

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

der Erfahrungsaustauschsitzung in Rauxel am 5. Nov. 1937 9³⁰

Anwesend die Herren:

| | |
|----------------|---------------------|
| Jung | |
| Klein | |
| Müller-Lucanus | Ruhland |
| Steinbrecher | |
| Braune | |
| Heckmann | Rauxel |
| von Holt | |
| Krüger | Wintershall |
| Buse | |
| Grimme | Rheinpreusser |
| Kölbel | |
| Comblés | |
| Ritter | Krupp |
| Süssespeck | |
| Löbmann | Chemische Werke |
| Schwenke | Essener Steinkohle |
| Werres | |
| Weitenhiller | Hoesch |
| Drees | Schaffgotsch-Benzin |
| Alberts | |
| Feißt | |
| Gehrke | |
| Laube | Ruhrbenzin/Chemie |
| Neweling | |
| Roelen | |

I. Gaserzeugung

Mit den üblichen Anstrichfarben an den heißen Teilen der Gaserzeugungsanlage wurden allgemein schlechte Erfahrungen gemacht. Rauxel empfiehlt, Crackrückstand zu versuchen, da nach Verdampfung der niedrigsiedenden Bestandteile guter Harzüberzug entsteht. Anstelle des Crackrückstandes sind auch Teere verwendbar. Klein läßt durch die Firma Wiegand, Oberhausen einen Lack untersuchen, der sich bei der Reduktion in Harnes für Temperaturen bis 400° gut bewährt hat.

Im Skrubberwasser-Kreislauf wurden Korrosionen an den schmiedeeisernen Teilen festgestellt, während die

gußeisernen Teile einem Angriff besser standhielten. Rauxel und Rheinpreußen halten den p_H -Wert des Umlaufwassers auf rd. 7,2 - also nicht sauer. Allgemein wird festgestellt, daß die Schwefelgehalte im Umlaufwasser nur zu geringen Teilen aus Sulfid bestehen. Rauxel hat, bedingt durch den hohen Schlammgehalt, starke Korrosionen mit Durchbrüchen an Pumpenleitungen festgestellt. Ein Betrieb mit schwach alkalischem Umlaufwasser ergibt nach den bisherigen Erfahrungen die geringsten Einwirkungen.

II. Grobreinigung

Rheinpreussen: Kasten II hat eine Aufladung von 260-265 t Schwefel und wird augenblicklich zum dritten Male regeneriert. Diese dritte Laufzeit schloß mit einer Aufnahme von 110 t Schwefel und einem Wirkungsgrad von 20% ab. Kasten I wurde in der Zwischenzeit entleert. Die durchschnittliche Beladung der Masse betrug 44% Schwefel (auf feuchte Masse) und 38% Schwefel (auf trockene Masse berechnet). Die Anreicherung in den einzelnen Lagen war sehr unterschiedlich. Sie schwankte zwischen 26 und 56%. Allgemein war die Aufladung am Gaseintritt der einzelnen Lagen am höchsten, wie auch die geraden Lagen eine höhere Aufladung als die ungeraden zeigten. Ein Wachsen der Masse, teilweise bis zur nächsten Lage, wurde festgestellt. Dies ist auf die Verarbeitung von reiner Luxmasse zurückzuführen. Die Entleerung und Neufüllung des Kastens I war in 5½ Tagen mit 3 Schichten zu je 8 Mann durchgeführt. Eine 4-tägige Regeneration mit Steigerung des Sauerstoffgehaltes bis zu rd 5% war dieser Entleerung vorausgegangen.

Ruhrbenzin: Kasten II, der nicht kontinuierlich regeneriert wird, hat bis zur 1. Regeneration 130 t Schwefel,

| | | | | | | |
|---|---|----|---|------|---|--------------|
| " | " | 2. | " | 60 t | " | und |
| " | " | 3. | " | 35 t | " | aufgenommen. |

Nach jeder Regeneration war der Abfall auf 50% Wirkungsgrad nach immer kürzerer Zeit eingetreten.

Rauxel: Die Grobreinigung wird nur mit kontinuierlicher Regeneration betrieben. Kasten I hat einen Wirkungsgrad von 40%, Kasten II 32%, Kasten III 18%. Kasten I hat bei 31000 m³ Stundenbelastung 230-240 t Schwefel bei Durchführung der 18-fachen Schaltung aufgenommen. Einige Male wurde die

Durchgangsrichtung geändert.

