

N i e d e r s c h r i f t

über die Erfahrungsaustauschsitzung in Holten
am 7. Januar 1938.

Anwesend die Herren:

- Hochschwender
- Jung
- Klein
- Müller-Lucanus
- Pistor
- Steinbrecher
- Weingärtner

Schwarzheide

- Buse
- Grimme
- Kölbel

Rheinpreussen

- Braune
- Heckmann
- Schmalfeldt

Rauxel

- Comblés
- Raffloer
- Süssespeck

Krupp-Benzin

- Werres
- Löpmann
- Schwenke

Hoesch-Benzin
Chemische Werke
Essener Steinkohle

- Drees
- Dieter

Schaffgotsch-Benzin

- Krüger
- Seyffert

Wintershall

- Alberts
- Feißt
- Gehrke
- Hagemann
- Heckel
- Laube
- Martin
- Meier
- Neweling
- Roelen
- Schuff
- Velde

Ruhrchemie/Ruhrbenzin

Martin schlägt vor, zuerst über Kontaktaktivität und Lebensdauer zu sprechen. Von hauptsächlichem Einfluss auf Aktivität und Lebensdauer sind:

1. die chemische Zusammensetzung des Kontaktes,
2. die Gasverteilung im Ofen,
3. die Reinheit der Synthesegase.

1.) Chemische Zusammensetzung:

Allgemein wird festgestellt, dass die in letzter Zeit hergestellten Kontakte eine sehr gute Anfangsaktivität besitzen, dass aber die Lebensdauer noch viel zu wünschen übrig lässt. Da MgO-haltige Kontakte in Laborversuchen eine grössere Lebensdauer bei mindestens gleich guter Aktivität zeigten, wird diese Kontaktart im Grossbetrieb erprobt. Je eine Ofenfüllung ist in Schwarzheide und Holten schon in Betrieb. Eine weitere Füllung ist nach Schwarzheide unterwegs, während zwei MgO-haltige Ofenfüllungen in nächster Zeit nach Rauxel geliefert werden sollen. Über die beiden schon in Betrieb befindlichen Kontakte kann noch nichts gesagt werden, weil ihre Laufzeit noch zu kurz ist.

Warum bei den MgO-Kontakten die Lebensdauer grösser ist, kann eindeutig nicht erklärt werden. Festgestellt wurde nur, dass ein solcher Kontakt rd. die halbe Paraffinbeladung im Vergleich zu einem ThO₂-Kontakt aufnimmt. Ferner ist aufgrund der geringeren Dichte eine feinere Metallverteilung anzunehmen, doch muss das Porenvolumen noch näher untersucht und mit dem des normalen Kontaktes verglichen werden.

Die Anfrage, ob die Katorfabrik Lützkendorf ohne weiteres auch MgO-Kontakte herstellen kann, wird bejaht, doch ist mit einer etwas geringeren Leistung zu rechnen, da die Auswaschung und die Reduktion längere Zeit benötigen.

Eine Beeinflussung der Aktivität des MgO-Kontaktes durch die CO₂-Beladung nach der Reduktion wurde bisher nicht festgestellt, wohl trat während der CO₂-Beladung eine Temperatursteigerung von rd.: 15° ein. Eine nähere Untersuchung

dieser Erscheinung und ihrer evtl. Auswirkung ist im Gange.

Die Wärmeleitfähigkeit des MgO-Kontaktes ist nicht wesentlich verschieden von der des reinen ThO₂-Kontaktes, wie überhaupt nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatormassen bei der feinen Aufteilung feststellbar sind. Ölgetränkte Kontakte sollen zu diesem Wärmeleitfähigkeitsvergleich ebenfalls herangezogen werden.

Vonseiten der Ruhrchemie wird festgestellt, dass eine sonstige Änderung der chemischen Zusammensetzung in nächster Zeit nicht beabsichtigt ist.

2.) Gasverteilung im Ofen:

Die bisher zur Synthese verwendeten Kontakte wiesen ein unregelmässiges Korn in den Siebgrenzen 1-3 mm auf, das für eine gute gleichmässige Füllung des Ofens und damit für eine gute Gasverteilung nicht als ideal angesprochen werden kann. Es soll versucht werden, die Kontaktmasse in Kugelform mit rd. 2 mm Durchmesser zu bringen. Dabei darf aber die Aktivität nicht leiden, d.h. die Struktur der Masse, wie sie von der Füllung her vorliegt, muss möglichst weitgehend erhalten bleiben. Viele Versuche hatten bisher gezeigt, dass jede Strukturänderung - durch Pressen, Trommeln u.ä. - von mehr oder weniger grossem Einfluss auf die Kontaktaktivität ist. Für den Staubanteil, der während der Fabrikation auftritt, ist klar erkannt, dass er nur denn aktivitätsschädigend wirkt, wenn er unzweckmässig behandelt ist.

