

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

über die Erfahrungsaustauschsitzung im Rheingarten Homberg  
am 6. Dezember 1937 9 Uhr.

Anwesend die Herren:

Buse	
Dannefelser	
Grimme	Rheinpreussen
Kölbel	
Strüwe	
Jung	
Klein	
Müller-Lucanus	Ruhland
Steinbrecher	
Wagner	
Braune	Rauxel
Drees	Schaffgotsch-Benzin
Comblès	
Ritter	Krupp
Süssespeck	
Beckhaus	
Ohme	Hoesch-Benzin
Löpman	
Schwenke	Chemische Werke Essener Steinkohle
Alberts	
Feisst	
Gehrke	
Heckel	
Laube	Ruhrchemie / Ruhrbenzin
Neweling	
Roelen	
Schuff	

I. Grobreinigung.

Bei Rheinpreussen wurde eine Kreislaufregeneration mit erhöhter Gasmenge durchgeführt. Bei 15-20000 m<sup>3</sup> Umwälzgas/Std. überschritt die Gastemperatur trotz rascher Steigerung des Sauerstoffgehaltes 33°C nicht, doch war im Umlaufgas SO<sub>2</sub> nachweisbar, sodass trotz der erhöhten Gasmenge lokale Temperaturerhöhungen auftreten müssen. Die Regeneration wurde daraufhin unterbrochen. Bei der zweiten ebenfalls mit erhöhter Gasmenge durchgeführten Regeneration wurde dann der Sauerstoffgehalt nur langsam gesteigert. Hierdurch wurde die Regenerationszeit wieder beträchtlich

erhöht. Ein abschliessendes Urteil über die Wirksamkeit dieser Regeneration im besonderen als auch über die Auswirkung des grossen Gasumlaufes kann noch nicht gegeben werden.

Ruhrbenzin berichtet über die letzte Kreislaufregeneration des Kastens II. Auch hier wurde  $\text{SO}_2$  nachgewiesen, obwohl die Gas-temperatur nicht allzu hoch anstieg und der Sauerstoffverbrauch selbst bei Steigerung auf mehrere Prozent normal blieb. Bei der Wiederinbetriebnahme dieses Kastens gab dieser erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff und  $\text{SO}_2$  ab. Der  $\text{SO}_2$ -Gehalt stieg bis auf 50 g Schwefel/100 m<sup>3</sup> vor der Feinreinigung an, sodass auch in der Feinreinigung durch Überlastung Störungen auftraten.

Grimme berichtet über die Bestimmung des  $\text{SO}_2$  neben Sulfid. In Jodlösung mit Thiosulfat nachgeschaltet wird  $\text{SO}_2$  und Schwefelwasserstoff oxydiert. Der Jodverbrauch gibt die Gesamtschwefelmenge an, während die Rücktitration der aus  $\text{SO}_2$  gebildeten Schwefelsäure die Menge  $\text{SO}_2$  ergibt. Durch Differenzierung wird so der Schwefelwasserstoffwert erhalten, der nebenbei mit Cadmiumacetat kontrolliert werden kann. Keine brauchbaren Resultate hat diese Methode bei der Ruhrbenzin ergeben. Hier wird der  $\text{SO}_2$ -Gehalt aus dem mit Jod bestimmten Gesamtschwefel durch Abzug des mit Cadmiumacetat bestimmten Schwefelwasserstoffes ermittelt.

Es wird darauf hingewiesen, dass sowohl die Sauerstoffbestimmungen in der Grobreinigung als auch in der Feinreinigung durch einen  $\text{SO}_2$ -Gehalt des Gases gestört werden.

## II. Feinreinigung.

Ruhland hat mit einem mit Pottaschemasse gefüllten Feinreiniger in den ersten 6 Betriebswochen einen besseren Reinigungseffekt als mit normaler Masse erzielt, während in der späteren Betriebszeit kein wesentlicher Unterschied sich mehr bemerkbar machte. Bei der Inbetriebnahme von Ruhland II ergaben sich in der Feinreinigung grössere Schwierigkeiten. Nach 10 bis 12 Betriebstagen trat bei 2 Aggregaten ein Schwefeldurchschlag bis zu 1 g/100 m<sup>3</sup> auf. Bei einem Aggregat kann das Durchschlagen einer Abdichtungstasse für das Versagen verantwortlich gemacht werden. Die Belastung beider Aggregate war mit 15-20000 m<sup>3</sup>/Std. normal. Die Möglichkeit, dass die hier zur Anwendung gelangte Masse durch