Bei der Entleerung eines auf diese Art und Weise betriebenen Reinigerkastens wurde eine Masse mit 48% Schwefel, auf trockene Masse berechnet, gefunden. Da der Entleerung eine 8-tägige Regeneration vorausging, war die Masse, die noch 7% Wassergehalt besaß, leicht zu entleeren. Bei dem nächsten auszubauenden Kasten soll 15 Tage regeneriert werden und zwar mit einem Sauerstoffgehalt bis zu 15%, um das Warmwerden der Masse zu verhindern. Die Regeneration soll nach den hier gemachten Erfahrungen zuerst möglichst feucht durchgeführt werden, da hierbei die Regeneration schneller verläuft. Erst gegen Ende, wenn die Sauerstoffaufnahme gering geworden ist, soll die Austrocknung der Masse vorgenommen werden. Da Rauxel die Grobreinigerkästen halb eingemauert aufgestellt hat, wurden hier die äusseren Ränder und die obersten Lagen so feucht vorgefunden, dass ein Zusammenbacken an diesen Stellen eintrat.

Ruhland: Reiniger I hat bei 30000 m³ Stundenbelastung und 16-facher Schaltung (600 t Masse) ohne Regeneration 127 t Schwefel aufgenommen, ohne dass der Wirkungsgrad unter 95% gesunken wäre, während bei anderen Reinigern in Ruhland schon nach 20-30 t Schwefelaufnahme der Wirkungsgrad so stark abgesunken war, dass eine Regeneration notwendig wurde.

Von den einzelnen Werken werden folgende Massen zur Grobreinigung benutzt:

Ruhland: ein Teil Luxmasse und ein Teil Lautamasse,

Rauxel: 10-15% ausgebrauchte Feinreinigermasse,

Ruhrbenzin: zwei Teile Luxmasse, ein Teil ausgebrauchte Grobreinigermasse.

Rheinpr.: reine Luxmasse.

Rauxel zerkleinert seine ausgebrauchte Feinreinigermasse vor der Zugabe nicht. Die Grob- und Feinreinigermasse werden nur durch die Mischmaschine gegeben.

III. Feinreinigung.

Ruhland: Das Feinreinigeraggregat, das mit Pottaschemasse gefüllt und mit Sauerstoffzusatz vor dem 2. Turm versehen ist, ist in seiner Reinigungswirkung den anderen Aggregaten auch heute noch überlegen. Im ersten Monat war nach diesem System ein Schwefelgehalt von unter 0,3 g/100 m³, im zweiten Monat

von unter $0,35 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ festgestellt, während die anderen Aggregate im gleichen Zeitraum ein stärkeres Nachlassen in der Reinigungswirkung zeigten. Die Aufarbeitungsverhältnisse haben sich in den beiden Türmen nicht verändert. Bei der Pottasche-Füllung wurde nach Turm I $1-1,5 \text{ g Schwefel}/100 \text{ m}^3$ gefunden, während bei den mit normaler Masse gefüllten Türmen $\text{rd.} 0,5 \text{ g Schwefel}/100 \text{ m}^3$ nach Turm I feststellbar ist, wobei in beiden Fällen mit dem gleichen Sauerstoffzusatz vor dem 2. Turm gearbeitet wurde. Die Erhöhung des Schwefeldurchbruches nach dem mit Pottasche gefüllten System um $0,05 \text{ g}$ im zweiten Monat konnte durch Temperaturerhöhung nicht ausgeglichen werden.

Da durch Sauerstoffzugabe in der Grobreinigung die ersten Türme der Feinreinigung Sauerstoffmengen von $\text{rd.} 0,1\%$ zugeleitet bekamen, wurde, um diese Sauerstoffzugabe aufzuheben und die Reinigungswirkung der Systeme bei sauerstoff-freiem Gas zu beobachten, der gesamte Sauerstoffzusatz vor der Grobreinigung unterlassen. Das Synthesegas trat dann mit $0,03\%$ Sauerstoff in die Feinreinigung ein. Der org. Schwefelgehalt nach Turm I fiel sofort um 50% ab. Es wurde also auch hier im Grossbetrieb festgestellt, dass die Sauerstoffzugabe die Umwandlung des organischen Schwefels ungünstig beeinflusst. Eingehende Großversuche hierüber sind augenblicklich bei der Ruhrbenzin im Gange.

Über die Temperaturabhängigkeit der Feinreinigung kann gesagt werden, dass auch bei Pottasche-Füllung ein dauernder guter Reinigungseffekt erst bei Temperaturen von $220-230^\circ$ an erzielt wird.

Rheinpreussen hat wochenlang im Gegensatz zu den Erfahrungen von Ruhland eine gute Reinigungswirkung bei den mit normaler Feinreinigermasse gefüllten Systemen bei Temperaturen von $180-200^\circ$ festgestellt.