Rheinpreussen weist darauf hin, dass augenblicklich 1-2 mm-Korn sich nicht besser verhält als 2-3 mm-Korn. Braune macht auf den verschmierenden Einfluss aufmerksam, den paraffin-beladener Kontaktstaub weit mehr zeigt als körniger Kontakt. Die Erweichungstemperaturen liegen bei Staub viel tiefer. Es ist dringend erforderlich eine Verfestigung des Kornes in absehbarer Zeit zu erreichen. Als mögliche Wege werden Pressung, Erniedrigung des Kieselgurgehaltes und Zusätze von Verfestigungsmitteln besprochen.

In Laborversuchen hat Kölbel bei Co-ThO₂-Kontakten mit nur 100 % Kieselgurzusatz ein hartes Korn erhalten,

das trotz hoher Cobaltdichte bei einer dem Co-baltgewicht entsprechenden Gasbelastung die gleiche Ausbeute gibt wie ein normaler Kontakt mit 200 % Kieselgurzusatz. Roelen fragt an, ob eine erhöhte Paraffinfeuchtigkeit bei Katalysatoren mit geringem Kieselgurzusatz festgestellt wurde. Kölbel hat keine Unterschiede in der Haftfestigkeit und Paraffinfeuchtigkeit bei 100 und 200 % Kieselgurzusatz festgestellt, solange der Kontakt als Korn vorlag. Staub ist immer klebrig.

Diese Ergebnisse stehen z.T. in Widerspruch mit denen des Forschungslabors der Ruhrbenzin. Zur Aufklärung soll Kölbel frühzeitig vor der nächsten Sitzung einen eingehenden schriftlichen Bericht den Lizenznehmern vorlegen.

Die Kontaktfabrik soll durch Pressung des Kontaktes unter Beibehalten des augenblicklichen Co-Kg-Verhältnisses eine Erhöhung der Cobaltdichte erreichen. Da Schwarzheide und Rauxel gleichzeitig eine Erhöhung der Cobaltdichte durch Erniedrigung des Kieselgurgehaltes im Grossbetrieb erproben wollen, sollen bei zwei Werken mit verschiedener Gasreinheit (Schwarzheide und Rheinpreussen) folgende Kontaktarten untersucht werden:

$$1. \text{ Co : ThO}_2 \text{ : Kg} = 100 : 15 : 200$$

Cobaltdichte durch Pressung auf 1,5 erhöht;

$$2. \text{ Co : ThO}_2 = 100 : 15$$

hierbei wird der Kieselgurzusatz soweit ermäßigt, dass ebenfalls eine Cobaltdichte von 1,5 erreicht wird.

Als weitere Versuche zur Gasverteilung im Ofen sind bei Ruhrbenzin und Rauxel je eine Ofenfüllung mit Fadenkorn in Betrieb. Diese beiden Öfen unterscheiden sich wie folgt:

Die Ruhrbenzin-Füllung ist Co-ThO₂-Kg-Kontakt, der in der Katorfabrik in der Trogreduktion reduziert wurde, die Rauxel - Füllung ist ein Co-ThO₂-MgO-Kg-Kontakt, der in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage reduziert ist.

Über die Aktivität dieser beiden Kontakte kann aufgrund ihrer

ihrer kurzen Laufzeit noch nichts ausgesagt werden.

Schmalfeld wünscht, dass Versuche über die Herstellung von Fadenkorn fortgesetzt werden, da er im Fadenkorn eine gute Lösung des Verformungsproblems sieht und diese Kontaktart, wenn möglich, in Lützkendorf herstellen möchte.

Martin erinnert abschliessend nochmals daran, dass die Kugelform die idealste Form ist und dass diese Form zu erreichen die Hauptaufgabe der Katorfabrik sein muss. Obwohl die Ausbildung einer Grossapparatur zur Herstellung von Fadenkorn viel Zeit und Kosten erfordert, soll auch in dieser Richtung weitergearbeitet werden.