- 3 -

lange Lagerung an Aktivität verloren habe, wird vonseiten der Ruhrchemie dann zurückgewiesen, wenn die Lagerung eine trockene war. Ritter hält dagegen durch Ferritbildung eine Schädigung bei langem Lagern für möglich. Die Qualität dieser Masse bei der Ablieferung an Ruhland muss deshalb eine genügende gewesen sein, weil aus dem gleichen Herstellungsgange sowohl Rheinpreussen als auch Rauxel Feinreinigermasse erhalten haben, deren Wirksamkeit keinen Grund zur Beanstandung ergab.

Eine Behebung dieser Schwierigkeiten in Ruhland glaubt man durch folgende Fahrweise zu erreichen: Die Spaltung des organischen Schwefels und die Bindung an die Masse sollen getrennt werden. Der 1. Turm soll bei erhöhter Temperatur unter Wasserdampfzugabe in Abwesenheit von Sauerstoff die Aufspaltung des organischen Schwefels in Schwefelwasserstoff möglichst weitgehend durchführen, während im 2. Turm bei niedrigeren Temperaturen nach Sauerstoffzugabe die Schwefelwasserstoffbindung durchgeführt werden soll. Im ersten Turm sollen Temperaturen von 300-400°C erreicht werden, wobei als Voraussetzung angenommen wird, dass das Eisen der Reinigungsmasse als Sulfid oder in anderer für die Kohlenoxydumsetzung inaktiver Form vorliegt. Der zweite Turm würde bei 200-250°C gefahren werden.- Vorversuche zu dieser Fahrweise ergeben, dass der organische Schwefel im Ruhländer Synthesegas nach dem ersten Turm bis auf 0,5 g/100 m<sup>3</sup> aufgespalten werden kann.

Betriebserfahrungen über diese Fahrweise liegen noch nicht vor.

Feisst weist darauf hin, dass ein hoher Wasserdampfzusatz ebenso wie Sauerstoff die Umwandlung des organischen Schwefels stören kann.

Die Aufsättigung der in Ruhland bei einem Durchschlag von 0,5 g/100 m<sup>3</sup> ausser Betrieb genommenen Pottaschemasse betrug im Turm 1 bei einer Endtemperatur von 270°C 6%. Der gleiche Wert wurde ebenfalls bei Pottaschemasse bei der Ruhbenzin an System II festgestellt. Warum dieses System schon bei dieser Aufsättigung nicht mehr weit genug reinigte, konnte auch durch die nachträgliche Untersuchung des Turmes nicht aufgeklärt werden. Die Tatsache, dass als erstgeschalteter Turm ein bei der ersten Fahrperiode als zweiter geschalteter Turm verwendet wurde, könnte das rasche Nachlassen des gesamten Aggregates erklären, zumal, da bei dieser

Schaltweise und bei Sauerstoffzugabe vor a, wie in Holten beobachtet, der organische Schwefel nur zu 50% im ersten Turm aufgespalten und entfernt wird, d.h. durch diese Fahrweise wird von Anfang an der zweite Turm, der bisher als Reserve- oder Nachreinigung tätig war, durch den organischen Schwefel stark beansprucht.

Rheinpreussen: Vonseiten Rheinpreussen wird erklärt, dass nach den hier durchgeführten Versuchen der Sauerstoffeinfluss auf die Bindung des Schwefelwasserstoffes grösser ist als der Wasserdampfeinfluss.

In Ruhland hat die Untersuchung des von der Feinreinigung nicht entfernten Schwefels ergeben, dass dieser rd. 0,3-0,4 g/100 m<sup>3</sup> betragende Restgehalt zu 1/3 olefinischer, zu einem weiteren Drittel paraffinischer und zum letzten Drittel aromatischer und naphthenischer Natur ist.