Ferner haben eingehende Versuche in Ruhland gezeigt, dass eine Umsetzung des Synthesegases in der Feinreinigung vor sich geht. Einwandfrei ist ein Ansteigen des Kohlensäuregehaltes von $0,5-1,0\%$ und ein Absinken des Kohlenoxyd- und Wasserstoffgehaltes festgestellt. Der Methanwert ist immer gleich geblieben. Die möglichen Arten der Umsetzung werden besprochen, doch kann keine eindeutige Erklärung gefunden werden.

Ruhrbenzin: Das mit Pottasche gefüllte, aus 2 Siebtürmen bestehende Feinreinigeraggregat hat bei kontinuierlichem Zusatz

von rd. 0,2% Sauerstoff vor Turm I und einem Sauerstoffgehalt von 0,1% nach Turm I bis zu einer Schwefelbeladung von 5% des I. Turmes einwandfrei gearbeitet. Doch trat dann ein erhöhter Schwefeldurchbruch ein. Der Turm wurde kalt gefahren und soll untersucht werden.

Allgemein kann gesagt werden, dass ein Feinreinigersystem nach kürzerem oder längerem Stillliegen ohne weiteres wieder mit gutem Erfolg zur Reinigung benutzt werden kann. Diese Fahrweise wurde bei der Ruhrbenzin mit Einsatzkübeln schon mehrmals durchgeführt. Bei Siebtürmen liegen eindeutige Betriebserfahrungen noch nicht vor.

Ruhrbenzin und Ruhland haben das Einfahren neugefüllter Feinreinigersysteme mit voller Belastung durchgeführt. Das Gas wurde sofort der Synthese zugeführt, da es den gestellten Reinheitsbedingungen entsprach. Hierdurch ist eine rasche Inbetriebnahme möglich, ohne dass störende Nebenreaktionen festgestellt wurden.

Ruhland hat zeitweise geringe Mengen Cyanwasserstoff im Gas vor der Feinreinigung nachgewiesen. Rheinpreussen konnte nur Spuren, Rauxel und Ruhrbenzin dagegen keinen Cyanwasserstoff finden. Eisencarbonyl wurde in Rauxel zwischen Feinreinigung und Ofenhaus in geringen Mengen festgestellt. Bei den anderen Werken soll mit der gleichen Methode (ammoniakalisches Methylalkohol/Wasserstoffsperoxyd) diese Untersuchung durchgeführt werden.

Ruhland fragt an, ob ein Einfluss des Kohlensäuregehaltes der Synthesegase auf die Reinigungswirkung der Masse festgestellt ist. Braune hat Versuche mit Koksgas unter Zusatz von bis zu 30% Kohlendioxyd durchgeführt, ohne eine Verschlechterung der Reinigungswirkung feststellen zu können. Feißt weist auf Vergleichsversuche mit kohlenstofffreiem Wassergas und solche mit 5 und 20% Kohlensäure hin, die ebenfalls keine Beeinflussung der Schwefelreinigung ergaben.

Eine Nachreinigung des Synthesegases nach der Feinreinigung wurde bei allen Werken teils im Labor, teils im Betrieb durchgeführt. Rheinpreussen kann aus seinen Laborversuchen kein abschliessendes Urteil abgeben. Bei der Ruhrbenzin haben mehrere Vergleichsversuche, die bis über 4000 Betriebsstunden ausgedehnt wurden, keine schädigende Wirkung des normal gereinigten Synthesegases gegenüber dem nachgereinigten Synthese-

gas ergeben. Es wird darauf hingewiesen, dass auch die Kontaktprüfungen für die Kontaktfabrik bis vor kurzer Zeit mit nicht nachgereinigtem Synthesegas durchgeführt wurden.

Ruhland hat im Labor Unterschiede festgestellt, die während der ersten 300 Betriebsstunden rd. 5% der Kontraktion ausmachen, sodass mit dem normal gereinigten Synthesegas Kontraktionen von 65-63% und mit dem nachgereinigten Synthesegas solche von 70-68% erreicht wurden. Versuche über den Einfluß einer erhöhten Reinigung auf die Lebensdauer der Kontakte sind im Gange. Als im Großbetrieb einem Ofen Aktivkohle vorgeschaltet wurde, war kein eindeutiges Ergebnis zu erhalten. Der Ofen zeigte die gleiche Umsetzung wie andere gute Öfen.

Eindeutige Ergebnisse können erst erlangt werden, wenn durch Mischung zweier Ofenfüllungen ein Ofen mit vorgeschalteter A.-Kohle und ein zweiter mit nicht nachgereinigtem Synthesegas nebeneinander unter den gleichen Bedingungen und durch die Kontaktmischung mit dem gleichen Kontakt betrieben werden können. Diesen Versuch will Ruhland in der nächsten Zeit durchführen.

