungszelle betrug bei dieser Leistung ca. 30 mm H_2O -Säule. Verwendet werden als Elektroden legierte Chromnickelstähle mit einem hohen Gehalt an Cr. Die ungestärkte Laufzeit der Synthesegasgebläse wurde nach Einschaltung dieser Filter von ca. 4 Wochen auf durchschnittlich 278 Tage heraufgesetzt (max. Laufzeit 460 Tage). Der Stromverbrauch beläuft sich auf $0,5 \text{ kWh} / 1000 \text{ m}^3 \text{ Gas}$.

Zu 2 Korrosionen in der Grobreinigung

Es wird allgemein bestätigt, daß sich die verschiedenartigsten Anstriche für Hordenträger und alle anderen Eisenteile nicht bewährt haben. Von Herrn Direktor Schwenke wurde die Lebensdauer für Eisenteile in den Grobreinigern mit ca. 7 - 8 Jahre angegeben. Das Aufspritzen einer wasserarmen Betonmischung soll angeblich einen brauchbaren Schutz gegen Korrosionen bilden. Längere Erfahrungen über diese Methode lagen jedoch noch nicht vor. Der Anstrich der Eisenteile mit Kalkmilch hat sich nicht bewährt.

Wie aus dem Vortrag von Herrn Dr. Löbmann hervorging, entspricht die Fahrweise der Grobreinigung bei den Chemischen Werken Essener Steinkohle ganz der unsrigen. Augenblicklich macht man dort Versuche, der Grobreinigermasse verwitterte, ausgebrauchte Feinreinigermasse beizumischen.

Die gleichen Versuche waren einmal bei uns begonnen worden, mußten aber wegen Mangel an Stapelraum abgebrochen werden. Außerdem wurde seinerzeit von unserem Laboratorium festgestellt, daß ausgebrauchte Feinreinigermasse in der Grobreinigung nicht wieder verwendet werden könne, da das Eisen der Masse in Oxydform und nicht in Hydratform vorläge und daß sich das Eisenoxyd nicht mehr in die Hydratform umsetzen lasse.

Zu 3 Punkt 3 wurde nicht erörtert.

Zu 4 Die Gasvorreinigung durch Aktivkohle hat sich bei Essener Steinkohle nur insoweit bewährt, als dadurch Feinreinigermasse eingespart wird. Ausbeutesteigerungen bzw. Kontaktaltererhöhungen sol-

sollen sich dadurch nicht ergeben haben. Lützgendorf hingegen behauptet, wenigstens vorerst in der ersten Stufe wesentliche Ausbeute- bzw. Umsatzsteigerungen erreicht zu haben. (A.-K.-Reinigung gekoppelt mit der ersten Stufe der Aktivkohle-Anlage für Benzingerewinnung) Hohe Schwefelgehalte jedoch im Synthesegas der 2. Stufe infolge Desorption des Schwefels in der Beladepériode. Nach Entfernung der Kondensate wurde auch hier einwandfreies Arbeiten der Feinreinigung beobachtet.

Zu 5 Versuche von Herrn Dr. Fischer, Krupp

Es wurde O_2 -freier Wasserdampf über Kontakt geleitet und festgestellt, daß der Kontakt in kurzer Zeit oxydiert war. Dann wurde O_2 -freie Kohlensäure über Kontakt geleitet. Es zeigten sich auch Kontaktschädigungen, allerdings in geringerem Ausmaß. Ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf zeigte wieder stärkere Schädigungen. Die Versuche wurden so geleitet, daß die Strömungsgeschwindigkeiten am Kontakt bei allen Versuchen die gleichen waren. Die Kontakte sprangen nicht mehr unter $200^\circ C$ an und brachten nur noch geringe Kontraktionen. Daraus wurde geschlossen, daß hohe Wasserdampf- bzw. Kohlensäuregehalte im Synthesegas Kontaktschädigungen hervorrufen.

