

160001051

35 d

B Z - K O N T A K T

Herstellung

Analyse

~~Bag~~ ~~Target~~  
2170 30/4.03

18. Mai 1939

I. Herstellung des BZ-Kontaktes (April 1939)1) Allg. Beschreibung der Herstellungsweise:

MgO, Kaolin und Nickelkarbonatpaste (Nickelmenge = 60 % des Gesamtnickels) werden mittels Nickelnitratlösung (Nickelmenge = 40 % des Gesamtnickels) gut vermischt (Knetmasse), die Mischung auf Blechen im Röstofen getrocknet und bei hohen Temperaturen geröstet (Röstmasse).

Die erhaltene Röstmasse wird vermahlen, mit Zement und Wasser zu einer noch streufähigen körnigen Masse (Pressmasse) vermischt und die Mischung in Presse zu Kontaktkörper (Pillen, Ringe) geformt.

2) Herstellung der Nickelnitratlösung (Vorratslösung):

In einem Rührkessel A (mit säurefesten Steinen doppelt ausgemauert, Rührer und Deckel mit V<sub>2</sub>A-Blech beschlagen, Einfülltrichter, Abzugsleitung für nitrose Gase aus Ton mit eingebauter Druckluftdüse, Kesselinhalt 1200 Ltr.) werden nacheinander unter Rühren eingefüllt:

a) aus Wasserleitungsnetz (gemessen mit Wasseruhr): 80 Ltr. gew. Wasser

b) 350 Ltr. 62gew.%ige Salpetersäure (abgemessen im Rührerkessel A mittels kalibrierten Maßstockes)

c) langsam und vorsichtig (Vermeidung von Überhitzung, Übersäumen und Aufkochen, Beruhigung durch evtl. Zugabe von kaltem Wasser) portionsweise im Laufe von 7 - 10 Stunden

109 kg Nickelpulver.

Nach 1/2-stündigem Rühren soll die Lösung neutral, also keine freie HNO<sub>3</sub> mehr vorhanden sein (Prüfung im Lab. bei Nachweis von freier HNO<sub>3</sub> mit; unter Rühren nochmals Nickelpulver hinzugefügt werden).

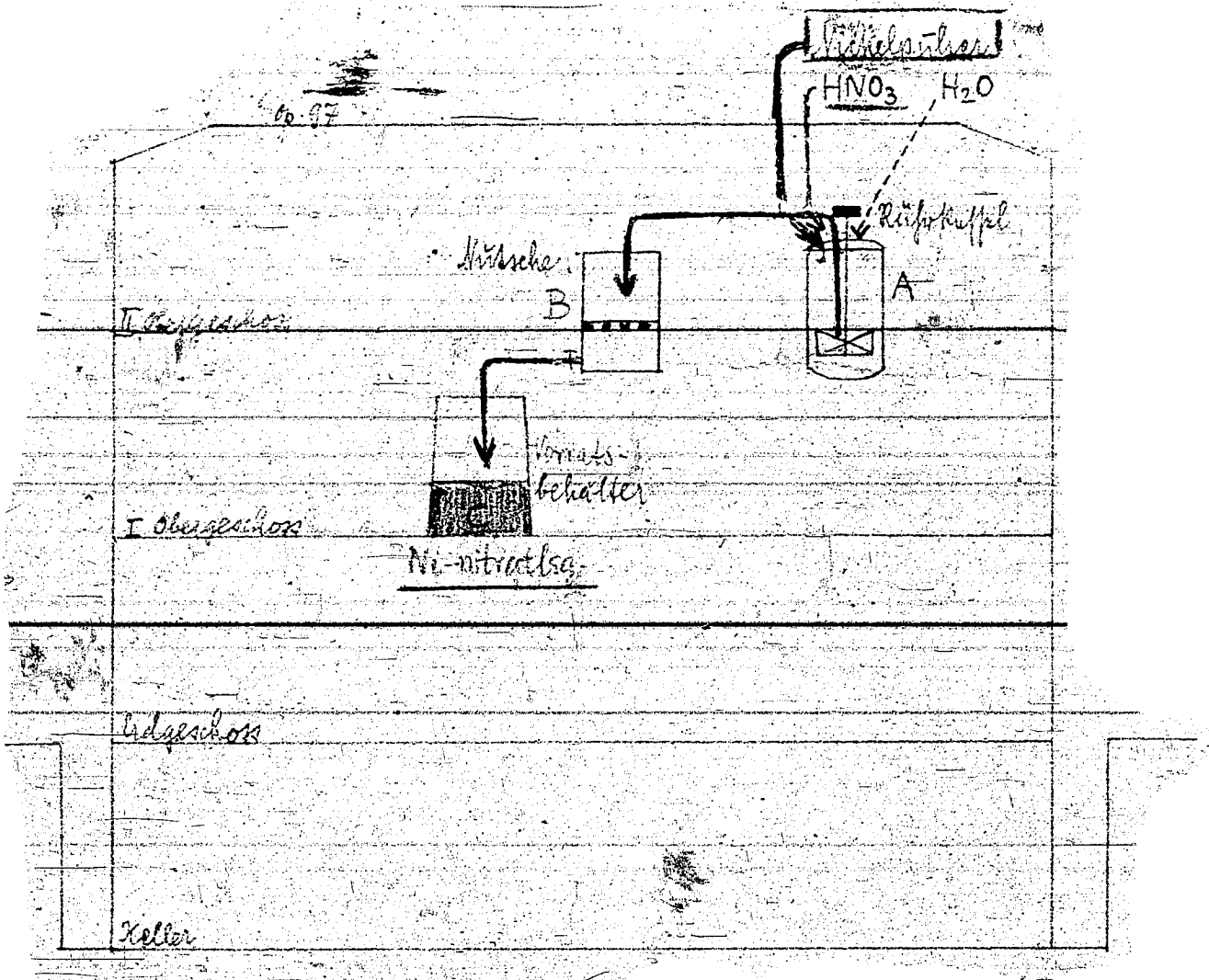
Die erhaltene rohe, neutrale konzentrierte Nickelnitratlösung wird nun durch Zugabe von

(d) etwa 400 - 500 Ltr. gew. Wasser

soweit verdünnt, bis sie eine Dichte von 1,34 (gemessen mittels Aräometer bei 30°) aufweist.

Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur, Abstellen des Rührers und Absetzen etwaiger ungelöst gebliebener Verunreinigungen (teilweise noch ungelöstes Nickel, welches dann beim nächstfolgenden Löseprozeß in Lösung geht), wird die rohe Nitratlösung mittels Preßluft in

Herstellung der Nickelnitratlösung



Bag  
2170

Target  
30/4.03

Bag

2170

30/3/50

Aluminiumrohrleitung auf eine Tonnutsche B (Filterplatten, Anschluss an Vakuumleitung von 50 - 100 mm Hg-Druck) gegeben und durchgesaugt. Ein etwaiger, auf der Tonnutsche verbleibender Rückstand (ungelöste Nickelpulver) wird in den Rührkessel A zur Auflösung zurückgegeben.

Die filtrierte, reine Nickelnitratlösung wird in einer Aluminiumrohrleitung in den Vorratsbehälter C (Holzbehälter von 12 cbm Inhalt Holzrührer, Standglas zur Abmessung) geleitet. Man erhält etwa 750 Ltr. Nickelnitratlösung. Der genaue Nickelgehalt der jeweiligen Lösung wird durch Analyse im Lab. festgestellt. Er beträgt pro 100 Lt. Lösung

14,5 kg Ni (= 14,5 Vol.-% Ni)  
 bzw. 45,3 kg Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (= 45,3 Vol.-% Nickelnitrat).

### 3) Herstellung der Röstmasse: 1080 kg.

In einem Rührbehälter E (Inhalt 10 cbm, mit Steinen ausgemauert, Eisenrührer aluminisiert) werden mittels Steinzeugpumpe D und Aluminiumrohrleitung nacheinander eingeleitet:

- (184 kg Ni in Form von) 1 270 Ltr. der 14,5 Vol.-%ig. Nickelnitrat Vorratslösung (aus Vorratsbehälter C)
- aus allg. Wassernetz (gemessen mittels Wasseruhr)  
1 ~~2~~ cbm gew. Wasser.

Nach Aufheizen der Lösung auf 65 - 70° durch direkter Einleiten von Dampf wird das Nickel unter Rühren durch langsames Einleiten von, mittels groben Filtertücher F (angebracht an Behälter E) gereinigter (Zurückhaltung von Verunreinigungen), auf 30, 35° vorgewärmter Sodalösung (Betriebsodalösung Op. 50 aus Vorratsbehälter G) als basisches Nickelkarbonat gefällt. Angewandt werden

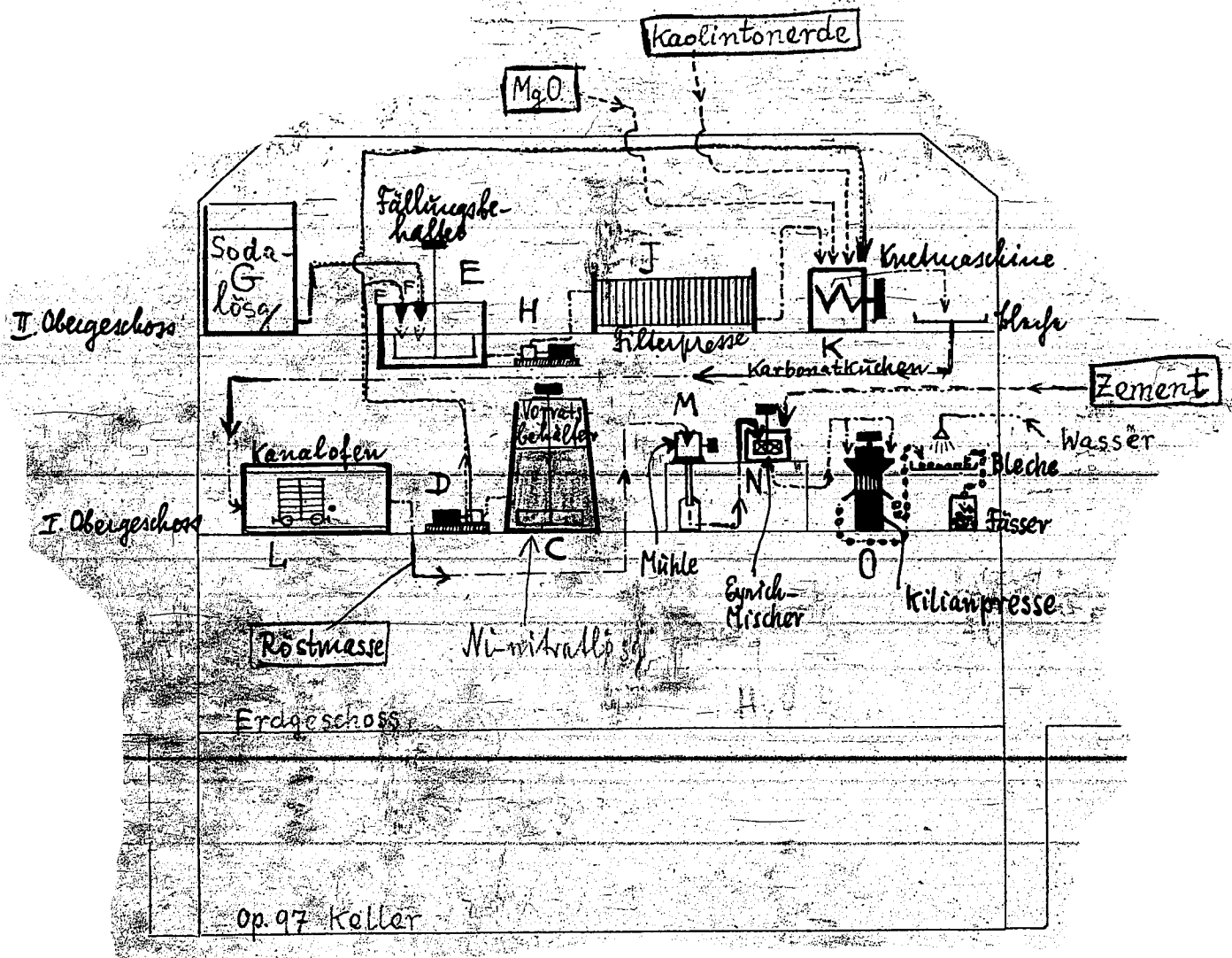
- (336 kg Soda in Form von) 3,3 cbm einer 10,2 Vol.-% Betriebsodalösung.

Nach Beendigung der Fällung (Prüfung im Labor. auf Vollständigkeit der Fällung, etwa 5 - 10 % Sodaüberschuss) wird die Dampfzufuhr abgestellt und das Fällungsgemisch mittels eiserner Zentrifugalpumpe H und Aluminiumrohrleitung in die Filterpresse J (Hohlrahmen der Grösse: 100 x 100 x 4 cm) gepumpt. Anschließend werden Behälter E, Pumpe J und Aluminiumrohrleitung zweimal mit etwa je

- 2 cbm gew. Wasser von 25 - 30°C nachgespült, wobei das Spülwasser ebenfalls in die Filterpresse geleitet wird.

Das Fällungsgut wird dann in der Filterpresse mit gew. Wasser von 30 - 35° solange gewaschen (etwa 16 Std.), bis das Waschwasser frei von Soda (CO<sub>3</sub>"), Nitrat (NO<sub>3</sub>') ist (Prüfung im Labor.).

# Kontaktherstellung



160001056

Bag

2170

Target

Das nach Beendigung des Waschprozesses in der Filterpresse verbliebene restliche Waschwasser wird ~~durch~~ mittels Pressluft (15 Minuten Blasedauer) ausgeblasen. Die Presse wird nunmehr geöffnet und die Fällungspaste nacheinander in 3 Portionen (Inhalt von je 15 Hohlräumen) weiterverarbeitet.

Die Paste wird in die Knetmaschine K (Eisenteile mit V2A ausgekleidet) eingefüllt und dann unter Rühren nacheinander vermischt mit

e) 178 kg Kaolintonerde

f) 76 kg MgO

g) sowie nach und nach, innerhalb 3 - 4 Std.

(35 kg Ni in Form von) 241 Ltr. der im Vorratsbehälter C befindlichen 14,5 Vol.-%igen Nickelnitratlösung.

Nach anschließendem 2-stündigen Kneten (Gesamtdauer der Knetung: 6 Std.) wird die entstandene "Knetmasse" auf 60 Aluminiumbleche (Größe: 120 x 40 cm) etwa 20 mm dick aufgestrichen.

Die gefüllten Bleche gelangen dann auf 2 eisernen Rollwagen in den Kanalofen L (beheizt mit direkten Verbrennungsgasen) in dem die Knetmasse etwa 7 Stunden bei etwa 500° geröstet wird (Zersetzung der Nitrate und Carbonate). Nach Beendigung des Röstprozesses wird die dunkelgrau gewordene "Röstmasse" (grüne Anteile weisen auf ungenügende Röstung hin) an freier Luft abgekühlt und in Fässer verpackt. ~~Sie soll frei von Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sein (Prüfung im Labor.). Erhalten werden 1050 kg trockener Röstmasse.~~

Ihre Analyse soll etwa die folgende sein:

SiO <sub>2</sub>	33,0 - 33,5	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0 - 11,5	%
NiO	32,0 - 32,3	%
MgO	18,1 - 18,4	%
H <sub>2</sub> O/120°	0,7 - 0,8	%
Glühverlust	2,0 - 3,5	%
Cl'	< 0,1	%

#### 4) Herstellung der Kontaktkörper.

Die weitere Aufarbeitung der erhaltenen trockenen Röstmasse wird in kleineren Portionen vorgenommen. Die Masse wird hierzu zunächst in einer Schleudermühle M (Koloplexmühle, Umdrehungszahl/min: 4500) zu einem feinen Pulver vermahlen.