Allgemein wird darauf hingewiesen, dass die Aktivkohle auch andere Stoffe als die Schwefelverbindungen aus dem Gas herausnehmen kann. Vielleicht lassen sich hiermit unterschiedliche Ergebnisse, die mit Synthesegas aus Koks und mit Synthesegas aus Kohle erhalten werden, erklären. Die Kontraktionserhöhung beim Laborversuch in Ruhland kann auch auf die Herausnahme von Gasbestandteilen (CO_2) zurückzuführen sein.

Versuche über die Reinigungswirkung verschiedener Aktivkohlen sind bei Ruhrbenzin und Rheinpreussen im Gange.

Allgemein wird festgestellt, dass die grösste Reinheit des Synthesegases angestrebt werden soll.

Ofenhaus.

Kontaktlieferung: Im Monat Oktober sind programmgemäss 55 Ofenfüllungen versandt worden. Die Regeneration von ausgebrauchtem Kontakt konnte aus Material- und Bauschwierigkeiten noch nicht so gesteigert werden, wie es erwünscht gewesen wäre. Im Monat November wird die Produktion 60-65 Ofenfüllungen betragen. 30-32 Kübel, das sind 50%, können zur Regeneration zurückgehen. Die Steigerung der Produktion wird so erfolgen, dass im Januar 1938 mit einer Lieferung von 90 Ofenfüllungen bestimmt zu rechnen ist. Die Regeneration ausgebrauchter Kontaktmassen kann nicht

- 7 -

im gleichen Zeitmass gesteigert werden, doch ist die Eindeckung^{re} des Cobaltbedarfes für diese Neuproduktion für längere Zeit gesichert. Seitdem Kontakt regeneriert wird, wird darauf geachtet, dass neuhergestellte und regenerierte Kontaktmassen, soweit es der Betrieb zulässt, streng voneinander getrennt zum Versand gelangen. Den einzelnen Lizenznehmern soll auch rückwirkend von der Kontaktfabrik mitgeteilt werden, welche Ofenfüllungen aus regeneriertem Material hergestellt sind, damit ein allgemeiner Vergleich dieser und der frisch hergestellten Masse möglich ist. Jung glaubt, dass die Kontaktfabrik in Ruhland im Laufe des Monats März 1938 in Betrieb kommt. Für die Lieferungen im November bleibt der gleiche Verteilungsschlüssel, wie bisher üblich, in Kraft.

Kontaktqualität:

Rauxel: die Kontaktqualität ist gleichmässig und entspricht der des bisher erhaltenen guten ölgetränkten Kontaktes.

Rheinpreussen schliesst sich mit einem Ausnahmefall diesem Urteil an. Die Lieferung 173 A war, sowohl was Laborprüfung als auch Verhalten im Betrieb anbelangt, schlechter. Die Untersuchungsbefunde der Ruhrchemie aus den Proben vor dem Versand lassen dieses Verhalten nicht erkennen.

Ruhrbenzin: Die Kontakte waren in ihrer Aktivität als gleichmässig und gut zu bezeichnen. Eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Betriebsverhalten und Laboruntersuchung wie festgestellt.

Ruhland: Laboruntersuchungen ergaben eine zufriedenstellende Gleichmässigkeit und Güte. Der Betrieb kann sich diesem Urteil nicht ganz anschliessen, da zur Erreichung der gleichen Aktivität der in letzter Zeit gelieferten Kontakte eine höhere Temperatur (190-192°) nötig ist, um denselben Wirkungsgrad zu erreichen, wie er früher mit guten Kontakten bei niedrigeren Temperaturen erreicht wurde.

Jung weist darauf hin, dass zurzeit die Lebensdauer eines Kontaktes bei guten Ausbeuten 2-2½ Monate beträgt. Anhand von Kurven, die bei 4 genau überwachten Öfen den täglichen Anfall an flüssigen Produkten zeigen, wird diese Zahl bestätigt. Ein Vergleich der Ergebnisse der Versuchsöfen mit den Gesamtergebnissen der Synthese zeigt noch grosse Differenzen. Für Versuchsöfen sollen auch bei den anderen Lizenznehmern solche Untersuchungen durchgeführt werden, um ein möglichst grosses Vergleichsmaterial zu erhalten.

Ruhrbenzin berichtet über Versuche, bei denen mit möglichst tiefer Ofentemperatur die Anlage betrieben wurde. Einen günstigen Einfluss auf die Ausbeute und die Lebensdauer der Kontakte konnte man hierbei nicht nachweisen.

