

G

C38

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

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

44

über die Erfahrungsaustauschsitzung in M o e r s  
am 22. März 1937 - 9.45 Uhr.

Anwesend die Herren:

Gen.Dir. Kost	
Grimme	
Buse	Rheinpreussen
Kölbel	
Strüwe	
Wagner	
Müller-Lucanus	Brabag
Walter	
Dir.Schmalfeld	Rauxel
Braune	
Klein	Ruhrchemie
Dir.Alberts	
Feißt	
Meier	Ruhrbenzin
Roelen	
Schuff	

I. Grobreinigung

In Rauxel wurde zum ersten Mal ein Grobreinigerkasten ausgebaut. Schwefelanreicherung, auf trockene Masse berechnet: 44 %. Die Masse war leicht entzündlich, da die dem Ausbauen vorhergehende Regeneration nach 24 Stunden schon mit 2 % Sauerstoff durchgeführt wurde.

Über die Regeneration der Grobreiniger wurde folgendes berichtet:

Rheinpreussen hat nach einer Beladung von 110 t Schwefel 3 Wochen Regenerationszeit für den Kasten I nötig, sodass während dieser Zeit Kasten II mit 70 t und weiterhin Kasten III mit 30 t beladen wurden. Nach dieser ersten Regeneration arbeitete Kasten I wieder gut (80 % Wirkungsgrad). Die augenblickliche Beladung beträgt:

	für Kasten I	147 t	Schwefel,
	" " II	72 t	"
	" " III	37 t	"
	" " IV	3 t	"

Allgemein wird festgestellt, dass eine diskontinuierliche Regeneration der Grobreinigung bei voller Belastung der Anlage und 4 Reinigerkästen schwer durchzuführen ist. Kontinuierliche Regeneration durch Sauerstoffzugabe wird zurzeit in Rauxel und Holten durchgeführt. Grimme weist darauf hin, dass bei einem Sauerstoffzusatz von nur 0.15 % keine Regenerationswirkung erzielt wird.

Rauxel schlägt vor, um eine grössere Sicherheit zu haben, bei Neubauten anstelle der 4 Reiniger 5 Stück aufzustellen. Eine Änderung der jetzt nur möglichen Hintereinanderschaltung wurde von Rauxel erwogen, aber nach Anfrage bei der Firma Klönne als schlecht durchführbar befunden.

Die Füllung der Grobreiniger bei den einzelnen Werken ist folgende:

<u>Rheinpreussen:</u>	reine Luxmasse
<u>Ruhland:</u>	2/3 Luxmasse 1/3 Raseneisenerz,
<u>Ruhrbenzin:</u>	2/3 neue Luxmasse, 1/3 mit Schwefel beladene, gebrauchte Ruhrgasmasse,
<u>Rauxel:</u>	hat bei Neufüllung eines Reinigers der Masse 5 % ausgebrauchte Feinreinigermasse zugegeben. Zumischung erfolgte in der Mischmaschine. Rd. 20 % Zumischung sind aber zum vollständigen Verbrauch der ausgebrauchten Feinreinigermasse notwendig.

Ruhland will bei Neufüllung folgendes Gemisch versuchen:

- 70 % neue Lautamasse
- 30 % ausgebrauchte, abgeröstete Lautamasse (schwefelfrei).

## II. Feinreinigung

Rauxel: Reinheit des Gases nach Feinreinigung 0.1 - 0.3 g org. Schwefel/100 m<sup>3</sup>. Anorganischer Schwefel nur in Spuren. Art der Reinigung: 2 Kübeleinsätze hintereinandergeschaltet. Temperatur: 230 - 200° bei einem System und bei einem zweiten, das 7 % Schwefelbeladung aufweist, 280°.

Ruhland: Reinheit des Gases nach Feinreinigung 0.3 - 0.4 g org. Schwefel/100 m<sup>3</sup>. Kein Schwefelwasserstoff. Seit Zugabe von 0.2 % Sauerstoff ist eine erhebliche Besserung der Reinigungswirkung eingetreten. Das augenblicklich in Betrieb befindliche System arbeitet bei 3 - 4 % Schwefelaufsättigung bei 220 - 200° in beiden Türmen ohne Wärmeaustauscher. Bei erheblicher Erhöhung des Gasdurchsatzes ist keine Änderung in der Reinigungswirkung eingetreten.