Tag  
2170  
Tage  
20/4.03

In einen Eyrichmischer N (mit Kollergang) werden dann

- h) 50 kg vermahlene Röstmasse
- i) 23 kg Zement
- k) evtl. 2 kg Abfall

gegeben und unter Umrühren im Laufe von 45 Minuten

l) 12 Ltr. gew. Wasser langsam (Zugabe in feiner Verteilung durch Sieb) hinzugefügt. Das Umrühren wird anschliessend noch  $\frac{1}{2}$  Std. fortgesetzt. Nach dieser Zeit soll die erhaltene Pressmasse gut streubar und körnig sein. Zur Beseitigung gröberer Körner wird die Masse dann durch ein Sieb (2 mm Maschenweite) gegeben und anschließend (sofort!) in der Presse O (Kilianpresse) mit 42 Oberstempel und 42 Unterstempel zu Ringen von 13 mm Höhe, 8 mm lichte Weite und 3,5 mm Wandstärke gepresst (Einfüllhöhe: 34 mm; Pressdruck: 1000 kg; Leistung: 1 Umdrehung = 11 Sekunden = 84 Ringe).

Die anfallenden dunkelgrauen Kontaktringe werden in dünner Schicht auf Aluminiumbleche ausgebreitet und zwecks weiterer Erhärtung am 1. Tag (einmal) sehr schwach, am 2. Tag (2 mal) stärker, am 3. Tag, wie am 2. Tag usw. solange mit gew. Wasser benetzt (mittels Brause), bis sie völlig hart (Handprobe) und grau geworden sind. Anschließend erfolgt die Abfüllung in Fässer (Inhalt je 250 Ltr.), die etwa 5 Wochen zwecks Trocknung des Kontaktes offen bleiben müssen. Nach Trocknung (~~Prüfung: mehrtägiges Verschliessen der Fässer, dann Öffnung:~~ es darf sich kein Kondenswasser an der Wandung bzw. am Deckel des Fasses angesammelt haben), werden die Fässer endgültig verschlossen. Aus dem Ansatz von 50 kg Röstmasse werden erhalten:

80 kg Fertigkontaktringe = ( 1 Partie ).

#### 5.) Abfallverwertung.

Bei der Kontaktformung und der Kilianpresse entsteht bei Aufarbeitung einer Partie (= 50 kg Röstmasse) etwa 2 kg Kontaktabfall, (hauptsächlich durch Bruch einzelner Kontaktringe). Dieser Abfall wird gesammelt und, wenn er eine Größe von etwa 40 kg erreicht hat, in der Schleudermühle M zu feinem Pulver gemahlen. Der gemahlene Kontaktabfall wird dann in kleinen Portionen der zur Kontaktformung gelangenden Preßmischung (pro 1 Partie = 50 kg Röstmasse etwa 2 kg Abfall) beigemischt.

160001058

6.) Zusammenfassung: Material-, Apparaturbedarf pro 1730 kg Fertig-  
kontaktringe:

Der Gesamtansatz von 1 080 kg Röstmasse gibt somit :

1 730 kg Fertigkontakt.

Das Schüttgewicht beträgt, da 1 Faß = 250 Ltr. im Drittel

250 kg wiegt : 1,0 kg/Ltr.

1 Fällung = 184 kg Ni (in Form von 1270 Ltr. einer 14,5 Vol.%ig.  
Nickelnitratlösung) = 1 Filterpressenfüllung (45 Hohlrahmen)  
= 3 Knetungen = 184 kg Ni in Form von basischem Nickelkarbonat  
+ 105 kg Ni in Form einer 14,5 Vol%igen Nickelnitratlösung = 534 kg  
Kaolintonerde = 228 kg MgO = 3 x 60 Blechfüllungen = 3 Röstperioden  
= 1 080 kg Röstmasse = 483 kg Tonerdezement = 21 Eyrichmischerfüllungen = 21 Partien für Kontaktformung = 1 730 kg Fertigkontakt-  
ringe.

Bag  
2170  
Target  
8.0/4.03



B Z - Kontaktanalysen.  
=====Hilfsmaterial:

- 1) HCl (1:1) = gleiche Volumina von dest. Wasser und reiner (eisenfreier) Konz. HCl.
  - 2) Nickeldimethyloximlösung (1 %ig) :  
10 g Dimethylglyoxim in 1000 cm<sup>3</sup> reinem Alkohol gelöst.
  - 3) 35%ige NaOH-Lösung = 350 gr reine NaOH gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> dest. Wasser
  - 4) Methylorange = 10 gr Methylorange gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> dest. Wasser
  - 5) BaCl<sub>2</sub>-Lösung = 250 gr BaCl<sub>2</sub> . 20 mg in dest. Wasser gelöst; auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
  - 6.) Eisenammoniakalaunlösung :  
10 g Eisenammoniakalaun in dest. Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> verd. Salpetersäure auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- a) Bestimmung des Nickels in der Röstmasse:

0,5 gr unter Erwärmen in HCl (1:1) gelöst, Unlösliches abfiltriert Filter gut ausgewaschen, Filtrat u. Waschwasser mit 5 gr. NH<sub>4</sub>Cl versetzt, bis zur Blaufärbung konz. Ammoniaklösung hinzugefügt, abgeschiedenes Fe(OH)<sub>3</sub> abfiltriert und gewaschen, da im gefällten Fe(OH)<sub>3</sub> noch Spuren Nickel enthalten sind, wird das abgeschiedene Fe(OH)<sub>3</sub> erneut in HCl (1:1) gelöst und mit NH<sub>4</sub>Cl und Ammoniak behandelt und das gefällte Fe(OH)<sub>3</sub> abfiltriert und gewaschen. Beide Filtrate und Waschwasser werden gesammelt, Ammoniak ausgekocht, dann 60 cm<sup>3</sup> Dimethylglyoximlösung (1 %ig) und anschliessend einige Tropfen konz. Ammoniaklösung hinzugefügt. Das abgeschiedene Nickel wird im Goochtiegel abgesaugt und bei 110° getrocknet.

Resultat: g Nickeloxim x 0,2031 = g Nickel pro 0,5 gr Substanz.

b) Bestimmung der HNO<sub>3</sub> in der Röstmasse:

5 gr in Destillationskolben gegeben, 6 gr Dewardascher Legierung und erst 10 cm<sup>3</sup> NaOH-Lösung (35%ig) (Vorsicht: starke Erwärmung), dann nach und nach noch 40 cm<sup>3</sup> NaOH-Lösung (35%ig) hinzugefügt. Wenn Reaktion beendet, dann 1/2 Std. gekocht u. entstandenes Ammoniak in Vorlage von 10 cm<sup>3</sup> n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefangen. Überschüssige n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit n-NaOH zurücktitriert, (Methylorange als Indikator).

Resultat: Verbrauchte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge (cm<sup>3</sup>) . 1,26 = %-Gehalt an HNO<sub>3</sub>

c) Bestimmung der Karbonatfällung auf Sodaüberschuss:

Karbonatfällung abfiltriert, 10 cm<sup>3</sup> Filtrat mit 4/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (Methylorange als Indikator) titriert.  
Sodaüberschuß soll 5 % betragen.

d) Karbonatgehalt der Sodalösung:

10 cm<sup>3</sup> mit n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (Methylorange als Indikator) titriert.

Resultat: cm<sup>3</sup> Säureverbrauch . 0,53 = % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

e) Bikarbonatgehalt der Sodalösung:

Zu 10 cm<sup>3</sup> Lösung werden 10 cm<sup>3</sup> n-NaOH hinzugefügt, mit dest. H<sub>2</sub>O etwas verdünnt, mit 35 cm<sup>3</sup> NaCO<sub>2</sub>-Lösung versetzt, freie NaOH-Lösung zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator).

Resultat: cm<sup>3</sup> Laugeverbrauch . 0,84 = % NaHCO<sub>3</sub>.

f) Chlorgehalt der Sodalösung:

Zu 10 cm<sup>3</sup> Lösung werden 10 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (62 %ig) hinzugefügt, 5 cm<sup>3</sup> n/10 AgNO<sub>3</sub>-Lösung hinzugegeben, gekocht bis zum Klarwerden der Lösung (Zusammenballung der AgCl), nach Abkühlung überschüssiges AgNO<sub>3</sub> zurücktitriert mit n/10 Rhodanammiumlösung (Eisenammoniakalaun als Indikator).

Resultat: Verbrauch an n/10 AgNO<sub>3</sub>-Lösung (cm<sup>3</sup>)  
0,0355 = Cl ( in Sodalösung ) =  
100 cm<sup>3</sup>  
%-Gehalt an Cl

g) Nickelgehalt der Nickelnitratlösung:

10 cm<sup>3</sup> Nickelnitratlösung aufgefüllt mit dest. Wasser auf 200 cm<sup>3</sup>, davon 10 cm<sup>3</sup> (= 0,5 cm<sup>3</sup> ursprüngl. Lösung) genommen und siedend heiß das Nickel mit 50 cm<sup>3</sup> Dimethylglyoximlösung und einigen Tropfen konz. Ammoniaklösung gefällt. Weitere Behandlung wie bei Bestimmung des Nickels in der Röstmasse (a).

Aktivitätsprüfung.a) Produktion des Kontaktes:

Langsames (etwa 1-stündiges) Aufheizen des Kontaktes (40 cm<sup>3</sup> Kontakt der Korngrösse 3-5 mm, 8 cm Schütthöhe) im H<sub>2</sub>-Strom (20 Ltr/Std.) auf 750°C und anschliessend 5-stündige H<sub>2</sub>-Behandlung bei dieser Temperatur.

b) Prüfungsmethode:

Nach Beendigung der Reduktion wird H<sub>2</sub>-Strom abgestellt und sofort aus dem Verdampfer ein Strom von Wasserdampf (30 gr Dampf pro Stunde, verdampft, vorher einregulieren) über den Kontakt geleitet. Sobald am Abgasende des Kontaktofens Wasserdampf austritt (Abscheidung von flüss. Wasser), wird dem in den Kontaktofen eintretenden Wasserdampfstrom Methan (20 Ltr/Std.) beige-mischt, die Kontakttemperatur dann (in etwa 10 Min.) auf 700°C erniedrigt und bei dieser Temperatur die Umsetzung: CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O analytisch verfolgt (täglich 1 Analyse des Gases auf CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>). Ein guter Kontakt konvertiert das CH<sub>4</sub> im vorliegenden Falle bei 700° auf ein Gas von folgender Zusammensetzung:

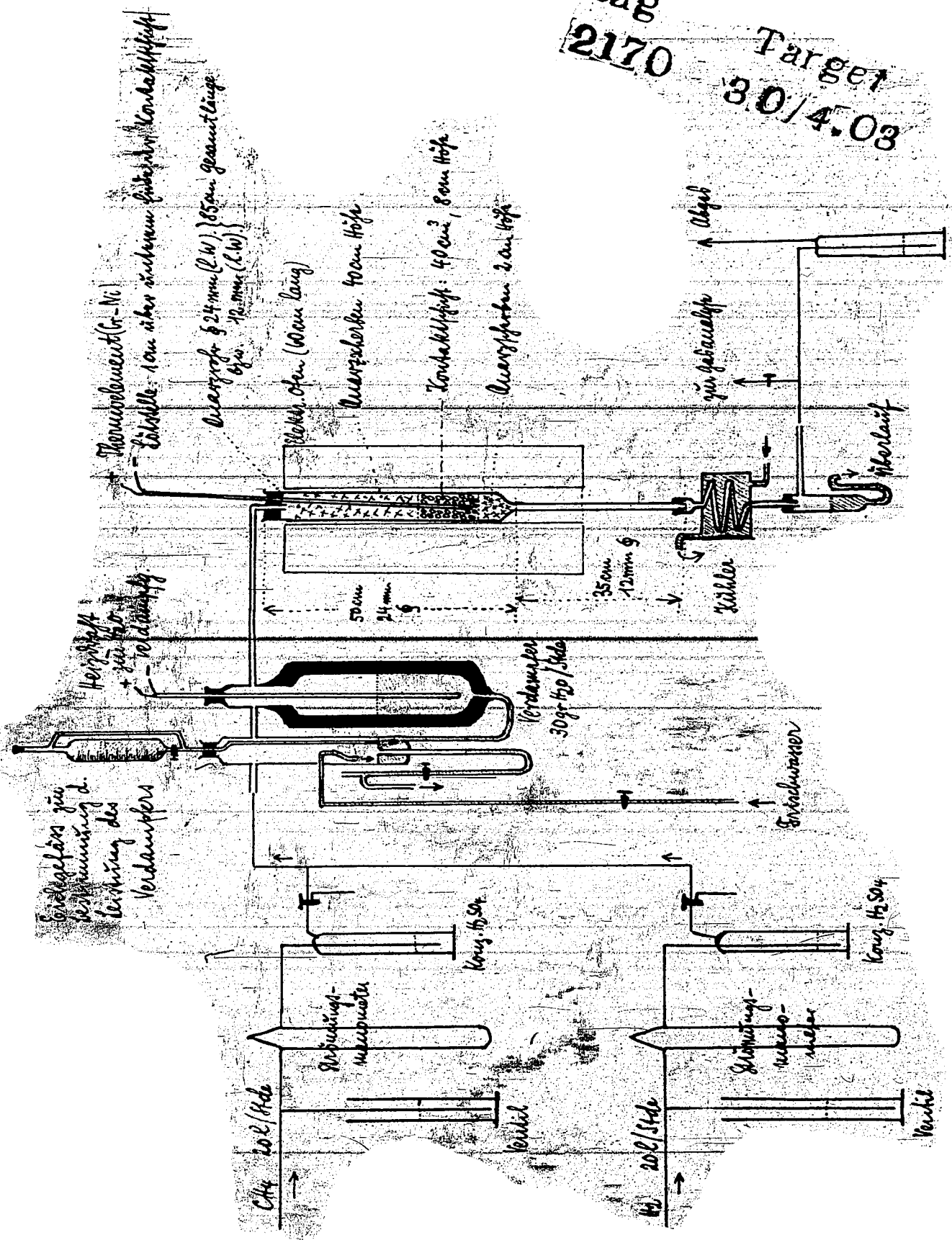
10	%	CO <sub>2</sub>
12,2	%	CO
75,8	%	H <sub>2</sub>
1,0	%	CH <sub>4</sub>
1,0	%	N <sub>2</sub>

c) Prüfdauer : 8 - 14 Tage.

d) Prüfapparatur:

160001062

Bag  
 2170  
 Target  
 30/4.03



BP - Kontakt .

Holzkohle : 55 - 62 Gew. %  
 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 28 - 33 "  
 Schüttgewicht : 0,3 kg/Ltr.

Herstellung : (1 Partie = 22,6 kg = 75 Ltr. Fertigungskontakt).

Auf 13 kg = 87 Ltr. aktivierter Buchenholzkohle ( $\emptyset$  = 8-12 mm, Schüttgewicht 0,15 kg/Ltr.) werden in <sup>getrennter</sup> getrennter, langsam drehender Mischtrommel (Inhalt 150 Ltr.) im Laufe von 15 Min. 5,5 Ltr. = 9,6 kg 89%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $d = 1,750$ ) mittels Glasdüse (Prebluft außen) aufgestäubt. Nach Abkühlung der sich beim Aufstäuben erwärmenden Kohle ( $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ): Verpackung in Fässer.

analyse : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bestimmung (Lorenzmethode).