3.) Die Frage der Gasreinheit wird zurückgestellt und anschliessend die Frage der Ofenentleerung besprochen, da diese Frage mit den bisher besprochenen in engstem Zusammenhange steht.

Zur Ofenentleerung berichten die einzelnen Werke wie folgt:
Rauxel: Kohlensäure- und ölgetränkte Kontakte zeigen keine nennenswerten Unterschiede bei der Entleerung. Ist der Staubgehalt gross, so wird immer mit einer Verschmierung im Ofen zu rechnen sein. Die Entleerung wird hier nach rd. zweitägiger Kreislaufhydrierung mit 1-2% Kohlenoxyd enthaltendem Wasserstoff durchgeführt. Der Kohlenoxydzusatz dient zur Erhöhung der Ofentemperatur während der Hydrierung, da es sich als vorteilhaft erwiesen hat, die Hydrierungen bei möglichst hoher Temperatur durchzuführen und ein Aufheizen der Öfen mit Dampf über 18 atü hier nicht möglich ist. Das Verhalten verschiedener Ofenfüllungen wurde nach kurzen Zeitabständen untersucht und dabei festgestellt, dass sich sehr oft im unteren Teil des Ofens eine klebrige Schicht bildet, die das Herausfallen des Kornes behindert. Bei mehreren Öfen wurde auch im obersten Teil eine 20-30 cm dicke Kontaktkruste festgestellt, ohne dass ihre Entstehung erklärt werden konnte. Nach der oben beschriebenen Wasserstoff-Vorbehandlung liessen sich in Rauxel bisher alle Öfen in spätestens einem Tage entleeren.

Schwarzheide: Hier traten beim Entleeren grössere Schwierigkeiten auf. Da ein kohlenensäuregetränkter Kontakt, der im Ofen nur über kurze Zeit auf maximal 150° aufgeheizt wurde und dann entleert werden musste, ebenfalls sehr schlecht aus dem Ofen zu entfernen war, wird von diesem Werk für die Schwierigkeiten bei der Entleerung weniger die Einwirkung der Umsetzung oder der Umsetzungsprodukte auf den Katalysator als allgemein die Verfassung des Kontaktkornes verantwortlich gemacht.

Rheinpreussen: Hier traten ebenfalls einige Schwierigkeiten sowohl bei öl- als auch bei kohlenensäuregetränkten Kontakten auf, die auch durch Verstärkung der Schlusshydrierung bei 20 atü nicht beseitigt werden konnten. Auch hier musste eine mechanische Reinigung des Ofens vorgenommen werden. Rheinpreussen glaubt ebenfalls, dass diese Schwierigkeiten auf die mangelnde Festigkeit des Kornes zurückzuführen sind.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei der Ruhrbenzin. Hier hat die mehrmalige Extraktion der Öfen mit hochsiedendem Syntheseprodukt und nachfolgender kurzer Behandlung mit Synthesegas die früher bestandenen grossen Schwierigkeiten behoben, sodass auf diese Weise ein hoher Prozentsatz der Öfen sich gut entleeren liess, jedoch mit grossen Kosten verbunden und bei einem zu hohen Zeitaufwand.

Martin weist auf die Vorteile der Kohlenensäure-Tränkung hin, die - vielleicht mit geringen Änderungen - für den Grossbetrieb den billigsten und besten Kontaktschutz darstellt.

Aus den oben angeführten Beobachtungen der einzelnen Lizenznehmer geht hervor, dass hauptsächlich der Staubgehalt und die geringe Kornfestigkeit der Kontakte die Entleerungsschwierigkeiten gebracht haben. Da ein Zurückkehren zur Öltränkung aus technischen Gründen nicht möglich ist, schlägt Hochschwender vor, eine Staubsichtung des Kontaktes beim Einfüllen in den Ofen vorzunehmen, nachdem vonseiten der Katorfabrik alles getan ist, um die Abriebfestigkeit des Kornes zu erhöhen. Diese Sichtung wäre am besten im Kohlenensäurestrom durchzuführen. Da der hierbei anfallende Kon-

taktstaub nur wieder nach Auflösen der Metalle in den Kontaktkreislauf zurückgegeben werden kann, wurden von verschiedenen Seiten Bedenken gegen diese Art der Staubentfernung gemacht.