Wagner möchte grundsätzlich die Frage geklärt haben, welche Schwefelgehalte eine bemerkenswerte Aktivitätsschädigung des Kontaktes hervorrufen. Eine eindeutige Antwort hierauf kann auf Grund der Betriebserfahrungen nicht gegeben werden, denn Vergleiche zwischen der Lebensdauer der Kontakte der I. und II. Stufe lassen vorerst keine allgemeingültigen Rückschlüsse zu. In Laborversuchen hat Ruhland gezeigt, dass die im dortigen Synthesegas enthaltenen Verunreinigungen die Aktivität und Lebensdauer des Kontaktes beeinflussen. Wird hier das Synthesegas mit Aktivkohle nachgereinigt, so tritt eine deutliche Verbesserung der Aktivität und Lebensdauer ein. In Holten konnte mit Aktivkohle-Nachreinigung keine Verbesserung erzielt werden. Bei beiden Werken haben Kleinversuche, bei denen Schwefelkohlenstoff oder Thiophen dem Synthesegas zugesetzt wurde, je nach Höhe des Zusatzes starke Kontaktschädigungen gezeigt.

Roclen weist darauf hin, dass der früher angegebene Reinheitsgrad von 0,2 g Schwefel/ 100 m<sup>3</sup> Synthesegas nicht durch experimentelle Befunde, sondern allein dadurch bedingt war, dass eine weitergehende Reinigung nicht zu erreichen war, d.h. die technisch möglichst geringe Schädigungsursache wurde als Mass eingesetzt.

Allgemein dürfte auf Grund der heutigen Erfahrungen eine zahlenmässige Festlegung der Schwefelwerte nicht möglich sein, da auch

andere Verunreinigungen für eine Aktivitätsminderung des Kontaktes verantwortlich zu machen sind. Es ist also nur möglich, für jedes Synthesegas der einzelnen Werke zahlenmässig Werte für Schwefel und andere schädliche Stoffe festzulegen.

Ruhland hat mit 3 hintereinandergeschalteten Reinigertürmen selbst bei Temperaturerhöhung vor Turm 3 seinen Restschwefelgehalt (0,3 - 0,5 g/100 m<sup>3</sup>) nicht erniedrigen können.

Rauxel reinigt heute noch mit dem bei niedrigerer Temperatur gefahrenen Nachreiniger von 0,4 - 0,6 g Schwefel auf unter 0,2 g/100 m<sup>3</sup>.

Allgemein wird vorgeschlagen, den Staubanteil beim Einfüllen in die Reiniger möglichst gering zu halten, um einen gleichmässigen Gasdurchgang zu erzielen. Die Verwendung eines kleinen Kornes bietet nach Versuchen, die früher schon durchgeführt wurden, keinen Vorteil, dagegen steigen die Widerstände in der Feinreinigung. Eine Wiederverarbeitung des Staubes ist nicht möglich, da mit dem Staubzusatz zur Frischmasse die Porosität der Feinreinigermasse und damit auch ihre Wirksamkeit absinkt.

### III. Ofenhaus.

#### Kontaktqualität:

Rheinpreussen beurteilt die Kontaktlieferungen in der letzten Zeit als gleichbleibend gut mit sehr hoher Anfangsaktivität. Versuchskontakte, die dort im Labor hergestellt sind, zeigen diese hohe Anfangsaktivität nicht, dagegen aber eine längere Lebensdauer.

Ruhland: Die Qualität der Kontakte ist, vom Betrieb aus gesehen, zufriedenstellend und besser als die der im Sommer gelieferten. Die Laborprüfungen zeigen sehr gute Aktivitäten, die aber im Betrieb nicht ganz erreicht werden.

Rauxel: ist mit der Aktivität zufrieden, doch muss eine Verlängerung der Lebensdauer angestrebt werden. Dies versucht man hier durch weniger rasches Hochfahren der einzelnen Öfen, ohne aber hiermit einen Erfolg erzielt zu haben. Was an Lebensdauer gewonnen wird, geht durch eine geringere Ausbeute bei den niedrigeren Temperaturen verloren.