10 g gepulv. Kontakt werden in einen 1 Ltr.-Meßkolben mit etwas destill. H<sub>2</sub>O eingespült und ca. 50 cm<sup>3</sup> verdünnte HNO<sub>3</sub> (1 Ltr. verdünnte HNO<sub>3</sub> hergestellt aus 660 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> 62 Gew. %ig, 330 cm<sup>3</sup> dest. H<sub>2</sub>O und 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hinzugefügt. Das Gemisch wird kurz aufgeköcht, abgekühlt und auf 1 Ltr. aufgefüllt. Ein Teil der Lösung wird filtriert, 20 cm<sup>3</sup> vom Filtrat in ein Becherglas pipettiert, mit verdünnter HNO<sub>3</sub> (s. oben) auf 50 cm<sup>3</sup> ergänzt, bis zum Auftreten der ersten Kochblasen erhitzt und alsdann mit 60 cm<sup>3</sup> Ammonsulfat-Molybdän-Reagens versetzt. Nach klarem Absetzen des gelben Phosphor-Molybdän-Niederschlags wird nochmals gut aufgeschüttelt und nach 3-stündigem weiteren Stehen durch einen Gooch-Tiegel, der vorher mit dem Filterplättchen gewogen war, filtriert. Zum quantitativen Einspülen des Niederschlages in den Goochtiegel verwendet man eine mit einigen Tropfen HNO<sub>3</sub> angesäuerte 2 1/2%ige Ammonnitratlösung. Anschließend wird mit wasserfreiem Aceton 2 mal (jeweils 1 Tiegelfüllung) nachgewaschen. Der Tiegel wird nun 1 1/2 Stunde in einem Exsikkator unter Vakuum getrocknet und anschließend gewogen (= a gr).

Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Gew. \% P}_{2}\text{O}_{5} &= 16,475 \cdot a \\ \text{Gew. \% H}_{3}\text{PO}_{4} &= \text{Gew. \% P}_{2}\text{O}_{5} \cdot 1,380 \end{aligned}$$

Bag

2170

Target

30/4.03

15.40 Kordh

STICKSTOFF-ABTEILUNG  
Hr/Op.10

Bag  
2170

25 1940  
Oppau, den 10. Mai 1939. C.

Target  
3.0/4.0g

~~Herstellung von B.S - Kontakt (1. Partia = 240 kg)~~

Analyse:

24% Ni

11% Mg

10% H<sub>2</sub>O

Wärtergewicht 0,25-0,30 kg/l  
Form: Würfel 5-10 mm

~~Prod.: 240 kg BS-Kontakt = 1 Partie.~~

Herstellung (1 Partia = 240 kg Fertigkontakt)

In einen Rührbehälter A (Inhalt: 10 cbm, <sup>mit aluminiumierten</sup> Eisenrührer <sup>und</sup> säurefester Ausmauerung) <sup>in einem Rührbehälter (A) in ein 20 Liter Inhalt</sup> werden nacheinander eingefüllt:

a) aus Vorratsbehälter (E) (Holzbehälter v. ~~30~~ <sup>3</sup> cbm Inhalt, ~~geeichtes Standglas zur Messung~~ mittels Steinzeugpumpe (B) und Aluminiumrohrleitung: ~~(66,3 kg Ni in Form von)~~ 460 Ltr. einer 14,4 Vol%igen Nickelnitratlösung (= 66,3 kg Ni)

b) aus Leitungsnetz  
500 Ltr. gew. Wasser,

c) aus Lösebehälter C (doppelwandiger Rührbehälter v. 1 cbm Inhalt, V2A-Rührer, Emailleausmauerung, V2A-Deckel) mittels Druckluft in Aluminiumrohrleitung über ein grobes, am Rührbehälter A angebrachtes Filtertuch D (Zurückhaltung von Verunreinigungen) eine Lösung von 260 kg MgCl<sub>2</sub> · 6aq in 600 Ltr. gew. Wasser (hergestellt im Lösebehälter unter Rühren, Erwärmung mittels Dampfzugabe in Doppelmantel auf etwa 40 - 50° im Laufe von etwa 12 Stdn.),

d) aus Lösebehälter C  
500 Ltr. gew. Wasser  
(Ausspülen des Lösebehälters und der Rohrleitung).

Nach Aufheizung des im Rührbehälter A befindl. Lösungsgemisches (etwa 2,2 cbm) mittels direktem Einleiten von Dampf auf etwa 65-70°C werden unter Rühren bei dieser Temperatur aus dem Vorratsbehälter F (Eisenbehälter v. 30 cbm Inhalt mit Dampfschlange zum Aufheizen) durch ein grobes Filtertuch D (Zurückhaltung von Verunreinigungen) langsam

(260 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Form von) 2,4 cbm einer auf 35-40°C erwärmten, 10,9 Vol%igen Betriebsodalösung (v. Sodabetrieb Op. 50) eingeleitet (1/2 M)

Nach Beendigung der Fällung (Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung im Labor., Sodaüberschuß soll etwa 10 % betragen) wird die Dampfzufuhr in den Rührbehälter A abgestellt, das sich abkühlende Fällungs-

Rührer sind  
mit 2 mm  
Blau bedingt  
beimilliert und  
doppelt ausgegarnert  
zur Verwendung  
in Hochdruck Säure-  
küh...

auf Skala  
Dampfdruckmessung mit Marken (im Abstand v. 5 cm 10 cm Skala = 1 Liter)

F. Wassergrundlagen - Fallfilter, Regel, Fels kondensieren  
pumpt 1 lit, 20°C

Kupferpumpe, 5 lit, soweit pumpen ist 500 l/min

stark sauer (2 lit), 35°C, Pumpen per v. Cl<sup>-</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

in wa. (Kupfer)

Kupferpumpe 5 lit

Kreuzen

Kupferpumpe } 2 lit 6 lit

Aufschichten  
in Trichter

lit in Trichterpumpe 8 lit

240 g / Tag

250 = 62 g

0,25 g/l

1 lit 200 - 300 g

160001066

*Ergebnisse v. Ni-Mg  
Herstell. Ni-Magnesium dr. Feilg. S.  
Impf. 3 1/2 Mt*

*Baf. Carbant*

gemisch noch 3 Stunden und von diesem Zeitpunkt ab alle Stunde je-  
weils 10 Min. verrührt. Nach Abkühlung auf 30-40°C wird das Fällung  
gemisch mittels einer ~~einstrahligen~~ <sup>Stromzeug</sup> Centrifugalpumpe G in eine Filterpres-  
se H (45 Hohlrahmen der Größe: 100 x 100 x 4 cm) gepumpt; Rührbehäl-  
ter A, Pumpe G und Leitung zur Filterpresse werden mit 500 Ltr. gew.  
Wasser nachgespült und dieses Spülwasser ebenfalls in die Filterpres-  
se gepumpt. In der Filterpresse wird das Fällungsgut mit gew. Wasser <sup>Kondenswasser (24 ch.)</sup>  
von 25 - 35°C <sup>19 Min.</sup> solange (etwa 15 Std.) bei 25 - 35°C gewaschen, <sup>F</sup> bis  
das Waschwasser frei von Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>''</sup>), Chlor (Cl<sup>'</sup>) und Soda (CO<sub>3</sub><sup>''</sup>)  
ist (Prüfung). Anschliessend wird das in der Filterpresse noch be-  
findliche Waschwasser durch Druckluft ausgeblasen (Blasedauer 5 Min.)  
Die Filterpresse wird nun geöffnet und das Fällungsgut nacheinander  
in 3 Portionen (je Inhalt von 15 Hohlrahmen) aufgearbeitet. Es kommt  
zunächst in eine Knetmaschine J (Inhalt etwa 1 cbm, Eisenteile mit  
V2A verkleidet), wird dort 5 Minuten geknetet, gelangt dann in eine  
Kuchenpresse K (Eisenteile aluminisiert) und wird von dort durch eine  
Matritze gepresst und in Streifen von etwa 25 x 20 mm auf 76 Alumi-  
niumbleche (Größe 120 x 40 cm) gelegt. Nach Zerschneidung der Stränge  
in Würfel von 25 x 20 x 20 mm mittels einer Schneidevorrichtung L  
(V2A-drähte verspannter Eisenrahmen) gelangen die mit dem Kontakt  
beladenen 76 Bleche in einen Trocknungs<sup>ofen</sup> M (Trocknung mit indi-  
rekt erwärmter Luft) und wird bei 90°C <sup>100°</sup> getrocknet (Temp. im Muffel-  
ofen etwa 340°C) etwa 12 Stdn. getrocknet. Nach beendeter Trocknung  
wird der Kontakt nachgebrochen und in Fässer abgefüllt.

Beansprucht werden bei Herstellung von 240 kg = 1 Partie

BS-Kontakt:  
 2,2 cbm Lösungsgemisch = 1 Fällung = 1 Filterpressen-  
 füllung (von 45 Hohlrahmen) = 3 Knetmaschinenfüllungen = 6 Kuchen-  
 pressefüllungen = 3 . 76 Blechfüllungen = 3 Trocknungsperioden.  
 Der Kontakt soll bei einer Korngröße von 5 - 25 mm ein Schüttgewicht  
 von 0,3 kg/Ltr. und

folgende Analysenwerte zeigen:

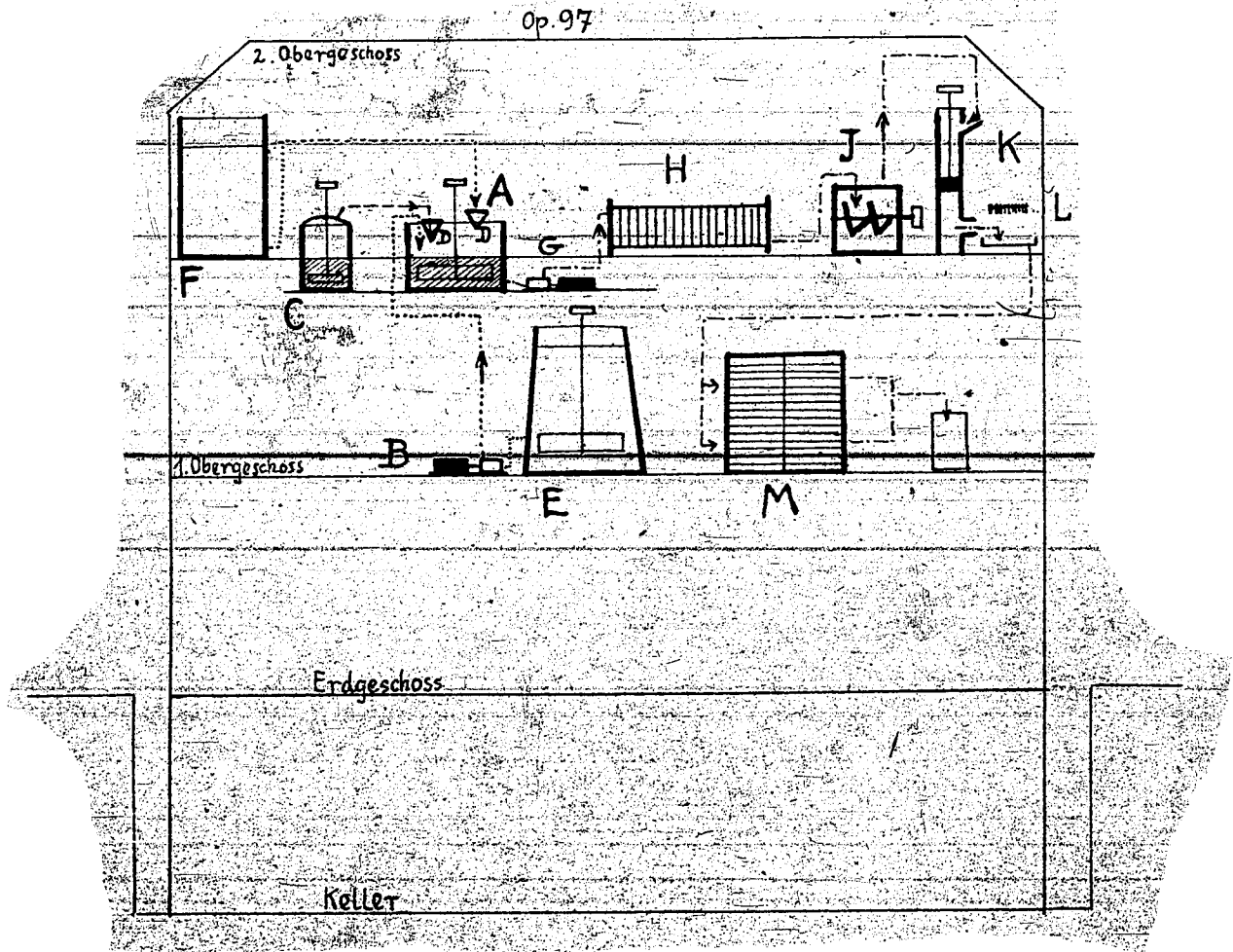
24 %	Ni
11 %	Mg
10 %	H <sub>2</sub> O
frei v.	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
" "	NO <sub>3</sub> <sup>'</sup>
" "	Cl
" "	Fe

*Wenn nur ein Chlorid, kann Kupfer, Magnesium und Kondenswasser, bis 11 frei*



160001067

Bag Target  
2170 3.0/4.03



160001068

Stückzahl v. Kontaktpf. 600-2000ckm/Ni

Ursprung:

a) Angabe Dr. Gögge (Ammoniakfabrik): Temp. 290-330°, Kontaktpf.: von (90% igem. Ck) 50ckm/ckm  
über 120-160 kg Kontakt.  
Kontakt zur Kontaktpf. geringere Co-Mengen  
nicht verwendet.

b) Dr. Köhner 14.1.38 (Am. Lab.):

Vorschrift für die Herstellung von etwa 400 Liter Nickel-Magnesium

Kontakt zur Methansynthese.

(Gew.-Teile Ni : Gew. Teile Mg = 2 : 1)

122.32 kg  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (ca. 20 % Ni enthaltend) werden in 127.5 Ltr.  $\text{H}_2\text{O}$  und 106.50 kg  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 45 Ltr.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 40° gelöst. Zu der auf 60 - 80° erwärmten Mischung läßt man eine über Glaswolle filtrierte heiße Lösung von 150 kg Soda in 300 Ltr.  $\text{H}_2\text{O}$  unter gutem Rühren zulaufen. Das Fällungsprodukt wird nach dem Absitzen zunächst mittels durch Filtration über aktive Kieselsäure gereinigtem Rheinwasser mehrmals dekantiert und dann mit destilliertem Wasser auf der Nutsche gewaschen, wobei es zweckmäßig ist, eine möglichst große Menge Wasser zu verwenden (mindestens 400 Ltr. für die einzelne Wasche). Das Waschen wird fortgesetzt (etwa 15 mal) bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_4$  und  $\text{Cl}'$ -Reaktion. An Stelle von destilliertem Wasser verwendet man besser gutes, über Kieselsäure filtriertes Kondenswasser. Hierauf wird der Niederschlag abgenutscht, in Preßtücher gepackt und in dünnen Schichten längere Zeit gepreßt. Die Preßlinge werden in Würfel von gewünschter etwa 40-50 mm Kantenlänge geschnitten und im Vakuum bei etwa 100° in möglichst dünner Schicht 2 Tage gut getrocknet. Der getrocknete Kontakt, der durch Sieben von Staub und kleineren Stücken befreit wird, erfährt beim Erhitzen auf höhere Temperaturen z.B. 600° noch einen Glühverlust von 45 - 50 %, wobei er etwa bis auf die Hälfte seines Anfangsvolumens schrumpfen kann. Er enthält rund 40 % Ni und 20 % Mg und hat ein Schüttgewicht zwischen 20 und 30.

Eine wesentliche Steigerung der Härte des Kontaktes läßt sich durch Kneten des gewaschenen, abgessaugten Niederschlages erzielen.