Die Versuche der Brabag gingen dahin, daß die theoretisch festliegenden Gleichgewichtsbedingungen (aus der einschlägigen Literatur) im System Co, Co-Oxyd und Wasserdampf bei $187^\circ C$ und bei $200^\circ C$ mit eigenen Untersuchungsergebnissen über das System Co-Kontakt-Wasserdampf bei gleichen Temperaturen verglichen wurden. Es ergab sich daraus, daß der Wassergehalt des Synthesegases schon sehr erheblich sein muß, wenn wesentliche Kontaktschädigungen eintreten sollen. Das Gleiche gilt auch für die Kohlensäure. Ruhland ist nun auf Grund dieser Erwägungen und ihrer Versuche zu der Ansicht gekommen, daß wesentliche Kontaktschädigungen in der Praxis nur durch Sprüh auftreten können, der den Kontakt korrodieren soll. Einwand meinerseits, daß sich die Korrosion aber dann immer nur auf die obersten Ofenzonen erstrecken können. Ich glaube, daß man bei den Kruppschen Versuchen nicht in Erwägung gezogen hat, daß, wenn auch die Verweilzeit am Kontakt konstant gehalten wird, man durch größere Wasserdampfmzusätze den Gehalt des Synthesegases an $CO+H_2$

wesentlich herabgesetzt. Bekanntlich kommt man aber mit der Aufarbeitung des Gases, wenn man von unnormalen Temperatursteigerungen absieht, nur schwerlich unter einen Gehalt von 18 - 20 % CO+H₂ im Restgas herunter, auch wenn die Nutzgasmenge im Synthesegas stark zurückgeht, das heißt mit anderen Worten, daß der CO-Umsatz fällt. Daraus ließe sich auch erklären, daß Rauxel die Beeinträchtigung der Synthese durch Wasserdampf nicht mehr auf eine direkte Kontaktschädigung zurückführt, sondern vielmehr von einer Kontaktlähmung spricht, die wieder verschwinden soll, wenn der Wasserdampf nicht mehr vorhanden ist. Meiner Meinung nach ist Ruhland der Lösung des Problems am nächsten gekommen. Damit wäre allerdings die Erklärung für die offenbare Schädigung der Kontakte bei längerer Laufzeit auf der 2. Stufe wieder in weite Ferne gerückt, zumal die Wassergehalte unseres Synthesegases 2. Stufe verhältnismäßig niedrig sind. Außerdem müßten dann Wasserdampfschädigungen vor allen Dingen bei den Chemischen Werken auftreten, da deren Trockenadsorber an letzter Stelle im A.K.-Gasstrom der ersten Stufe liegen und die Synthesegastemperaturen 2. Stufe, soweit ich mich erinnern kann, zwischen 40 und 50 °C schwanken. Alle diese Tatsachen, Widersprüche und Meinungsverschiedenheiten deuten darauf hin, daß man den Hauptschuldigen für Kontaktschädigungen in den Öfen der 2. Stufe in ganz falscher Richtung sucht. Ich habe aus diesem Grunde einmal auf unsere Ausdämpfversuche hingewiesen. Die Kontakte wurden damals mit reinem Wasserdampf beschickt. Die Arbeiten von Herrn Dr. Fischer und Herrn Dr. Weingärtner haben aber eindeutig ergeben, daß reiner Wasserdampf unbedingt oxydierend auf den Kontakt wirkt. Eine Wiederbelebung des Kontaktes könnte man also damit nicht erklären, vielmehr müßte eine vollkommene Inaktivierung eintreten. Da aber nicht nur keine Kontaktschädigung sondern eine wesentliche Aktivierung des Kontaktes nach dem Ausdämpfen eintritt, muß sich dabei sicherlich noch etwas ereignen, was den Kontakt von einem Gift befreit, dessen Vorhandensein wahrscheinlich die Hauptursache für die Kontaktschädigung der 2. Stufe darstellt. Aufschluß über die Art des Giftes gibt die Zusammensetzung des aus dem Ofen austretenden Dampf-Gas-Gemisches. Man findet darin vor allen Dingen Kohlensäure, zu Beginn des Ausdämpfens mehr, später weniger, ferner noch Wasserstoff und Methan. Ich nehme an, daß sich bei einem Überangebot von CO im Synthesegas 2. Stufe (niedriges Verhältnis) stabile Kobaltcarbide in größerer Menge am Kontakt bilden und ihn