Allgemein wurde erkannt, dass nicht nur bei Laborversuchen, sondern auch im Grossbetrieb eine Wasserstoffzwischenbelegung nach ihrer dritten Durchführung ohne grossen Erfolg ist, ohne Rücksicht darauf, ob diese Zwischenbelegung bei normaler Synthesetemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt wurde. Ob diese Erscheinung eine spezifische Eigenschaft des augenblicklich hergestellten Kontaktes oder ob sie auf die Ofenfahrweise zurückzuführen ist, soll in Versuchen klargestellt werden.

Ofenentleerung.

Ruhrbenzin hat grosse Schwierigkeiten bei der Entleerung der Öfen. Wurde der Kontakt beim Einfüllen mit Öl eingeschlämmt oder während des Betriebes mit Öl im Ofen extrahiert, so ist das Ausbringen der ausgebrauchten Masse nur durch wochenlange mühsame Arbeit möglich. Verschiedene Vorbehandlungsarten wurden versucht wie: lange Fahrzeit in der zweiten Stufe, Trocknung des Kontaktes, Behandlung mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen, Einfluss von Luft vor Öffnung der Siebklappe. Weiterhin wurde das Entleeren selbst bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. All diese Variationen brachten aber keinen eindeutigen durchschlagenden Erfolg. Die so entleerten Öfen mussten zum grössten Teil durch nasse Behandlung mit verschiedenen Mitteln nachher von den in ihnen verbliebenen Kontaktresten befreit werden.

Ruhland hat auch an mehreren Öfen Entleerungsschwierigkeiten gehabt. Auch hier ist der Paraffingehalt des Kontaktes nicht für dieses Verhalten verantwortlich zu machen. Man glaubt sagen zu können, dass der Staubgehalt des Kontaktes bei der Einfüllung oder überhaupt die Konsistenz des Kontaktkornes neben der Berührung mit Öl im Ofen die Ausfüllschwierigkeiten bedingen. Ein langes Stehenlassen der Öfen ausser Betrieb ist zu vermeiden. Lange Hydrierung und hohe Ausfülltemperatur (200°) haben Erleichterungen gebracht.

Rheinpreussen hatte bis vor 4 Wochen keine Entleerungsschwierigkeiten. Erst jetzt liess sich der Kontakt aus mehreren Öfen schlecht herausbringen, ohne dass eindeutig die Ursache erkennbar ist. Vielleicht zeigen nur die Füllungen, die bei höherer Temperatur mit Synthesegas betrieben wurden, dieses Verhalten!

- 9 -

Rauxel hatte anfänglich sehr grosse Schwierigkeiten. Dann folgte eine lange Zeit, in der sich der Kontakt sehr leicht entleeren liess, während in letzter Zeit wieder Rückschläge eingetreten sind. Als immer erfolgreiche Behandlung wird eine gründliche Vorbehandlung des Kontaktes mit viel Wasserstoff (1500 m³/Std.) bei 16-17 atü über 3-4 Tage angesehen. Die Entleerung muss sofort anschliessend bei mittleren Temperaturen (3-4 atü) vorgenommen werden. Trotz dieser langen Wasserstoffbehandlung wurde der Paraffingehalt dieser ausgebrauchten Kontakte mit rd. 50% gefunden.

Alberts glaubt, durch Verwendung von möglichst staubfreiem Kontakt mit gleichmässigem Korn mit engen Siebgrenzen die Entleerungsschwierigkeiten beheben zu können. Vonseiten der Ruhrchemie wird erklärt, daß eine Klassierung des Kontaktes in 1-2 und 2-3 mm Grösse ohne Beeinträchtigung der Produktionsleistung jetzt wieder durchgeführt werden kann. Von sämtlichen Lizenznehmern wird diese Massnahme begrüsst. Beim Versand dieses Kontaktes soll die Kornklasse angegeben werden. Die Herstellung soll umgehend aufgenommen werden.

Die Erfahrungen, die mit kohlenensäuregetränktem Kontakt gemacht wurden, sind allgemein gleich gut, weswegen von allen Werken auch weiterhin allein kohlenensäuregetränkte Kontakte verlangt werden.

Auf Anfrage erklärt Alberts, dass das Einfahren neugefüllter Öfen in seinem Werk wenn möglich in der zweiten Stufe erfolgt, da hierbei eine schonende Behandlung des Kontaktes vor allem, was Wärmebeanspruchung anbelangt, erwartet werden kann.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung findet am Freitag, den 10. Dezember 1937 bei Rheinpreussen statt.

gez. Feißt