IX

## BS - Kontaktanalysen

Hilfsmaterial :

- 1) HCl (1:1) = gleiche Mengen (Vol.) konz. reine eisenfreie HCl und dest. Wasser,
- 2) BaCl<sub>2</sub> 1/g (10 %ig) = 100 g trockenes BaCl<sub>2</sub> gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> dest. Wasser,
- 3) Dimethylglyoximlösung (1 %ig) = 10 g Dimethylglyoxim gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> reinem Alkohol,
- 4) Eisenammoniakalaunlösung: 10 g Eisenammoniakalaun in dest. Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> verd. HNO<sub>3</sub> auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt,
- 5) KMnO<sub>4</sub>-Lösung ( $\frac{n}{10}$ ) = 6,4 g krist. trockenes KMnO<sub>4</sub> in 2000 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst, Lösung eingestellt mit Na-oxalatlösung (nach Sörrensen): 0,1340 g Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entsprechen 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub>-Lösung.
- 6) Mangansulfatphosphorsäurelösung = 67,5 g krist. MnSO<sub>4</sub> unter Zusatz von 138 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (66 %ig) und 130 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in dest. Wasser gelöst, auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt,
- 7) SnCl<sub>2</sub>-Lösung = 62,5 g SnCl<sub>2</sub>·2 aq unter Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl in dest. Wasser gelöst, auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt,
- 8) Methylorange = 10 g pro 1000 cm<sup>3</sup> dest. Wasser

Bag

2170

Targel

30/4.00

a) Bestimmung von Nickel im BS - Kontakt :

0,5 g Kontakt mit 20 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) unter Erhitzen gelöst, nach Zugabe von 5 g NH<sub>4</sub>Cl mit konz. Ammoniakwasser bis zur Blaufärbung versetzt, gekocht und filtriert. Rückstand auf Filter nach 2mal (- zur völligen Entfernung des Nickels) mit HCl, Ammonchlorid und Ammoniakwasser behandelt, Rückstand im Filter (Fe(OH)<sub>3</sub>) für sich weiter behandelt zur Eisenbestimmung (b). Gesamfiltrat + Gesamtwaschwasser bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gebracht, dann siedend heiß mit 50 cm<sup>3</sup> Dimethylglyoximlösung und anschließend 10 Tropfen konz. Ammoniakwasser gefüllt. Niederschlag im Goochtiegel abfiltriert und 10-12 mal mit heißem dest. Wasser ausgewaschen.

Resultat: g Nickeloxim x 0,2031 = g Ni pro 0,5 g Substanz

b) Bestimmung v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im BS - Kontakt :

(Im Anschluß an die "Bestimmung von Nickel im BS-Kontakt" (a).

Das auf dem Filter befindliche Eisenhydroxyd wird in heisser verd. HCl (1:1) gelöst und mit tropfenweise zugegebener SnCl<sub>2</sub>-Lösung zu FeCl<sub>2</sub> reduziert. Nach Abkühlung wird das überschüssige SnCl<sub>2</sub> mit gesättigter HgCl<sub>2</sub>-Lösung zu SnCl<sub>4</sub> oxydiert und das Gemisch nach Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> Mangansulfatphosphorsäurelösung mit  $\frac{n}{10}$  - KMnO<sub>4</sub>-Lösung titriert.

Resultat: cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch x 1,597 = %-Gehalt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Kontakt.

d) Bestimmung von SO<sub>4</sub>" im BS - Kontakt:

2 g Kontakt in 100 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) gelöst, mit konz. Ammoniakwasser bis zur Blaufärbung versetzt, gekocht, in einen 1000 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben filtriert, Filter gut ausgewaschen, Filtrat + Waschwasser auf etwa 100 cm<sup>3</sup> eingedampft, in ein Becherglas gespült, mit 2 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) angesäuert, heiß mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung (10 %ig) unter lebhaftem Umrühren gefällt.

Resultat: g BaSO<sub>4</sub> · 0,4114 = g SO<sub>4</sub>" pro 2 g Kontakt.

c) Bestimmung von Cl' im BS - Kontakt:

2 g gepulv. Kontakt mit dest. Wasser einige Zeit gekocht, filtriert, Filter mit heißem dest. Wasser gewaschen (bis Filtrat frei von Cl'). Filtrat + Waschwasser mit einigen Tropfen HNO<sub>3</sub> angesäuert, 10 cm<sup>3</sup> Ag NO<sub>3</sub>-Lösung ( $\frac{n}{10}$ ) zugegeben und unter

Umrühren erhitzt, bis alles AgCl zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit klar ist. Nach Abkühlung wird die überschüssige Ag NO<sub>3</sub>-Lösung mit Rhodanammunlösung ( $\frac{n}{10}$ ) zurücktitriert (Eisenammoniakalaun als Indikator).

Resultat: Verbrauch (cm<sup>3</sup>)  $\frac{n}{10}$  Ag NO<sub>3</sub>-Lösung + 0,1773 = %-Gehalt an Cl'.

Bag Target  
2170 30/4.03

e) Bestimmung von  $H_2O$  im BS - Kontakt :

10 g bis zur Gewichtskonstanz bei  $105^\circ C$  getrocknet.

f) Bestimmung von  $HNO_3$  im BS - Kontakt :

a) qualitativ : Kontakt gepulvert, mit Wasser ausgelaugt, filtriert, Filtrat versetzt mit  $FeSO_4$ -kristall und konz.  $H_2SO_4$ : bei Anwesenheit von  $HNO_3$ : Auftreten eines braunen Ringes.

b) quantitativ : 5 g in Destillationskolben gegeben, dann 6 g Dearda'sche Legierung und erst  $10\text{ cm}^3$  NaOH-lösg. (35 %ig) (Vorsicht: starke Erwärmung), dann nach und nach noch  $40\text{ cm}^3$  NaOH-lösung (35 %ig) hinzugefügt. Wenn Reaktion beendet, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und entstandenes Ammoniak in einer Vorlage von  $10\text{ cm}^3$  n- $H_2SO_4$  aufgefangen. Überschüssige n- $H_2SO_4$  mit n-NaOH zurücktitriert (Methylorange als Indikator),

Resultat: Verbrauchte  $H_2SO_4$ -Menge ( $\text{cm}^3$ )  $\cdot 1,26 =$   
%-Gehalt an  $HNO_3$ .

g) Bestimmung von Nickel in Nickelnitratlösung :

$10\text{ cm}^3$  Nickelnitratlösung aufgefüllt mit dest. Wasser auf  $200\text{ cm}^3$ , davon  $10\text{ cm}^3$  (=  $0,5\text{ cm}^3$  ursprüngliche Lösung) genommen und siedend heiß das Nickel mit  $50\text{ cm}^3$  Dimethylglyoximlösung und einigen Tropfen konz. Ammoniaklösung gefällt. Weitere Behandlung nach "Bestimmung des Ni im BS - Kontakt" (a).

h) Bestimmung von Sulfidschwefel ( $S^{II}$ ) im BS - Kontakt :

5 g mit HCl (1:1) versetzt und entstehende Gase mittels reinem  $H_2$  durch saure Cadmiumacetatlösung geleitet.

i) Bestimmung v. organ. gebundenem Schwefel im BS - Kontakt :

(Im Anschluß an Bestimmung v. "Sulfidschwefel im BS-Kontakt" (h)  
Der von der Cd-Lösung kommende  $H_2$  mit  $O_2$  an Platin verbrannt, die entstandene  $H_2SO_4$  absorbiert und gravimetrisch über  $BaSO_4$  bestimmt.

j) Bestimmung der Karbonatfällung auf Sodaüberschuß :

Fällungsgemisch filtriert,  $10\text{ cm}^3$  Filtrat mit n- $H_2SO_4$ -lösung titriert (Methylorange als Indikator),

Überschuß soll etwa 5 % betragen.

k) Konzentrationsbestimmungen:

1) HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 35 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge in Wägegglas gefüllt, gewogen (g<sub>1</sub>), vorsichtig 3 cm<sup>3</sup> Säure zugegeben, nach Abkühlung erneut gewogen (g<sub>2</sub>). Säurezugabe = g<sub>1</sub> - g<sub>2</sub> Gramm. Überschüssige Natronlauge zurücktitriert (Methylorange als Indikator),

2) Sodalösung (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt): 10 cm<sup>3</sup>-Lösung titriert mit n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Methylorange als Indikator),

3) Sodalösung (Bikarbonatgehalt) :

10 cm<sup>3</sup>-Lösung mit 8 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge und 35 cm<sup>3</sup> 10 %iger BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Überschüssige Natronlauge zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator),

Verbrauchte Menge (cm<sup>3</sup>) NaOH x 0,84 =

%-Gehalt an Bicarbonat,

428  
2130  
3.0/4.03

Betreff: Versuche über die Methanbildung aus Wassergas mit B.-S. Kontakt aus Op. 97.

Klasse

Abteilung

Patent:

Nr.

Bericht des Herrn Dr. Lohmeyer  
vom 19. Juli 1940.

160001074

Gesehen vom Abteilungsvorstand

Gesehen von der Direktion

Zirkuliert in folgenden  
Abteilungen

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dir. Dr. Müller-Gunrad			
Herrn Dr. Glöth			
Herrn Dr. Hoiler			
Herrn Dr. Lohmeyer			
Herrn Dr. Linck			
4 Reserve			
<i>Ammon Lubos</i>			

Aufzubewahren im Archiv des...

Eingegangen beim Archivar...

Laufende Nr. des Archivs...



Versuche über die Methanbildung aus Wassergas  
mit B.-S.Kontakt aus Op.97.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Gloth wurden im Labor der Gasfabrik Versuche gemacht, die Aufklärung geben sollten über das Mindestverhältnis von CO zu H<sub>2</sub>, welches bei der Methanbildung aus Wassergas eingehalten werden muss, um eine Kontaktverfälschung sicher zu vermeiden. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob es für die Methansynthese schädlich sei, wenn das Wassergas noch die geringen Mengen organischen Schwefel enthalte, die noch nach der Passierung der Schwefelreinigung darin enthalten sind.

Der B-S-Kontakt hatte nach der Analyse des analytischen Labors Op.94 folgende Zusammensetzung:

NiO	34,87 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 %
CaO	1,20 %
MgO	14,26 %
SO <sub>3</sub>	0,08 %
Gesamt-S	0,03 %
CO <sub>2</sub>	28,00 %
Alkalien	0,04 %
Glühverlust	49,20 %

Das zu den Versuchen benutzte Wassergas wurde der allgemeinen Leitung von entschwefeltem Mischgas in Op.299 entnommen. Es hatte in den drei Monaten der Versuchsdauer folgende prozentuale Durchschnittszusammensetzung:

Bag Target  
2170 30/4.00

160001076

Bag 2170 Target -2- 3,0/4,03

	Januar	Februar	März
CO <sub>2</sub>	4,0	4,5	4,7
CO	39,2	38,3	38,9
H <sub>2</sub>	35,2	36,0	35,4
CH <sub>4</sub>	0,2	0,2	0,2
N <sub>2</sub>	21,2	21,0	20,8

Das Gas enthielt nur Spuren von H<sub>2</sub>S, jedoch wechselnde Mengen von organischem Schwefel, der an einzelnen Tagen bis zu 0,6 g S/Nm<sup>3</sup> stieg, da die Kokgasfabrik zeitweilig wegen Kalkmangels mit Gipszuschlag gearbeitet hatte. Vom 7. März ab wurde statt mit Mischgas mit Nullgas gefahren, welches 0,2 g organ.S/Nm<sup>3</sup> enthielt. Die prozentuale Zusammensetzung des Nullgases war im März durchschnittlich:

CO <sub>2</sub>	4,8
CO	39,9
H <sub>2</sub>	53,3
CH <sub>4</sub>	0,2
N <sub>2</sub>	1,8

Um die letzten Spuren von H<sub>2</sub>S zu entfernen, wurde das Gas durch Türme, die mit Bayer-Masse beschickt waren, geleitet. Der organische Schwefel wurde mittels Türmen, die mit F- und M-Kohle gefüllt waren, entfernt.

Um verschiedene CO Verhältnisse im Mischgas zu erhalten, wurde Elektrolytwasserstoff aus Bomben zugemischt.

Als Versuchsanlage wurde diejenige benützt, die in der Braunoxydfabrik Op.97 zur Prüfung ihrer B-S-Kontakte benützt wird. Die Versuchsbedingungen waren anfangs die gleichen wie in Op.97

Reduzierung des Kontaktes mit  
Elektrolytwasserstoff bei 400° C;  
Methansynthese bei 350° - 370° C.

Die Mischung der Gaskomponenten erfolgte durch Zusammenführung von Mischgas und Wasserstoff in einem Dreiwegstück vor der Entschwefelung durch die Türme mit Bayermasse und Aktivkohle. Die

Bag Target  
2170 30/45

Mengenmessung der Komponenten erfolgte durch geeichtete Kapillarströmungsmesser. Die Versuchsanordnung ist in der Skizze 1 schematisch dargestellt.

Als Kontaktbelastung wurde anfänglich die gleiche gewählt, wie die im Labor Op.97 bei der Prüfung von B-S-Kontakten gebräuchliche, nämlich:

126 Ltr. Gas/ 50 cm<sup>3</sup> Kontakt und Stunde bei einer Körnung des Kontaktes von 2-5 mm. Das „Gas“ in Op.97 besteht aus Elektrolyt H<sub>2</sub> und CO im Verhältnis 20:1. Da das benützte Porzellanrohr 24 mm lichte Weite hatte, betrug also die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ca. 10 cm/sek.

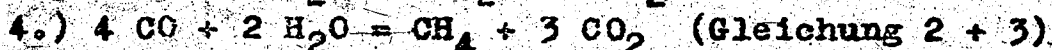
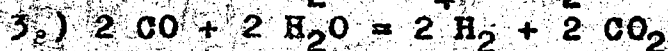
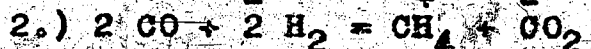
Die Vorversuche ergaben folgendes:

1.) Wurde Mischgas (ohne H<sub>2</sub>Zusatz) methanisiert, so resultierte ein Gas von folgender Zusammensetzung:

CO <sub>2</sub>	35,5 %
CO	0,2 %
H <sub>2</sub>	0,0 %
CH <sub>4</sub>	29,4 %
N <sub>2</sub>	34,9 %

Der Wasserstoff war vollkommen zur Methanisierung verbraucht; der dabei verbliebene CO-Rest war mit dem im Gase enthaltenen und dem bei der Methanisierung gebildeten Wasserdampf zum Teil konvertiert und zum Teil mit dem Konversions-H<sub>2</sub> methanisiert worden. Ausserdem trat eine so starke Ver-  
rußung des Kontaktes ein, dass der Ofen am dritten Tage ver-  
stopft war.

Da bei der Methan-synthese folgende Reaktionen stattfinden können:





so müsste aus dem ursprünglichen Mischgas theoretisch folgende Gaszusammensetzung des „methanisierten“ Gases erhalten werden:

Mischgas	Methanisierung nach		Methanisiertes Gas
	Gleichung 2	Gleichung 4	
Vol.%	Vol.-Teile	Vol.-Teile	Vol.%
CO <sub>2</sub>	4,2	21,8	38,3
CO	39,2	Rest 4,0 Vol + H <sub>2</sub> O Dampf	0
H <sub>2</sub>	35,2	0	0
CH <sub>4</sub>	0,2	17,8	29,0
N <sub>2</sub>	21,2	21,2	32,7

Handwritten annotations in the table:  
 - Under CO<sub>2</sub> (4,2): 4,2, 17,6, 21,8 Vol.  
 - Under CH<sub>4</sub> (0,2): 17,6, 0,2, 17,8 Vol.  
 - Under CO (39,2): 21,8, 3,0, 24,8 Vol.  
 - Under CH<sub>4</sub> (0,2): 17,8, 1,0, 18,8 Vol.