inaktivieren, vielleicht auch nur verstopfen. Bei der Behandlung mit Wasserdampf wird zunächst der Kohlenstoff der Carbide zu Kohlensäure oxydiert werden, wobei zwangsläufig Wasserstoff frei werden muß, der entweder reduzierend auf bereits vorhandenes Co-Oxyd wirken könnte oder mit Carbidkohlenstoff Methan bilden könnte oder auch als freier Wasserstoff abgehen kann. Ist der Kohlenstoff dann restlos oxydiert, so findet man in dem austretenden Dampf fast nur noch Wasserstoff, was auf eine nunmehrige Oxydation des Kobalts schließen ließe, die Versuche von Herrn Dr. Fischer und Herrn Dr. Weingärtner damit aber bestätigen würde. Bei entsprechender Führung der Wasserdampfbehandlung läßt es sich erreichen, daß man den Kontakt mehr entgiftet als oxydiert, sodaß sich als Resultierende eine Wiederbelebung ergibt, die allerdings wegen der Oxydation eines Teils des Kobalts nur verhältnismäßig kurz befristet ist. (Ähnliche Vorgänge spielen sich bekanntlich bei der Bildung von Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser ab.)

Zu 6 Was die Übertragung der Fahrweise der Chemischen Werke Essener Steinkohle auf unseren Betrieb betrifft, so wurde von Herrn Dr. Grimme ausgeführt, daß ein direkter Vergleich zwischen beiden Betrieben nicht möglich ist, da die entsprechenden betrieblichen Voraussetzungen und Möglichkeiten in beiden Betrieben nicht die gleichen sind. Die bei Essener Steinkohle vorhandene Konstanz sowohl hinsichtlich der Menge als auch der Zusammensetzung des Gases (Verhältnis und Nutzgas) wird bei uns bei weitem nicht erreicht. Ferner fehlt uns der Zusatz von Wasserstoff im Synthesegas der 2. Stufe und die Kontaktwiederbelebung durch Hydrierung. Drittens liegt unsere Ofenbelastung höher als bei den Chemischen Werken Essener Steinkohle.

Rauxel äußerte sich dahin, daß sie die Fahrweise von Essener Steinkohle nicht für unrichtig halten, jedoch ihre Ausbeutesteigerung vor allen Dingen auf die in letzter Zeit erreichte Konstanz in ihrer Gasanlieferung schieben (halten hohes Verhältnis in der ersten und zweiten Stufe für erforderlich). Was die Ofenbelastung betrifft, ist Rauxel anderer Meinung als Essener Steinkohle. Man beabsichtigt sogar später die Ausbeute noch mehr zu steigern durch höhere Ofenbelastungen.

Zu 7 Ruhland extrahiert die Öfen zweimal und schließt an die folgenden Extraktionen je eine Hydrierung an. Ebenso verfährt Essener Steinkohle nach der 4., desgleichen Krupp nach der 3. Extraktion.

Zu 8 Die Leistung der Aktivkohle (vorwiegend Supersorbon-Kohle) wird von einigen Werken mit durchschnittlich 2,5 - 2,7 t Benzin pro kg Kohle angegeben. (Rheinpreußen 4,165 t/kg) Der Dampfverbrauch lag allgemein bei ca. 2,5 t/t Bi. (bei uns im Durchschnitt 3,4 t/t). Der Gasoldurchschlag wird bei den meisten Werken anscheinend nicht all zu genau erfaßt, zumal die Bestimmungsmethoden für durchgeschlagenes Gasol nicht überall die gleichen sind.

Rauxel hat seine gesamte Aktivkohle zweimal mit überhitztem Dampf (400 - 500 °C) regeneriert, und glaubt, sie jetzt ausfüllen zu müssen. Staubanfall nach der ersten Siebung bei Ruhland und bei uns ca. 25 - 30 %. Essener Steinkohle hält es für wesentlich, daß die Spüldampftemperatur nicht unter 150 °C kommt.

Zu 9 Der CO + H₂-Umsatz wird von uns seit September 1943 angegeben.

Zu 10 Punkt 10 wurde vertagt.