Jung fragt an, ob die im Sommer gelieferten 4 sehr hochaktiven Kontakte, die eine lange Lebensdauer aufwiesen, sich in ihrer

Herstellung von den heute gelieferten unterscheiden. Diese Frage ist von der Ruhrchemie untersucht und Gehrke erklärt, dass eine Änderung der Herstellungsbedingungen nicht eingetreten ist. Ein Unterschied bei zwei der 4 Kontakte liegt in der Verwendung der Kieselgur "S 11" anstelle der Kieselgur "120". Diese Gur weist nur bis 0,6 - 1,0% säurelösliche Bestandteile gegen 3-5 % der Gur "120" auf. Auch liegt der Schwefelgehalt, der als  $SO_4$  vorliegt, mit 0,02 - 0,05 % tiefer als augenblicklich. Die Cobalt- und Thoriumlösungen, die in diesem Falle zur Fällung gelangten, waren regenerierte Lösungen ausgebrauchter Kontakte. Ihr Calciumgehalt war etwas höher als er zurzeit ist, doch dürfte weder die Verwendung anderer Kieselgur noch dieser erhöhte Calciumgehalt nach Ansicht von Gehrke von Einfluss sein. Aus der gleichen Herstellung hat Rauxel Kontaktmasse erhalten, die eine normale Aktivität aufwies. Eine eingehende Prüfung dieser Massen (K.-Nr. 103 u. 104 A) wird von Rauxel vorgenommen und über deren Ergebnis Mitteilung gemacht.

Jung fragt an, ob nicht durch die Art der Überprüfung bedingt die Anfangsaktivität der Kontakte zu hoch gezüchtet wurde, ohne dass die Lebensdauer gleichzeitig eine Erhöhung erfuhr. Die augenblickliche Überprüfung, die durchschnittlich über 300-400 Stunden ausgedehnt wird, müsste mindestens teilweise durch eine Prüfung der Lebensdauer ersetzt werden. Es wird vereinbart, die Aktivitätsprüfung auf 150-200 Stunden zu verkürzen, um Öfen frei zu bekommen, in denen ein Bruchteil der Produktion auf seine Lebensdauer untersucht wird. Sowohl vonseiten der Katorfabrik als auch vom Forschungslabor wird eine besondere Berücksichtigung der Daueraktivität zugesagt, womit nicht gesagt werden soll, dass nicht auch bisher alles getan wurde, was die Aktivität und Lebensdauer des Kontaktes erhöhen könnte.

Wagner fragt an, welche Ofenreserven bei der augenblicklichen Lebensdauer der Kontakte notwendig sind, um die Kapazität der Anlage sicher zu stellen. Bei Berücksichtigung einer Lebensdauer von 2-3 Monaten und der Erfahrungen, die beim Entleeren und Füllen der Öfen bisher gemacht wurden, wird eine 10 %ige Reserve der Ofenzahl als sichere Basis anzunehmen sein. Unter Berücksichtigung einer gewissen Erhöhung der Lebensdauer wird eine Reserve

von 5-7% auch noch als genügend angesehen.

#### Ofenentleerungen:

Neweling berichtet über die Schwierigkeiten, die beim Entleeren der ausgebrauchten Ofenfüllungen in letzter Zeit entstanden sind. Nach seiner Ansicht waren ölgetränkte Kontakte, die während des Betriebes nicht mit Öl extrahiert oder beim Einfüllen nicht eingeschlämmt wurden, ohne Schwierigkeiten aus dem Ofen zu entfernen. Diese Tatsache trifft für die kohlenensäuregetränkten Kontakte bei der Ruhrbenzin bislang nicht zu. Hier traten beim Entleeren dieser letztgenannten Massen erhebliche Schwierigkeiten auf, deren Beseitigung durch irgendwelche Behandlungsarten bisher nicht restlos gelungen ist. Weder längere Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen noch längere Trocknung mit Synthesegas bei niedrigen Temperaturen noch verschiedenartige Behandlungen mit Kohlenwasserstoffen noch Auskochen der Öfen mit Wasser oder Laugelösung haben mehr als Teilerfolge gebracht. Vonseiten der Ruhrbenzin wird dieses Verhalten der kohlenensäuregetränkten Kontakte auf den Zustand der Kornoberfläche und den Staubgehalt zurückgeführt.