Über den Staubgehalt der augenblicklichen Produktion (Anteil unter 1 mm) macht Gehrke folgende Angaben:

Grünkorn bei der Reduktion hat 3 - 4 % Staub,
reduziertes Korn nach dem Kippen der Reduktionströge hat 6 - 7 % Staub.

die im grossen Transportkübel zusammengeschüttete versandfertige Masse hat 10-11 % Staub.

Beim Füllen eines Ofens in Holten zeigte diese Ofenfüllung 11,5 % Staub. Diese gleichen Untersuchungen sollen auch beim Versand über weitere Strecken (Schwarzheide) durchgeführt werden.

Rheinpreussen hat die Abriebfestigkeit von Kübel- und Trogreduktionen untersucht und dabei für erstere 15 % und für die Trogreduktion 23 % festgestellt. Die Abhängigkeit vom Kieselgurgehalt konnte hierbei ebenfalls gezeigt werden.

Alberts empfiehlt, eine Kohlensäuresichtung bei den einzelnen Werken dann vorzunehmen, wenn die Reduktion ebenfalls dort vorgenommen wird und diese Kohlensäuresichtung mit der Tränkung gleichzeitig durchgeführt werden kann.

Über die Fall- und Abriebfestigkeit sowohl der normalen als auch der MgO-haltigen Kontakte sollen erneut Versuchsdaten beigebracht werden, bevor eine Trommelung des Kontaktes im Grossbetrieb versucht wird. Schmalfeldt möchte durch diese Massnahme keine Leistungsminderung der Kontaktfabrik eintreten sehen. Nach seiner Meinung ist die Sichtung am Ofen nur dann wirtschaftlich tragbar, wenn hierdurch der Mehraufwand an Kontaktkosten durch die Erhöhung der Lebensdauer ausgeglichen wird. Die Herstellung von Fadenkorn ist schon vom wirtschaftlichen Standpunkt ebenfalls zu erstreben.

Alberts weist erneuf auf den Vorteil eines klassierten Kornes hin. Die Katorfabrik konnte aber mit der Lieferung eines klassierten Kornes noch nicht beginnen, da grössere Schwierigkeiten bei der Klassierung auftraten. Wäh-

rend die 2-3 mm-Fraktion mit einer Reinheit von 98% erhalten wird, weist die 1-2 mm-Fraktion nur 78 % Reinheit auf. Alberts wünscht, dass auch diese Fraktionen geliefert werden, da sie immer besser sind als das Gesamtkorn.

Martin möchte zusammenfassend folgende allgemeine Arbeitsrichtungen festlegen:

- 1.) Vonseiten der Kontaktfabrik wird alles getan, um eine grosse Abriebfestigkeit und einen möglichst geringen Staubgehalt des Kontaktes zu erreichen. Der Staubgehalt ist dauernd zu überwachen.
- 2.) An der Entwicklung der Apparatur zur Herstellung von Fadenkontakt soll weitergearbeitet werden.
- 3.) Die Kontaktfabrik stellt 1-2 Ofenfüllungen mit ermäßigtem Kieselgurgehalt her und untersucht deren Abriebfestigkeit und deren Staubgehalt nach der Reduktion.

Ferner wird darauf hingewiesen, dass die von der Ruhrchemie allen Lizenznehmern zugestellten Fragebogen über die Entleerung der verschiedenen Kontakte laufend ausgefüllt werden sollen. Eine von Drees angeregte Diskussion über die Erfahrungen bei der Entleerung der Drucköfen wird auf einen kleinen Kreis nach der Erfahrungsaustauschsitzung verschoben.

3.) Gasreinheit:

Zu dieser Frage liegen zwei Referate der Brabag vor, die verlesen wurden und als Anlage I und II diesem Bericht beigegeben sind. Das erste Referat behandelt den Einfluss des Synthesegases und seiner Verunreinigungen auf die Leistung und Lebensdauer des Kontaktes nach Laborversuchen, das zweite Referat den gleichen Einfluss nach Betriebsergebnissen. Die in beiden Referaten vorgebrachten Befunde werden, soweit sie den Einfluss des Schwefels und der Harzbildner betreffen, nicht diskutiert, da zu diesen Fragen die einzelnen Werke durch die Verschiedenheit der Synthesegas-Verunreinigungen kaum Stellung nehmen können. Die Feststellung, dass die Harzbildner die Wirksamkeit der Feinreiniger-masse beeinflussen, wurde in Schwarzheide gemacht. Hier konnte durch Herausnahme der Harzbildner die Wirksamkeit

- 9 -

der Feinreinigung um rd. 70 % erhöht werden. Im gleichen Zusammenhange hatte Braune in der Erfahrungsaustauschsitzung vom 5.12.37 darauf hingewiesen, dass schwefelarmes Gas am Feinreiniger-Kontakt paraffin- oder harzartige Stoffe bilden kann, die dann weiterhin eine schlechtere Wirksamkeit der Feinreinigermasse bedingen. Braune wies darauf hin, dass die Schwierigkeiten der Feinreinigung in Schwarzheide vielleicht auf diese Erscheinung zurückzuführen sind.