+ ) Feuchtigkeit des nicht getrockneten Gases.

Gefunden wurde also:

	statt theoretisch	durch die Analyse
CO <sub>2</sub>	38,3 Vol.%	35,5 Vol.%
CO	0,0 "	0,2 "
H <sub>2</sub>	0,0 "	0,0 "
CH <sub>4</sub>	29,0 "	29,4 "
N <sub>2</sub>	32,7 "	34,9 "

Da der Stickstoffgehalt zu hoch und der CO<sub>2</sub>-Gehalt zu niedrig gefunden wurde, so müsste auch noch C-Abscheidung stattgefunden haben. Dieses ergibt sich auch aus der C-Bilanz. Statt 67,3 Vol.-Teile mit je 1 C Atom/Molekül in 100 Teilen Ausgangsgas wur

den nur 65,1 Vol.-Teile mit je 1 C Atom/Molekül erhalten. Wie schon gesagt, war denn auch der Ofen am dritten Tage verstopft infolge Russabscheidung. Die Methansynthese hatte derart nachgelassen, dass das Ausgangsgas kurz vor der Ofen-Verstopfung folgende Zusammensetzung hatte:

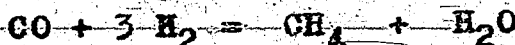
CO <sub>2</sub>	13,7 Vol.-%
CO	31,4 "
H <sub>2</sub>	14,5 "
CH <sub>4</sub>	11,2 "
N <sub>2</sub>	29,2 "

2.) Um die Russabscheidung zu verhindern, wurde Wasserdampf zugesetzt. Da nach Vorversuch 1 sich beim Mischgas 3 Vol.-Teile CO mit H<sub>2</sub>O umzusetzen haben, so ergibt sich bei 126 Ltr./Std. Gasdurchgang, dass 3,8 Ltr.CO/Std. mit H<sub>2</sub>O umgesetzt werden müssen; dies entspricht einem Wasserverbrauch von ca. 3,1 g H<sub>2</sub>O/Std. Es wurde zu dem Versuche - entsprechend den bei einer normalen Konvertierung angewendeten dreifachen theoretischen Wasserdampfmenge - ca. 10 g H<sub>2</sub>O-Dampf/Std. zugesetzt. Die Analysen des Ausgangsgases ergaben folgende prozentuale Gaszusammensetzung:

Mischgas	Ausgangsgas am			
	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4. Tag
CO <sub>2</sub> 4,2 %	33,2	35,7	24,1	15,8
CO 39,2 "	1,5	1,3	1,5	1,0
H <sub>2</sub> 35,2 "	3,3	4,9	21,4	57,0
CH <sub>4</sub> 0,2 "	25,7	25,9	17,2	9,5
N <sub>2</sub> 21,2 "	36,3	32,2	25,8	16,7

Nach 4 Tagen hatte die Methanbildung so stark abgenommen und der Ofenwiderstand so zugenommen, dass der Versuch abgebrochen werden musste. Der Kontakt war verrusst.

3.) Um die Methanisierung in der Hauptsache nach Gleichung 1 (S. 3)



verlaufen zu lassen und um zu sehen, ob bei einem Verhältnis  $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$  keine Kontaktverrussung auftritt, wurde dem Mischgas Elektrolyt- $H_2$  zugesetzt, aber ohne Dampfzusatz gefahren; das Gas wurde vorher mit  $CaCl_2$  getrocknet.

Das Eingangs-Gas hatte folgende prozentuale Zusammensetzung:

$CO_2$	2,0	} Die Gaszusammensetzung schwankte während des Versuches in mässigen Grenzen; der CO-Gehalt stieg jedoch nicht über 20 % und der $H_2$ -Gehalt fiel nicht unter 60 %.
CO	20,2	
$H_2$	66,4	
$CH_4$	0,2	
$N_2$	11,2	

Das Ausgangsgas hatte nach der Methanisierung folgende prozentuale Zusammensetzung:

	1.Tag	3.Tag	5.Tag	7.Tag	9.Tag	11.Tag	Theoretische Zusammensetzung
$CO_2$	4,6	7,8	10,2	10,2	8,2	34,8	5,1
CO	3,1	3,6	3,4	5,0	4,8	1,2	0
$H_2$	25,7	47,6	38,0	40,8	40,1	15,4	14,7
$CH_4$	44,4	18,2	23,0	22,2	22,8	12,4	51,8
$N_2$	22,2	22,8	25,4	21,8	24,1	36,2	28,4

Am zwölften Tage war der Ofen infolge Russabscheidung verstopft. Da sich noch erhebliche Mengen CO und  $H_2$  im Ausgangsgase zeigten, so war bei dem Versuche die Gasgeschwindigkeit zu gross gewesen.

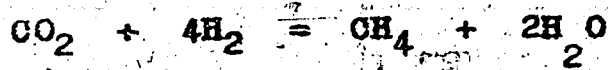
Aus diesen Vorversuchen ergibt sich folgendes:

1.) Bei der Methanisierung von Mischgas mit B-S-Kontakt findet wenn nicht genügend  $H_2$  vorhanden ist, neben der Methanisierung von CO und  $H_2$  auch eine Konvertierung von CO mit dem bei der Methanisierung gebildeten  $H_2O$  statt. Gleichzeitig erfolgt Russabscheidung, die zwar durch Wasserdampfzusatz verringert, aber nicht gänzlich vermieden werden konnte.

2.) Auch beim Verhältnis  $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$  findet noch geringe Kontaktverrussung statt, wenn das Gas noch ausserdem  $CO_2$  enthält. Denn

- 7 -

dieses  $\text{CO}_2$  wird nach Gleichung 5 ( S.3)



auch zu Methan reduziert und infolge  $\text{H}_2$ -Mangels tritt dann C-Abscheidung ein.

Der  $\text{H}_2$ -Gehalt muss also, um Verrussung sicher zu vermeiden, mindestens betragen:

die dreifache Menge des CO-Gehaltes plus  
der vierfachen Menge des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes.

3.) Die Kontaktbelastung:  $50 \text{ cm}^3$  Kontakt und 126 Ltr. Mischgas/Std. ist im vorliegenden Falle zu hoch. Die Verweilzeit ist zur Umsetzung zu kurz, da die Kontaktbelastung nicht von der Gasmenge selbst, sondern von dem Gehalt an CO +  $\text{CO}_2$  abhängt. Bei der E-S-Kontaktprüfung in Op. 97 wird, da das Gas ca. 5 % CO enthält, der Kontakt mit 6 Ltr. CO/Std. belastet, beim Versuch 3 dagegen aber mit 28 Ltr. (CO+ $\text{CO}_2$ )/Std.

Bei dem nun folgenden Hauptversuch wurde der Kontakt geringer belastet und zwar wurde bei  $100 \text{ cm}^3$  Kontaktfüllung mit 65 Ltr. Gas/Std. gefahren. Das Gas war mit  $\text{H}_2$  gemischt, sodass ein Verhältnis von  $\frac{\text{CO}}{\text{H}_2} = \frac{1}{3}$  und von  $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2} = \frac{1}{4}$  dergestalt eingehalten wurde, dass höchstens ein  $\text{H}_2$ -Überschuss, aber niemals zu wenig  $\text{H}_2$ , vorhanden war. Das Gas enthielt ca. 21 % (CO+ $\text{CO}_2$ ). Die Kontaktbelastung betrug also stündlich ca. 14 Ltr. (CO +  $\text{CO}_2$ )/ $100 \text{ cm}^3$  Kontakt.

Dieser Versuch läuft ununterbrochen seit dem 5. Januar 1940; also bis jetzt 1/4 Jahr. Die Methanbildung nahm in dieser Zeit nicht ab; Russabscheidung trat nicht ein. Die Umsetzung von CO und  $\text{CO}_2$  zu Methan erfolgt zu 98-100 %. Ein geringer CO oder  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Ausgangsgases (ca. 0,2 %) konnte durch Nachverbrennung in einem nachgeschalteten Ofen restlos zu Methan reduziert werden. Der Versuch läuft noch weiter, jedoch seit Anfang März statt mit Mischgas mit entschwefeltem Nullgas, da die Leitungen aus betrieblichen Gründen umgeschaltet wurden. Es wurden

folgende Resultate erhalten:

**Eingangsgaszusammensetzung  
vor der Methanisierung.**

Mischgas + H <sub>2</sub>	
CO <sub>2</sub>	2,0 %
CO	18,8 "
H <sub>2</sub>	67,8 "
CH <sub>4</sub>	0,2 "
N <sub>2</sub>	11,0 "

**Nullgas + H<sub>2</sub>**

CO <sub>2</sub>	1,6 %
CO	22,3 "
H <sub>2</sub>	74,5 "
CH <sub>4</sub>	0,1 "
N <sub>2</sub>	0,4 "

**Ausgangsgaszusammensetzung  
nach der Methanisierung:**

CO <sub>2</sub>	0,0 %
CO	0,0 "
H <sub>2</sub>	17,2 "
CH <sub>4</sub>	53,0 "
N <sub>2</sub>	29,8 "

CO <sub>2</sub>	0,2 %
CO	0,0 "
H <sub>2</sub>	5,2 "
CH <sub>4</sub>	92,8 "
N <sub>2</sub>	1,8 "

Hierbei ist zu bemerken, dass für Nullgas die stündliche Belastung entsprechend dem höheren (CO + CO<sub>2</sub>) Gehalt (ca. 24 % statt 20 %) auf 55 ltr./Std. herabgesetzt werden musste, um 98-100 %ige Methanbildung zu erzielen.

Um Klarheit über die Zusammensetzung der methanisierten Gase zu erhalten, die bei verschiedenen CO-Verhältnissen des Mischgases erhalten werden, wurden diese errechnet. Sie sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in der Skizze 2 graphisch dargestellt; in der gleichen Tabelle wurden die unteren Heizwerte mit verzeichnet und die entstehenden Wärmeverluste. Diese wurden in Skizze 3 dargestellt mit Angaben, wieviel Mischgas methanisiert werden muss, um 1 cbm „methanisiertes Gas“ zu erhalten.

Neben diesen Versuchen wurde noch der Einfluss von Spuren anorganischen und organischen Schwefels, wie sie im Mischgas enthalten sind, auf den Kontakt untersucht. Die Versuche ergaben folgendes:



30/4-03  
Tafel2170  
Bag

- 6 -

1.) Selbst geringste Spuren von  $H_2S$  vergiften den Kontakt; der Kontakt hält den Schwefel vollkommen zurück, sodass im Ausgangsgas kein  $H_2S$  mehr nachweisbar ist.

2.) Der im Mischgas enthaltene organische Schwefel wird von dem Kontakt ebenfalls vollkommen zurückgehalten, sodass im Ausgangsgas weder  $H_2S$  noch organischer Schwefel nachweisbar ist. Erst wenn die Methanumsetzung erheblich nachgelassen hat infolge von Kontaktvergiftung, tritt im Ausgangsgas Schwefel auf und zwar nicht als organischer Schwefel, sondern als  $H_2S$ . Setzt der Kontakt praktisch nicht mehr um, so erscheint der Schwefel im Ausgangsgas wieder in organischer Form, nur ein geringer Teil - wohl in Folge von thermischer Zersetzung - ist in  $H_2S$  umgewandelt.

Der im Kontakt zurückgehaltene Schwefel liegt fast ausschliesslich als Sulfid-S vor und betrug nach der Analyse des Analyt.Labors.Op.!

94.

S (gesamt)	: 6,12 %	Davon:
Sulfat-S	: 0,37 %	
Sulfid-S	: 5,61 %	
S organ.	: 0,14 %	

Bei dem vorstehenden S-Gehalt des Kontaktes war die Methanbildung aus  $CO$  und  $H_2$  auf ca. 2 % des Sollwertes zurückgegangen.

Die ersten Spuren von  $H_2S$  traten im Ausgangsgas auf, als die Methanumsetzung bis auf ca. 5 % des Sollwertes abgefallen war.

Schon nach kurzer Zeit trat auch organischer Schwefel im Ausgangsgas auf. Danach passierte das Gas den Ofen fast unverändert. Es wurden nur noch 0,8 % Methan gebildet (statt 92,8 %  $CH_4$ ). Der S-Gehalt des Ausgangsgases betrug:

4,2 mg anorgan.S u. 13,5 mg organ.S/ $Nm^3$  ;

während im Eingangsgas ca. 0,1 g organ.S/ $Nm^3$  enthalten war. Hier wurde der Versuch abgebrochen und der Schwefel im Kontakt bestimmt. Das Ergebnis war das vorstehende.

Der Zeitpunkt des Auftretens von S im Ausgangsgas in Abhängigkeit

von der Methanumsetzung ist in Skizze 4 dargestellt.

### Zusammenfassung.

Bei den Versuchen, welches  $\frac{CO}{H_2}$  Verhältnis bei der Methanisierung von Wassergas bzw. Mischgas mit B-S-Kontakt einzuhalten ist, um eine Russabscheidung sicher zu vermeiden, wurde gefunden:

- 1.) Für die Russabscheidung ist nicht nur das  $\frac{CO}{H_2}$  Verhältnis zu beachten, sondern auch das  $\frac{CO_2}{H_2}$  Verhältnis.
- 2.) Es findet keine Russabscheidung mehr statt, wenn das Verhältnis  $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$  und das Verhältnis  $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4}$  ist:  
entsprechend den Umsetzungsformeln:  

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \text{ und}$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O.$$
- 3.) Bei einem Verhältnisse  $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{1}$  bis  $\frac{1}{3}$  trat Russabscheidung auf, die durch  $H_2O$  Dampfzusatz fast ganz zu verhindern war.
- 4.) Bei einem Verhältnis  $\frac{CO}{H_2}$  unter  $\frac{1}{1}$  war stets starke Russabscheidung vorhanden, die auch durch  $H_2O$ -Dampf nicht verhindert wurde.
- 5.) Bei einem Verhältnis von  $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$  und  $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4}$  wurde der B-S-Kontakt bis heute 1/4 Jahr gefahren. Er läuft z.Zt. noch in unverminderter Güte weiter. Der Umsatz ist 99-100 %. Ein geringer CO und  $CO_2$  -Gehalt im Ausgangsgas kann durch Nachverbrennung restlos entfernt werden.
- 6.) Die Belastung des Kontaktes richtet sich nach dem CO und  $CO_2$ -Gehalt des Gases. Bei einer stündlichen Belastung von ca. 15 Ltr.  $(CO + CO_2)/100 \text{ cm}^3$  Kontakt - wobei das Verhältnis von

$\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{10}$  war - wurde 99-100 %ige Methanbildung erreicht.

- 7.) Das Gas muss vollkommen S-frei sein. Auch Spuren organischen Schwefels vergiften den B-S-Kontakt. Wenn S-haltiges Gas verwendet wird, so tritt im Ausgangsgas erst dann S auf, wenn die Methanumsetzung auf ca. 5 % des Sollwertes gefallen ist. Sämtlicher S ist bis dahin vom Kontakt in Form von Sulfid S zurückgehalten worden.



J. V. Hodler

Tabelle 1.