Von der Katorfabrik wird darauf hingewiesen, dass der Staubgehalt, d.h. der Anteil der Korngröße unter 1 mm im Grünkorn heute mit 4-6 % geringer ist als er früher war, doch ist eine Erhöhung dieses Staubanteiles bei der Durchführung der Trogreduktion sehr wahrscheinlich, da hierbei ein mehrmaliges Umfüllen des Kontaktes notwendig ist. Da nun die letzten ölgetränkten Ofenfüllungen ebenfalls schon der Trogreduktion unterworfen wurden, müssten auch bei diesen Kontakten Entleerungsschwierigkeiten auftreten. Rheinpreussen glaubt auch in diesem Falle schlechtere Entleerungen beobachtet zu haben. Eine dauernde Überprüfung des Staubgehaltes, vor allem des reduzierten Kontaktes wie auch der Kornfestigkeit muss vorgenommen werden. Alle Lizenznehmer sollen ihre Beobachtungen bei der Entleerung von kohlenensäuregetränkten Kontakten - vor allem der A-Kontakte - festlegen, damit möglichst bald eine Entscheidung getroffen werden kann, ob eine Weiterlieferung dieser Kontakte erfolgen soll.

Ruhland soll in den nächsten Tagen vier solcher Ofenfüllungen entleeren und dabei die gleiche Vorbehandlung der Öfen anwenden, wie sie bisher bei den mit Öl getränkten Kontakten durchgeführt

wurde. Diese Vorbehandlung bestand nur in einer Steigerung der Ofentemperatur in den letzten Betriebstagen auf 205°C.

Auch bei Kuhlmann traten selbst bei ölgetränkten Kontakten Entleerungsschwierigkeiten auf, solange diese Masse aus rauhem Korn mit hohem Staubgehalt bestand.

Die Anfrage Ritter's, ob bei einem Neubau ein Kurzschluss der Hydriergasleitung mit der Entleerung- bzw. Trocknungsgasleitung wünschenswert ist, wird allgemein bejaht. Braune empfiehlt bei der Wasserstoffbehandlung vor dem Entleeren einen so hohen Kohlenoxyd-gehalt im Wasserstoff zuzulassen, dass durch diese Kohlenoxydumsetzung eine Temperatur im Ofen von selbstgehalten werden kann.

Wagner hat in Laborversuchen bei kohlenensäuregetränkten Kontakten anfangs nur Wasserbildung beobachtet. Diese Erscheinung dürfte durch eine bei zu raschem Anfahren bedingte Methanbildung erklärt werden.

#### Kontaktverteilung:

Im Monat November wurden 62 Ofenfüllungen zum Versand gebracht. 68-70 Füllungen wird die Produktion im Dezember betragen, während man für Januar 1938 mit 90 Ofenfüllungen rechnet. Für den Monat Dezember werden für 2/3 der neugelieferten Kontakte ausgebrauchte alte Ofenfüllungen zurückgenommen. Die Lieferung von klassiertem Korn soll in den nächsten Tagen beginnen, nachdem gewisse Schwierigkeiten, die bisher bei der Siebung auftraten, beseitigt sind. Während die Siebfraktion 1-2 mm nur 5-10 % Überkorn aufwies, waren der Fraktion 2-3 mm noch 15-20 % 1-2 mm Korn zugemischt. Eine bessere Fraktionierung wird angestrebt.

Zu Versuchszwecken stehen in den nächsten 2 Wochen drei Ofenfüllungen mit Magnesium-Misch-Kontakt zur Verfügung. Eine Füllung übernimmt Ruhland, während die beiden anderen Füllungen zur Ruhrbenzin gehen, da weder Rauxel noch Rheinpreussen zur genauen Überprüfung diese Kontakte übernehmen können.

Die Kontaktverteilung erfolgt nach folgendem Schlüssel:

Ruhland	40%
Rheinpr.	20%
Rauxel	20%
Ruhrbenzin	20%



Grimme weist darauf hin, dass für Rheinpreussen diese prozentuale Verteilung nicht eingehalten wurde. Eine Überprüfung dieser Frage auch für die anderen Lizenznehmer wird von der Ruhrchemie zugesagt; die Übermittlung der Verzugszahlen soll schriftlich erfolgen.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung findet am Freitag, dem 7. Januar 1938 in Holten statt. Hier sollen die mit der Wasserstoffzwischenbelegung gemachten Erfahrungen besonders besprochen werden. Die einzelnen Werke sollen hierzu möglichst ihre gesamten Unterlagen beibringen.

gez. Feisst