Der in den Referaten gezeigte Einfluss des Inertegehaltes des Synthesegases auf die Aktivität und Lebensdauer des Kontaktes wird diskutiert. Erneute Untersuchungen sollen hierüber weitere Klarheit bringen.

Der Einfluss von Wasserdampf ist sowohl im Betrieb als auch im Labor weitgehend untersucht. Durch den während der Umsetzung auftretenden Wasserdampf sind bisher keine Kontaktschädigungen beobachtet worden. Roelen weist darauf hin, dass beim Überleiten von Wasserdampf über frischreduzierten Kontakt bei der üblichen Synthesetemperatur Oxydation eintritt. Ferner wurde von ihm festgestellt, dass der Reduktionswert eines ausgebrauchten Kontaktes geringer ist als der des frischreduzierten Kontaktes, dass also auch während der Synthese eine langsame Oxydation möglich ist. Eine genaue Untersuchung der Einwirkungsgrenzen sowohl für Kohlensäure als auch für Wasserdampf und den höchstzulässigen Sauerstoffgehalt soll durchgeführt werden.

Kontaktverteilung:

Als Prinzip für die Kontaktverteilung soll weiterhin die Gaskapazität der einzelnen Werke gelten. Einen Monat vor der Erhöhung der Gaskapazität kann Kontakt für die neu hinzukommenden Öfen beansprucht werden. Die Gaskapazitäten für die einzelnen Werke werden wie folgt festgelegt:

	<u>Januar</u>	<u>Februar</u>
Schwarzheide	90000	115000
Rheinpreussen	36000	36000
Rauxel	30000	30000
Ruhrbenzin	44000	44000

Im Monat Dezember 37 wurden programmgemäss 65 Ofenfüllungen geliefert. Im Monat Januar 38 werden rd. 30 Ofenfüllungen zum Versand gelangen. Folgender Verteilungsvorschlag wird angenommen:

Es erhalten:	Schwarzheide	36	Füllungen
	Rheinpreussen	15	"
	Rauxel	15	"
	Ruhrbenzin	15	"

Von Schwarzheide und Rauxel wird darauf hingewiesen, dass bei den in letzter Zeit gelieferten Kontakten bei gleicher Kontraktion die Verflüssigung niedriger liegt als früher festgestellt. Über diese Frage soll auf der nächsten Erfahrungsaustauschsitzung eingehend gesprochen werden. Ob diese Veränderung durch die Reduktion bedingt ist, kann nicht gesagt werden. Der normale Co-ThO₂-Kg-Kontakt wird augenblicklich bei 370-380°C 45 Minuten lang reduziert. Eine Erniedrigung der Reduktionstemperatur bedingt eine Erhöhung der Reduktionsdauer. Z.B. wird bei 340° eine Reduktionszeit von 1-1/2 Stunden benötigt, um den gleichen Reduktionswert zu erreichen. Über den Einfluss der Reduktionstemperatur und -dauer sollen Versuche gemacht werden, wenn die kontinuierliche Reduktionsanlage läuft.

Die für die heutige Sitzung vorgesehene Diskussion über Wasserstoff-Zwischenbelebungen wird bis zur nächsten Sitzung verschoben. Hierzu sollen von den einzelnen Lizenznehmern frühzeitig Berichte eingereicht werden.

Alberts weist darauf hin, dass die Gebühren des Dampfkessel-Überwachungsvereins für die einzelnen Kontaktöfen eine grundlegende Änderung erfahren müssen. Verhandlungen hierüber sind im Gange. Die von den einzelnen Werken zu entrichtenden Beträge sollen nur als vorläufige Zahlungen angesehen werden.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung findet am Freitag, den 4. Februar 1938 in Schwarzheide statt.

gez. FeiBt

Aktenvermerk Nr. 676 vom 5.1.38. von Prof. Dr. Steinbrecher
 " " " 677 " 4.1.38. " Dr. Weingärtner