CO H <sub>2</sub> Verhältnis	Gaszusammensetzung vor der Methanisierung						Gaszusammensetzung nach der Methanisierung						Mischgas- menge, die 1 Nm <sup>3</sup> me- thanisiertes Gas ergeben Nm <sup>3</sup>	Wärme- inhalt, der Misch- gasen- gen aus vorste- hender Spalte Cal.	Wärme- verlust bei Her- stellung von 1 Nm <sup>3</sup> methanis. Gas Cal.	
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Kv/m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / Nm <sup>3</sup>				Cal
	%	%	%	%	%	Cal	%	%	%	%	%	%				Cal
Mischgas (ursprüng- lich)	4,2	39,2	35,2	0,2	21,2	2106	38,3	-	-	29,0	32,7	2480	1,543	3250	770	
CO:H <sub>2</sub> = 1:1	4,0	37,7	37,7	0,2	20,4	2125	36,7	-	-	30,6	32,7	2616	1,605	3411	795	
1:2	2,9	27,4	54,8	0,1	14,8	2244	21,6	-	-	45,7	32,7	3907	2,212	4956	1049	
1:3	2,3	21,5	64,5	0,1	11,6	2316	6,5	-	-	60,8	32,7	5199	2,817	6521	1322	
+) 1:3,33	2,1	19,7	67,5	0,1	10,6	2339	-	-	-	67,3	32,7	5754	3,077	7197	1443	
1:4	1,9	17,7	70,8	0,1	9,5	2364	-	-	25,7	50,0	24,3	4935	2,544	6015	1080	
1:5	1,6	15,0	75,0	0,1	8,3	2390	-	-	48,7	34,5	16,8	4202	2,060	4924	722	
1:6	1,4	13,0	78,4	0,1	7,1	2417	-	-	60,8	26,4	12,8	3820	1,805	4363	543	
1:7	1,2	11,5	81,0	0,1	6,2	2439	-	-	68,7	21,1	10,2	3570	1,647	4018	448	
++) 1:20	0,2	4,6	92,0	-	3,2	2503	-	-	90,9	6,1	3,0	2858	1,182	2958	100	

$\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{3}$

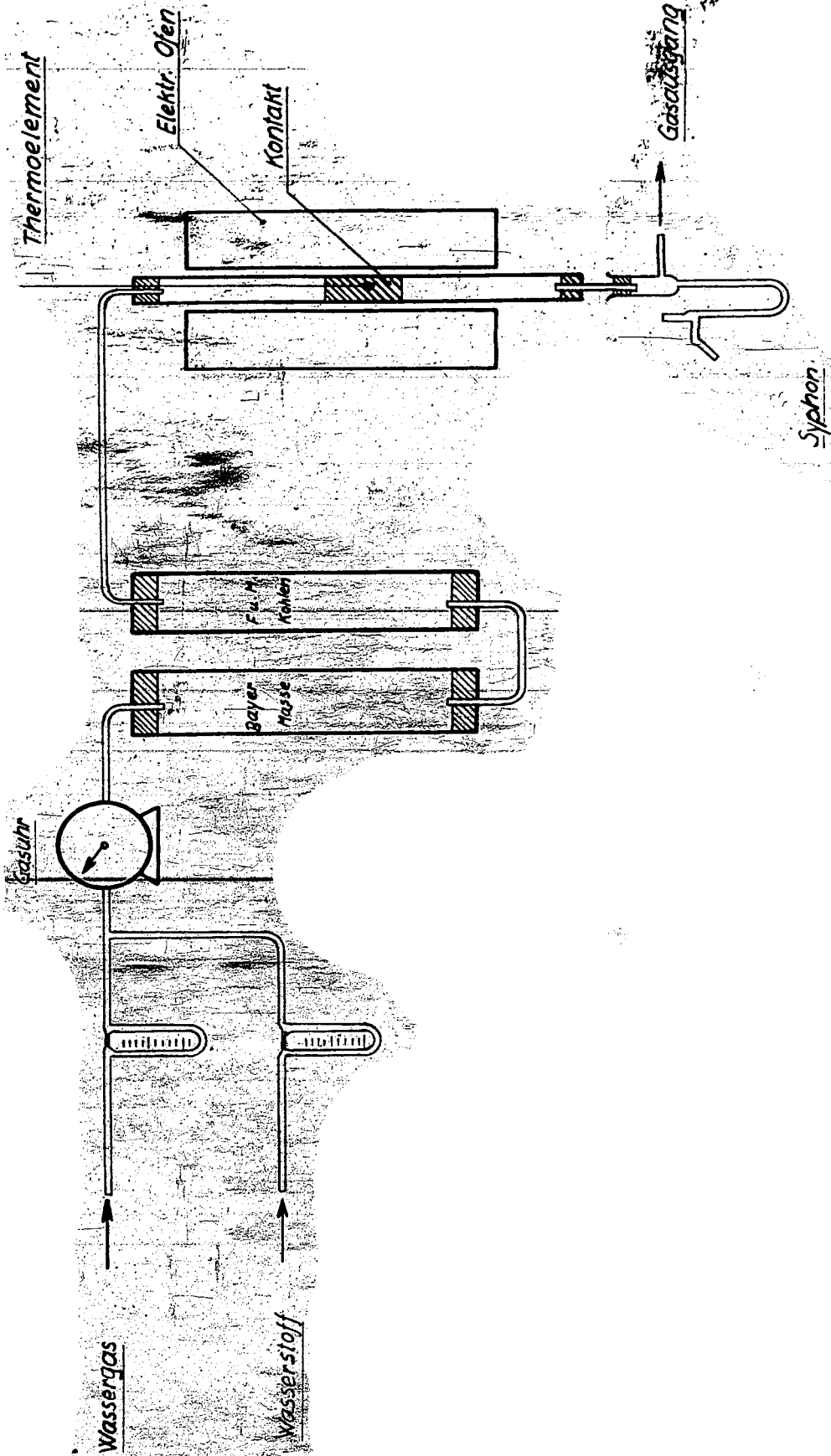
$\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4}$

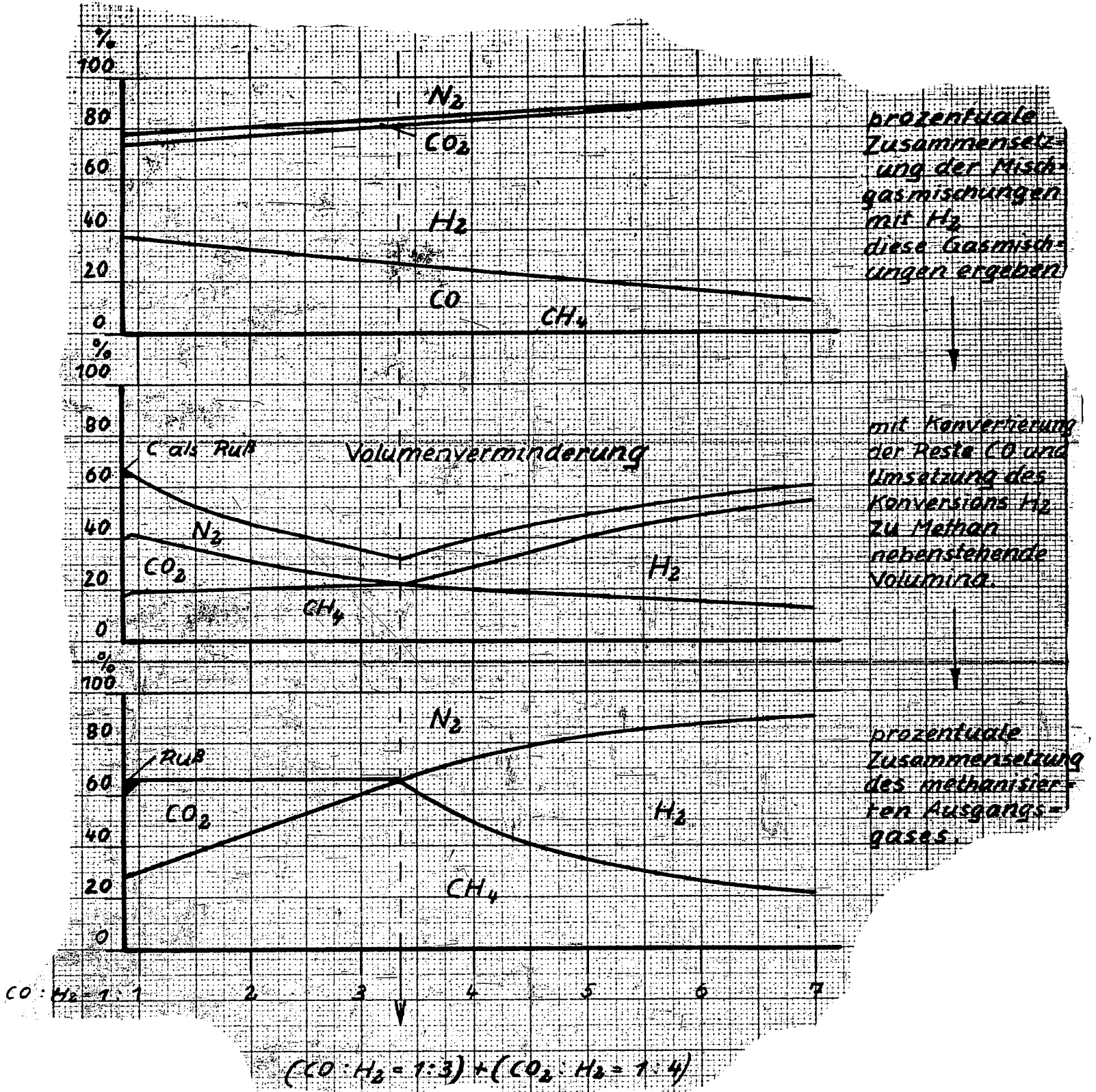
$\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$

$\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{4}$

+) Entspricht einem Verhältnis von

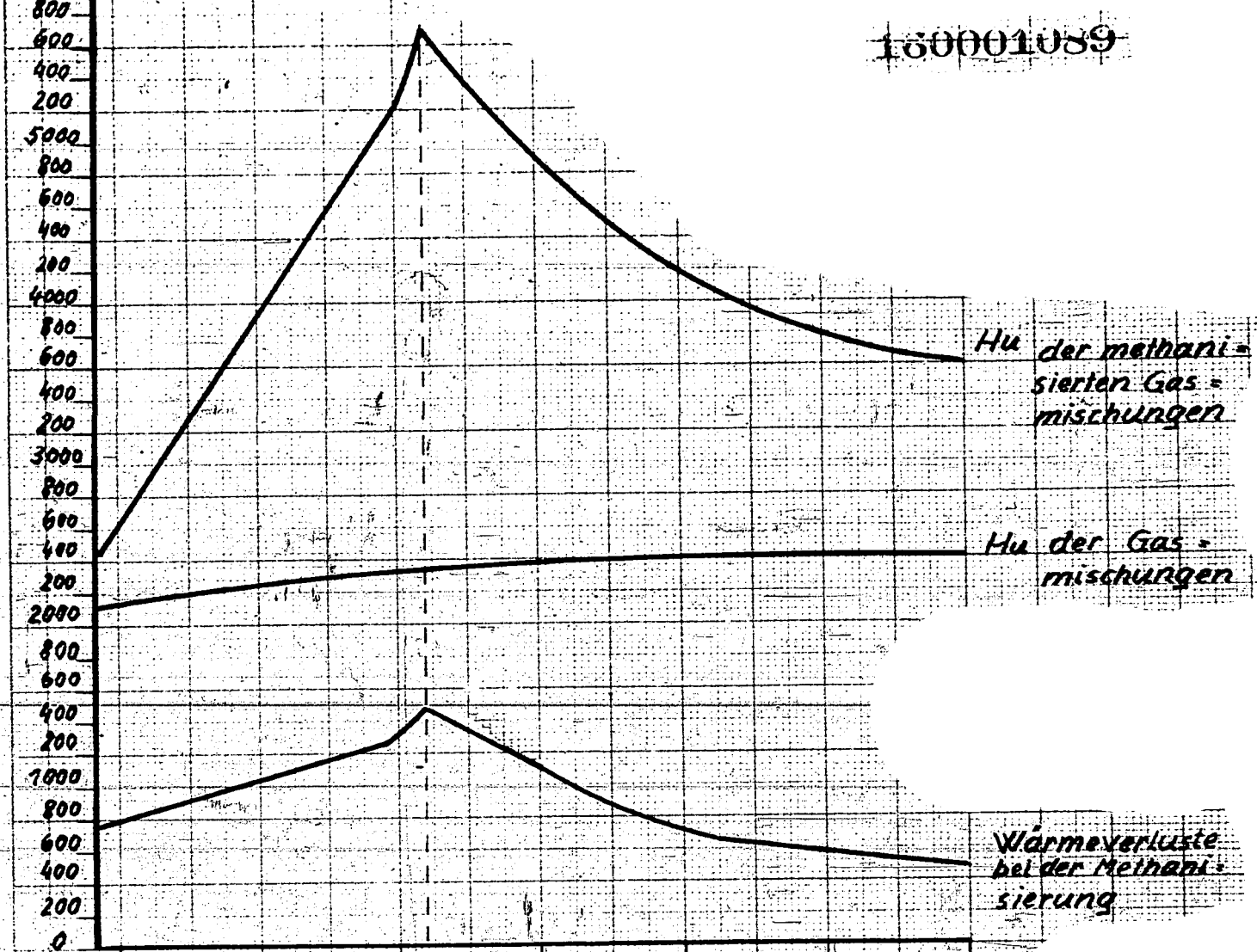
++) Entspricht dem CO<sub>2</sub>-Verhältnis, bei dem der B-S-Kontakt in Op.97 geprüft wird.





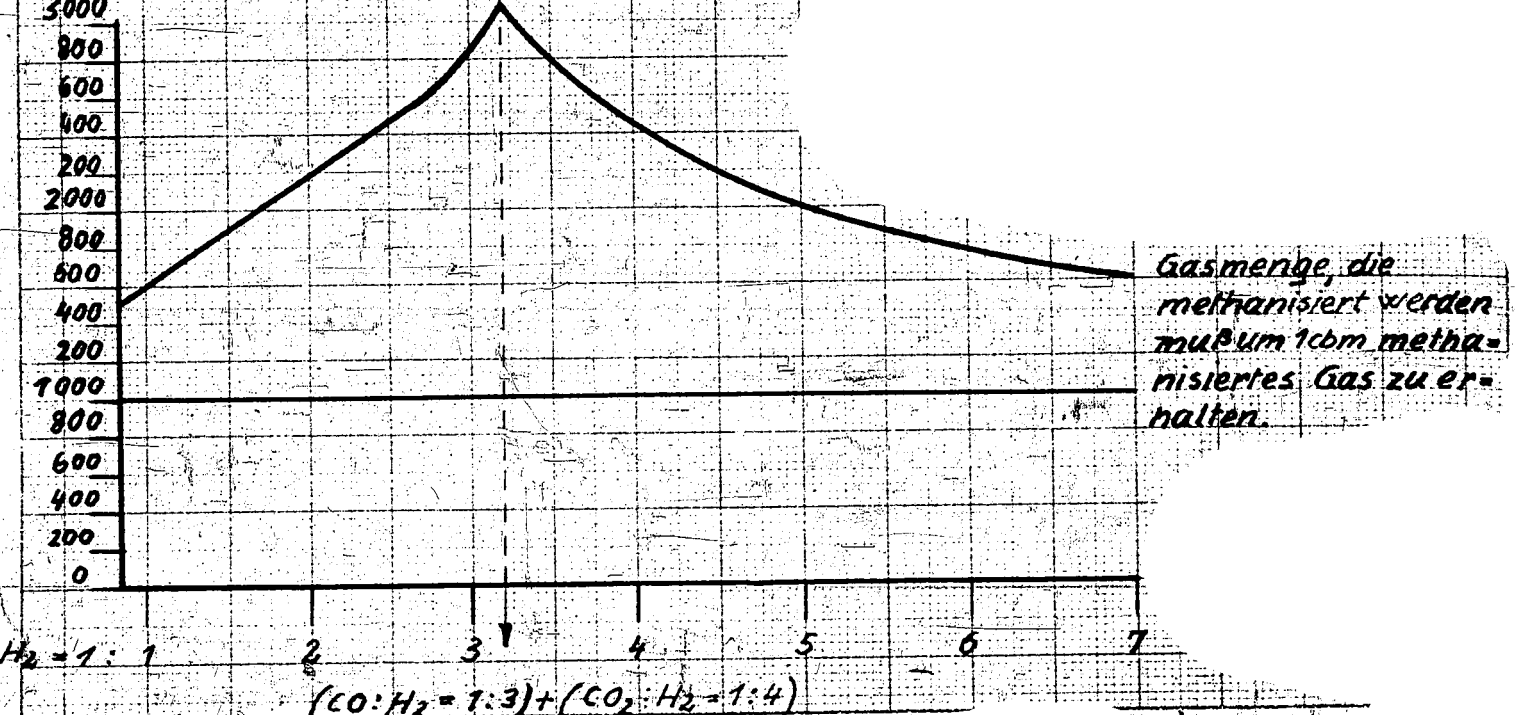
130001089

Cal/Nm<sup>3</sup>



CO: H<sub>2</sub> = 1:1      2      3      4      5      6      7

Liter



CO: H<sub>2</sub> = 1:1      2      3      4      5      6      7

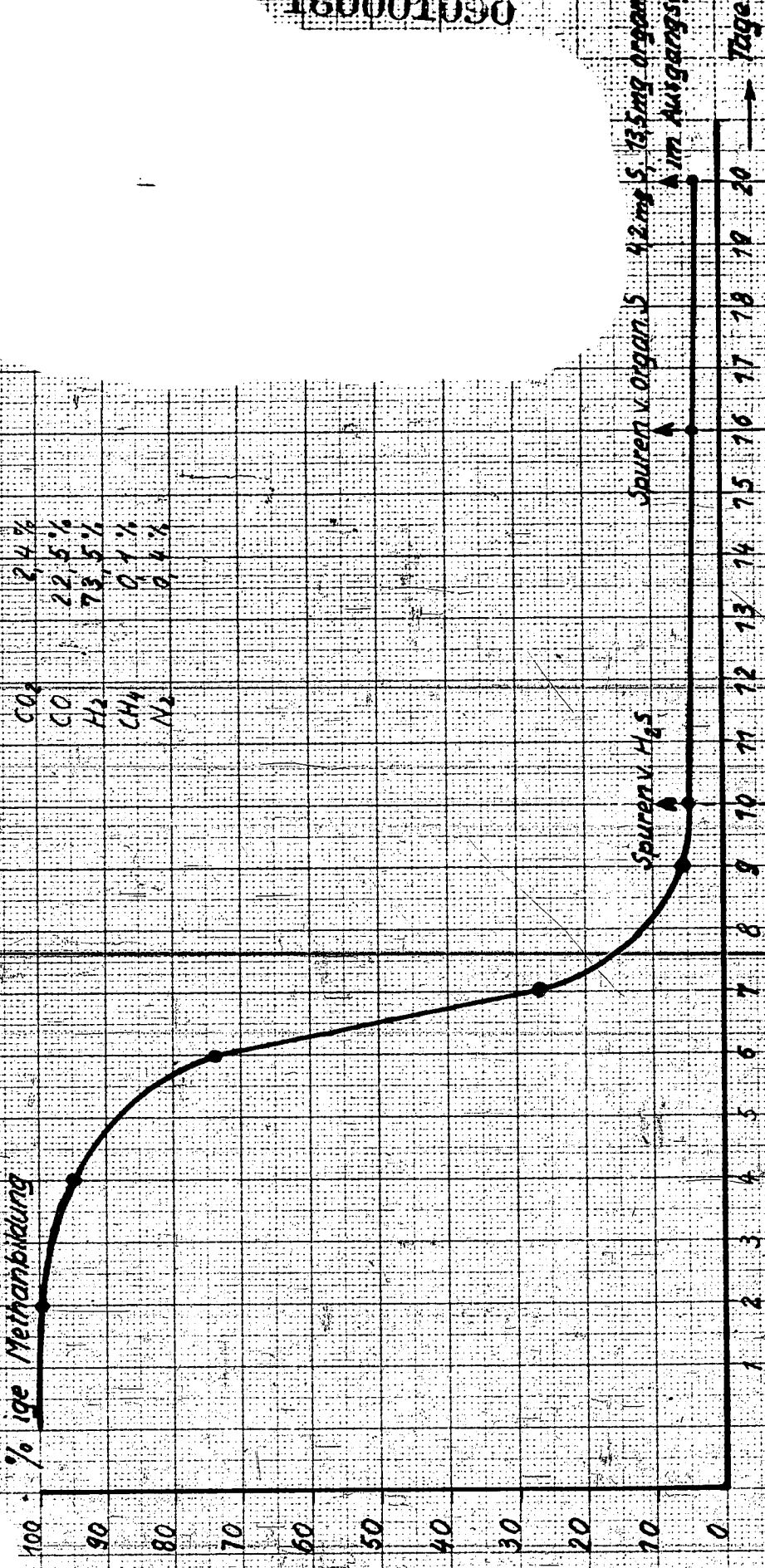
(CO: H<sub>2</sub> = 1:3) + (CO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> = 1:4)

160001090

Kontaktbelastung 4.5 Ltr Mischgas / 100 cm<sup>3</sup> Kontakt / Stunde

% ige Methanbildung

CO <sub>2</sub>	24%
CO	22.5%
H <sub>2</sub>	73.5%
CH <sub>4</sub>	1%
N <sub>2</sub>	0.4%



Laufzeit des Kontaktgases



A k t e n - N o t i zOrientierende Versuche über den Methanisierungs-  
kontakt.

- I.) In der Kontaktfabrik Op 97 wird ein zur CO-methanisierung dienender Methanisierungskontakt (BS-Kontakt: etwa 24 % Ni, 12 % Mg, 28 % CO<sub>2</sub>) hergestellt. Es sollte eine geeignete Prüfmethode dieses Kontaktes ausgearbeitet sowie eine Reihe praktisch wichtiger Fragen (Einfluß von Vorbehandlung, Temperatur, Fremdstoffen, CO-belastung usw.) geklärt werden. Die Versuche wurden in den Jahren 1938-41 mit den verschiedensten Labor- und Betriebs-BS-Kontakten (Korngröße 2-5 mm; 40-100 cm Kontakt in Porzellanrohr v. 25 mm Weite), die zunächst etwas sulfathaltig, später aber wegen des ungünstigen Einflusses von S sulfatfrei hergestellt waren, ausgeführt. Das durch Mischen von Wasserstoff und CO (aus Flaschen) hergestellte zu methanisierende Mischgas (126 l/Std.) bestand aus 95 % H<sub>2</sub> und 5 % CO. Es wurde zunächst ungereinigt, später jedoch, als sich der im Wasserstoff vorhandene organische S (0,1-1 mgr/cm als schädlich erwies, mittels Gasreinigungsmasse und nitrierter M-Kohle entschweifelt. Die "Normalfahrweise" bestand darin, daß der Kontakt zunächst im Wasserstoffstrom (120 l/Std.) auf 400°C angeheizt und 4 Std. bei 400° mit H<sub>2</sub> behandelt, dann nach Einstellung einer Versuchstemperatur von 350°C nach Zumischen von CO (6 l/Std.) mit dem so hergestellten Mischgas bei 350° gefahren wurde. Das Ausmaß der Methanisierung bei den einzelnen Versuchen wurde gasanalytisch (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) verfolgt.

II.) Ergebnisse:a) Anspringen des Kontaktes.

Wird der Kontakt langsam im Mischgasstrom aufgeheizt, so tritt bei noch relativ niedriger Temperatur - etwa im Gebiet von 180 bis 220°C - plötzlich eine mehr oder weniger starke Temperaturerhöhung (oft bis über 400° C) ein: der Kontakt springt an und "methanisiert" unter gleichzeitiger Wasserbildung. Wird hierbei eine Überhitzung des Kontaktes vermieden (vorübergehendes Abschalten der elektr. Ofenheizung) und eine Versuchstemperatur von 350°C eingestellt, so läßt sich eine völlige Methanisierung des CO im Mischgas erzielen.

Beim Aufheizen des Kontaktes im Wasserstoffstrom tritt das Anspringen erst ein, wenn CO zugeführt wird. Durch vorsichtige Zugabe des CO und gleichzeitige Reduzierung der Ofenheizung kann man erreichen, daß die Kontakttemperatur sich beim "Anspringen" nicht wesentlich ändert.

Der grüne Frischkontakt besitzt nach dem Versuch eine hellgraue Farbe und ist infolge seiner CO<sub>2</sub>-abgabe beim Anheizen, um etwa 30-40 % seines Vol. gesintert. Ein Zerfall wurde nicht beobachtet.

b) Schwefelempfindlichkeit.

Anorgan.S (H<sub>2</sub>S) erweist sich in dem untersuchten Temperaturbereich bereits in sehr geringer Menge als ein starkes Kontaktgift. Es wirkt um so rascher, in je stärkerer Konzentration es im Mischgas vorhanden ist. Der S wird hierbei vom Kontakt unter Sulfidbildung (S<sup>n</sup>) aufgenommen.

Vers. Nr.	Vers. temp. °C	S - Gehalt im Mischgas		Vergiftung (5 % CO im Abgas) nach Betriebs-Stdn.	%Gehalt d. Kontaktes nach d. Versuch an	
		Vol%	mgr/cbm		Ni	S <sup>n</sup>
29	350	0,00025	83	95	48,2	0,9
28	350	0,0125	163	55	48,2	5,2
27	350	0,025	330	45	47,4	7,1
26	350	0,05	660	15	46,1	11,8

Auch der im Wasserstoff vorhandene org. Schwefel (0,1-1 mgr/cbm) verursacht im Dauerversuch eine langsam zunehmende Vergiftung des Kontaktes. Das Mischgas wurde daher, wie bereits erwähnt, entschwefelt.

Eine bei tieferer Temperatur (z.B. 350°C) durch H<sub>2</sub>S hervorgerufene Kontaktvergiftung kann durch Anwendung einer höheren Fahrtemperatur (z.B. 600°C) wieder ausgeglichen, d.h. eine völlige Methanisierung bei dieser Temperatur wieder erreicht werden (Vers. 67, 68 --- 0,01 % H<sub>2</sub>S im Mischgas). Auch eine bei höherer Temperatur (Vers. 69 --- 600°C 0,01 % H<sub>2</sub>S) durchgeführte Vergiftung geht bei derselben Temperatur wieder langsam zurück, sobald die H<sub>2</sub>S-Zugabe abgestellt wird. Der vom Kontakt aufgenommene S wird hierbei - wenigstens teilweise - wieder als H<sub>2</sub>S abgegeben. Bei Rückkehr auf die tiefere Temperatur (350°C) tritt die Kontaktschädigung wieder in Erscheinung, der frühere gute Umsatz des CO wird nicht mehr erreicht (Vers. 67 --- wieder 4 % CO im Abgas). Erschwerend für eine Entschwefelungsbehandlung bei höherer Temperatur ist allerdings die Tatsache, daß der Kontakt bei höherer Temperatur nur begrenzt haltbar ist und zu einem Zerfall neigt (vgl. Temperaturempfindlichkeit).

Ein Sulfatgehalt des Kontaktes, herrührend von der Verwendung von NiSO<sub>4</sub> als Ausgangsmaterial für die Kontaktherstellung, erweist sich in der angewandten geringen Menge als unschädlich. So lief z.B. ein sulfathaltiger Kontakt (Vers. 52 --- 0,85 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 350° u. 500°) 75 Tage lang ohne Nachlassen seiner Aktivität. Eine teilweise Umwandlung des Sulfat-S in Sulfid-S wurde am Kontakt festgestellt (nach d. Vers. 0,18 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,19 % S<sup>n</sup>).

Diese bereits auch bei früheren Versuchen beobachtete Umwandlung des Sulfat-S am Kontakt in Sulfid-S, die nicht näher untersucht wurde, läßt das Auftreten einer Kontaktschädigung bei stärkerer Anreicherung des Sulfid-S auf dem Kontakt als durchaus möglich erscheinen. Vorsichtshalber wurde daher die betriebsmäßige Kontaktherstellung auf Ni-nitratbasis umgestellt.

Einige sulfathaltige Kontakte, durch Umfällen sulfatfrei hergestellt, liefen durchweg gut (Vers. 39 - 350°C, 120 Tage Laufzeit ohne Aktivitätsnachlaß).

Eine geringe Erhöhung der Giftfestigkeit des Kontaktes gegen Schwefel ließ sich durch Zusatz von 3 % Chromoxyd (Vers. 62) bzw. 3 % Wolframoxyd (Vers. 61) erreichen; nach Zusatz größerer H<sub>2</sub>S-Mengen trat jedoch auch hier ein rasches Nachlassen der Methanisierung ein, sodaß auch diese Kontakte für einen Dauerbetrieb nicht geeignet waren. Weitere Versuche zur Herstellung giftfester Kontakte wurden nicht ausgeführt.

#### c) Temperaturrempfindlichkeit.

Eine praktisch völlige Methanisierung des CO im Mischgas konnte stets im Temperaturgebiet von etwa 220 bis 600°C erzielt werden. So lief z.B. ein Kontakt (Vers. 58) 67 Tage lang bei 600°C, ein anderer Kontakt (Vers. 46) 69 Tage lang bei 350°C + 32 Tage bei 500°C + 33 Tage bei 550°C + 8 Tage bei 600°C + 5 Tage bei 650°C, im ganzen also rund 5 Monate, ohne Nachlassen der Methanisierung.

Bei höherer Temperatur z.B. 700°C wurde (Vers. 63) ein geringer Aktivitätsabfall beobachtet; bei anderen Versuchen traten bei höheren Temperaturen Störungen durch Zerfall des Kontaktes ein. So mußte z.B. der oben erwähnte Kontakt Versuch 46 nach 5 monatl. Laufzeit abgestellt werden, weil durch Zerfall des Kontaktes der Ofen verstopft war. Die Versuche weisen darauf hin, daß im Dauerbetrieb eine obere Temperatur von 600°C nicht überschritten werden soll.<sup>1)</sup> Lokale Überhitzung des Kontaktes ist zu vermeiden. Für die Praxis ergibt sich hieraus die Forderung einer guten Wärmeabfuhr.

\*) für Versuche  
im Labor.  
maßstabe

Eine vorübergehende Durchführung der Methanisierung im Bereiche der Anspringtemperatur (180-220°C) hat, solange sie nur wenige Stunden dauert, keine nachteilige Folgen auf die Methanisierung (Vers. 63, 66). Bei längerem Verweilen im Bereiche der Anspringtemperatur tritt jedoch nach kurzer Zeit ein völliges Versagen des Kontaktes ein. Dieses Versagen verschwindet jedoch wieder, wenn der Kontakt anschließend bei höherer Temperatur, z.B. 350°C gefahren wird. Bei Rückkehr in das tiefere Temperaturgebiet tritt das Versagen des Kontaktes erneut ein. Dieser Effekt läßt sich wiederholen (Vers. 65, 66, 67). Die Tatsache dieser in zahlreichen Versuchen beobachteten Aktivitätsänderung läßt sich durch die Annahme erklären, daß in dem kritischen Temperaturbereich aus CO + H<sub>2</sub> Nebenprodukte entstehen, die die Kontaktoberfläche verschmieren und sie für die Methanisierung unbrauchbar machen, die aber bei höherer Temperatur, d.h. oberhalb des krit. Temperaturbereiches, wieder verschwinden und die Oberfläche wieder freigeben. Ob und wie weit bei längeren Dauerversuchen und vor allem bei der Behandlung des Kontaktes im praktischen Betriebe im kritischen Temperaturbereich doch eine Dauerschädigung des Kontaktes eintritt, kann nur das Experiment entscheiden. Allerdings ist diese Frage für den Methanisierungsprozeß in der Praxis insofern ohne Bedeutung, da die im kritischen Temperaturgebiet eintretende Aktivitätsverminderung durch einfache Maßnahmen (vgl. Kontaktvorbehandlung) umgangen werden kann. Versuche zur weiteren Aufklärung dieses Vergiftungseffektes wurden nicht ausgeführt. Es wurde lediglich festgestellt, daß ein im kritischen Temperaturgebiet geschädigter Kontakt beim Ausbau stets von dunkler, beinahe schwarzer Farbe war und stets C enthielt.

1) Im prakt. Betrieb ist diese hohe Temperatur zu vermeiden u. als normale Fausttemperatur eine Temperatur von 300-350°C zu wählen.

d) Kontaktvorbehandlung.

Die Vergiftung des Kontaktes im kritischen Temperaturgebiet trat nie auf bzw. ließ sich stets umgehen, wenn, wie zahlreiche Versuche zeigen, der Kontakt nicht im Mischgasstrom, sondern in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgeheizt und erst nach Überschreiten des kritischen Temperaturgebietes, z.B. bei 350°C mit Mischgas behandelt wurde.

Anstelle des Wasserstoffs kann nun auch Luft (Vers.63), Stickstoff (Vers.60, 64) oder auch Kohlensäure (Vers.67) verwendet werden. Diese Tatsache beweist, daß man es bei der von Anfang an ausgeübten Wasserstoffbehandlung nicht um eine spezifische Kontaktvorbehandlung zu tun hat, die notwendig ist, um den Kontakt für die Methanisierung vorzubereiten. Sie ist lediglich eine im vorliegenden Falle für Laboratoriumsversuche besonders bequeme und angenehme Maßnahme, das kritische Temperaturgebiet zu überbrücken. Luft allein (Vers.51, 55,63) bzw. ein Luftzusatz zum Mischgas (Vers. 56, 57 -- 4 % Luftzusatz, 500°C) schädigen den Kontakt nicht; ebensowenig ein Wasserdampfzusatz beim Anfahren mit Wasserstoff (Vers.11,14).

Die praktische Erfahrung mit dem Kontakt ist mit den obigen Ergebnissen in bester Übereinstimmung. Das Anfahren des Kontaktes geschieht hierbei so, daß er zunächst im Luftstrom bis etwa 150°, dann mit Wasserdampf bis etwa 300° aufgeheizt wird und daß dann anschließend der Dampf durch Mischgas verdrängt wird. In der Praxis wird also der kritische Temperaturbereich durch Aufheizen mit Wasserdampf überbrückt. Selbstverständlich darf der Dampf keine Verunreinigungen (z.B. Öl) enthalten.

e) CO-Konzentration im Mischgas.

Bei einigen normal verlaufenden Versuchen traten Kontaktschädigungen dadurch ein, daß sich der Inhalt der Wasserstoff-Flasche im Laufe der Versuchszeit erschöpfte und CO allein über den Kontakt ging; der Kontakt war völlig verrußt und zerfallen (Vers.30 - 20 % freier C).

Weitere Versuche zeigten, daß (Vers.70) H<sub>2</sub>-CO-Gemische mit 9 - 13 - und 17 % CO ohne Schwierigkeit in der Laboratoriumsapparatur methanisiert werden können. Beim Fahren mit höheren CO-Konzentrationen stellte sich (Vers.72 - 23 % CO, 600°C; Vers.70 - 20 % CO, 530°C) infolge des Freiwerdens größerer Wärmemengen von selbst eine höhere Kontakttemperatur ein; eine zusätzliche elektr. Ofenheizung wurde überflüssig. Die Methanisierung ließ jedoch nach kurzer Zeit nach, die Kontakte waren teilweise zerfallen und verrußt. Als Ursache kommt offenbar eine zu starke lokale Temperatureinwirkung (= ungenügende lokale Wärmeabfuhr) und evtl. auch eine zu hohe CO-Belastung des Kontaktes (Vers.72 - 360 l CO/Std/1 Kontakt) in Frage. Weitere Versuche über die CO-Belastung wurden nicht ausgeführt.

f) Regenerierung.

Eine Regenerierung einiger aus unbekanntem Gründen schlecht gewordener Lützkendorfer Kontakte durch Behandlung mit Luft bei höherer Temperatur (Vers.49,50,53) bzw. mit Luftzusatz zum Mischgas (Vers. 61) führte nicht zum Erfolg. Desgleichen war auch eine Regenerierung von mit S vergifteter Kontakte durch Luft- bzw. Wasserstoffbehandlung erfolglos. Lediglich im Falle einer Verrußung (Vers.63) führte eine Luftbehandlung bei 350°C (bis zum Verschwinden der CO<sub>2</sub> Abgabe) zum Ziel.

Bag

Target

2170

30/4.C3

g) Fremdstoffe.

Anlässlich der betriebsmäßigen Umstellung der Kontaktherstellung auf Nitratbasis ergab sich die Frage, ob ein erhöhter Nitratgehalt des Kontaktes aktivitätsschädigend und infolge der Abgabe nitroser Gase korrosionsfördernd sei. Es zeigte sich, daß (Vers.46 - Laufzeit 135 Tage; 350-650°C; 2,5 % HNO<sub>3</sub>) das überschüssige Nitrat keinen Einfluß auf die Methanisierung ausübt und daß es sich (Vers.47) in Gegenwart von Wasserstoff in NH<sub>3</sub> umwandelt.

Ein Gehalt von Eisenoxyd (Vers.55 - 1,8 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bzw. Chlor (Vers.46, 47 -- 1 % Cl) erwies sich nicht als störend.

h) Methanisierung von CO<sub>2</sub>.

Da der karbonathaltige Kontakt vorübergehend - mit steigender Temperatur steigende Mengen - CO<sub>2</sub> abgibt, sollte das Verhalten der CO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff geprüft werden. Es tritt (Vers.24 - Gasgemisch v. 94 % H<sub>2</sub> + 4 % CO + 2 % CO<sub>2</sub>) eine völlige Methanisierung der CO<sub>2</sub> ein.

1) Kontaktprüfmethode.

Eine geeignete Laborvorschrift zur Prüfung des BS-Kontaktes ist nachstehend angegeben. Die Verwendung von Wasserstoff beim Aufheizen des Kontaktes erfolgt aus Gründen der Einfachheit, da zur Herstellung des Mischgases nur lediglich CO hinzugefügt werden muß.

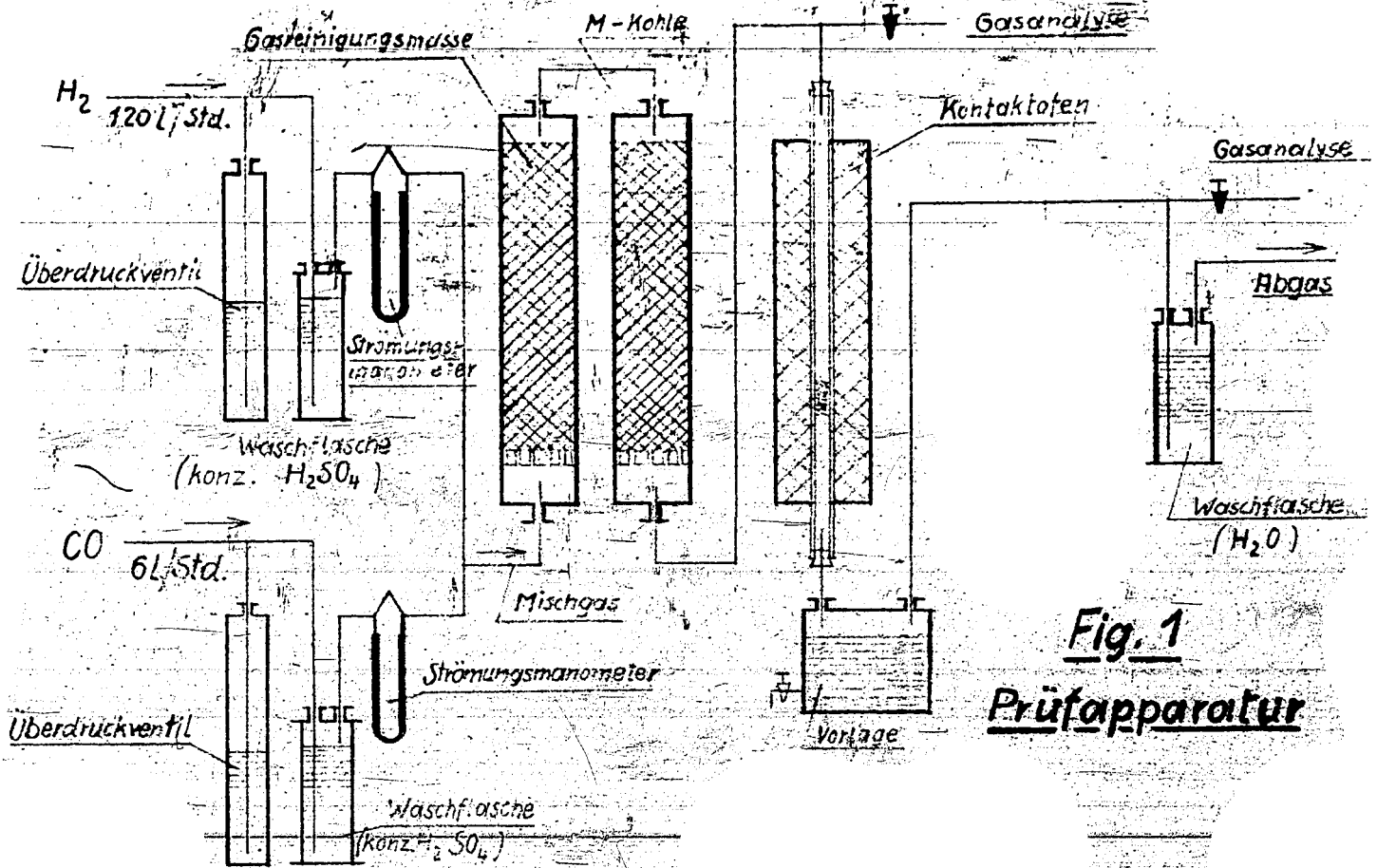
Vorschrift: (vgl. Fig. 1, 2).

50 cem Frischkontakt der Körnung 2-5 mm, in einem Porzellanrohr von 25 mm l.W. angeordnet (Schichthöhe etwa 10 cm) werden im Strom von reinem entschwefeltem Wasserstoff (120 l/Std) im Laufe von etwa 1/2 Stunde auf 350°C (Thermoelement in einem Schutzrohr, letzteres innerhalb der Kontaktmasse) aufgeheizt und dann nach Zugabe von 6 l CO/Std (ebenfalls entschwefelt) mit dem entstandenen Mischgas (126 l/Std. = 95 % H<sub>2</sub> + 5 % CO) bei 350°C gefahren.

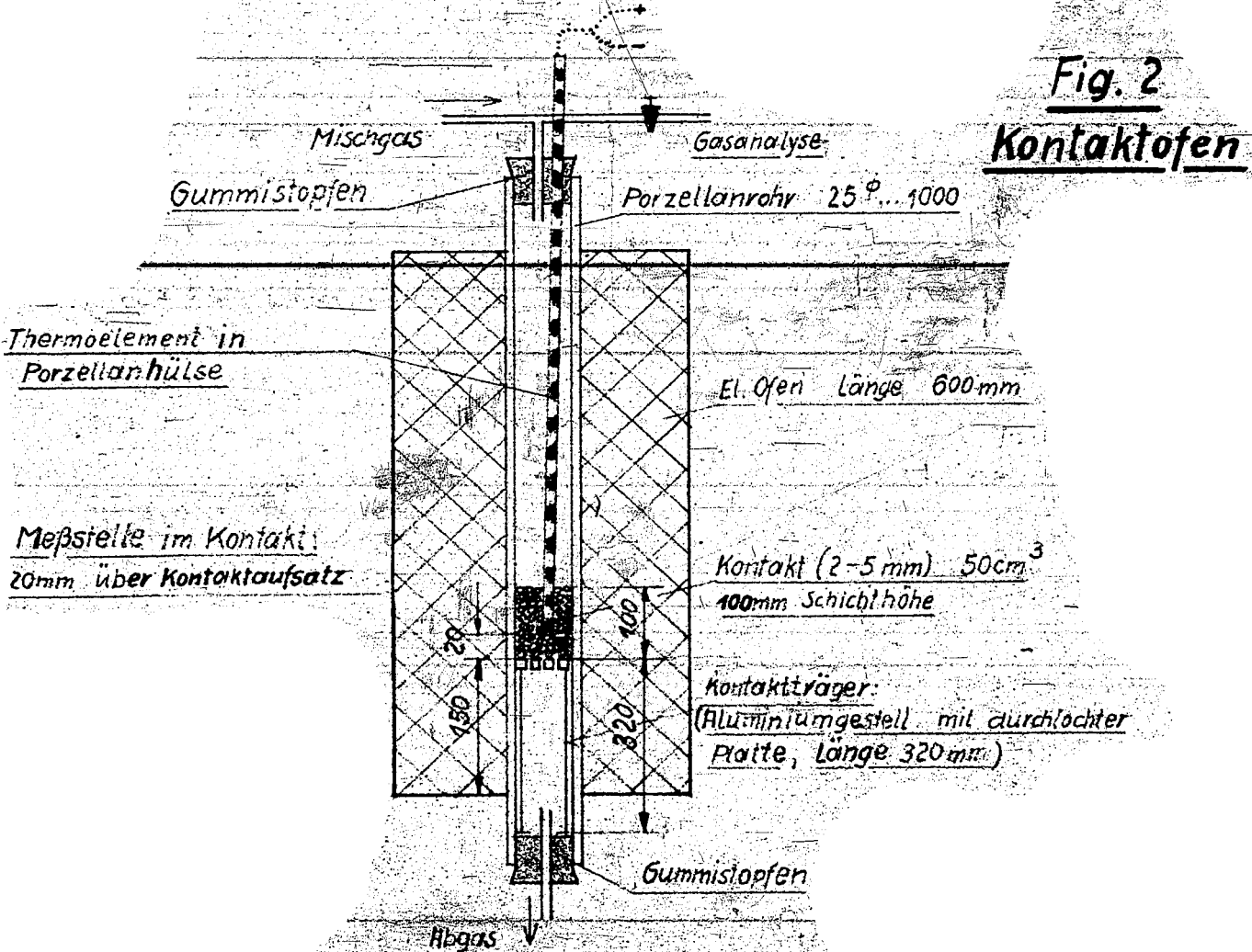
Die Abgasanalyse wird täglich genommen (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Ein guter Kontakt soll sofort und dauernd das CO vollständig zu CH<sub>4</sub> umsetzen.

	bezogen auf Frischkontakt	bezogen auf gesinter-ten Kontakt (40 % Sinterung)
Kontaktbelastung :	2500 l Mischgas pro l Kontakt pro Std. = 120 l CO pro l Kontakt pro Std.	4200 l Mischgas pro l Kontakt pro Std. = 200 l CO pro l Kontakt pro Std.
CO-Verweilzeit im Kontakt :	etwa 30 Sek.	etwa 18 Sek.
CO-Geschwindigkeit	etwa 0,5 cm/sec.	etwa 0,5 cm/sec.

gez.: Hodler



**Fig. 1**  
**Prüfapparat**



**Fig. 2**  
**Kontaktoven**