Ruhrbenzin: hat bei einer Gasreinheit von rd. 0.15 g org. Schwefel und 0.2 g Schwefelwasserstoff die Aufsättigung eines Siebturmes auf 10 % Beladung erreicht. Der nachgeschaltete Kübeleinsatzturm hatte in dieser Betriebszeit 4 % Schwefelbeladung. Die Aufsättigung des Siebturmes erfolgte bei Temperaturen bis zu 250°, während eine Steigerung auf 270°, ja bis auf 330° keinen wesentlichen Erfolg brachte.

Rheinpreussen und Ruhrbenzin berichten über die Untersuchungen der ausgebrauchten Massen. An beiden Stellen ist gleichzeitig - in Rheinpreussen bei Kübeleinsätzen, in Holten an einem Siebturm - eine gleichmässige Beladung der Massen festgestellt worden (s. Zeichnungen!)

Rheinpreussen hat Sodagehalt in verschiedenen Schichthöhen untersucht und kann zeigen, dass in der Masse an der Gaseintrittsseite die 10 %ige Aufsättigung weitgehend als Sulfatschwefel vorliegt, während an der Gasaustrittsseite die Soda noch weitgehend unversehrt nachgewiesen werden kann. Die Untersuchung eines grösseren Feinreinigungskornes zeigt eine gleichmässige Schwefelbeladung sowohl an der Aussenfläche als auch im Kern.

Ruhland versuchte, seinen organischen Schwefel vor der Feinreinigung zu analytischen Zwecken zu eliminieren. Dabei fiel ein Kohlenwasserstoffgemisch an, das nur 3-5 % Schwefel enthält, in dem aber Thiophen nachweisbar ist. Versuche zur Krackung zyklischer Schwefelverbindungen, die offensichtlich im Ruhländer Synthesegas vorhanden

sind, sollen angestellt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Feinreini-  
geranlage, vor allem seit Sauerstoffzusatz erfolgt, zur  
Zufriedenheit arbeitet, sowohl was die Aufladung als  
auch die Reinheit des Gases anbelangt. Für Ruhland  
trifft das nicht ganz zu, da dort wahrscheinlich geringere  
Mengen zyklischer Kohlenstoff-Schwefelverbindungen vor-  
liegen.

### III. Ofenhaus

Die einzelnen Werke berichten:

Ruhrbenzin: Das Einfüllen des Kontaktes in mit Öl ge-  
füllte Öfen hat bisher gute Erfolge gezeigt. Die Gaswi-  
derstände liegen mit 150 - 200 mm günstiger als bei  
trockener Einfüllung. Die Füllmenge ist gering erhöht  
und beträgt rd. 1000 kg Cobalt. Durch langsame Tempera-  
tursteigerung wird in der ersten Stufe eine 60 %ige  
Kontraktion zu erhalten versucht. Dabei hat sich gezeigt,  
dass bei den in letzter Zeit gelieferten Kontakten eine  
erste Betriebszeit ohne Zwischenregeneration von 30-40  
Tagen in der normalen Temperaturspanne von 180-193°  
erreicht werden kann.

Eine Schädigung der Kontakte durch die Fettsäuren  
des Füllöles oder durch den Sauerstoffgehalt des Öles  
wurde bis jetzt noch nicht beobachtet. Diese Frage soll  
näher untersucht werden. Nach den Erfahrungen, die mit  
Ofen 121 gemacht wurden, kann ein rasches Hochfahren  
eine schlechte Zwischenregeneration bedingen. Über die  
zweite Stufe ist nichts Neues zu berichten.

Ruhland: Einige Öfen wurden rasch auf 193° hochgefahren.  
Dabei wurden Kontraktionen von 75 % erreicht, die nach  
400 Stunden auf 70 % abgefallen waren. Nach der ersten  
Hydrierung waren aber, um einen einigermaßen guten Um-  
satz zu erzielen, höhere Temperaturen notwendig. Diese  
Anfahrweise hatte also nur in der ersten Fahrperiode  
Erfolg, während in den weiteren Fahrperioden

trotz erhöhter Temperatur ein rasches Absinken der Aktivität festgestellt wurde.

An Ofen 7 wurde ein Abfallen des Quotienten aus  $\epsilon$  Ausbeute durch Kontraktion innerhalb von 2 Monaten beobachtet. Bei einer Kontraktion von 70-50 % zeigte sich ein Abfall von 1.6 auf 1.2 %. Eine bilanzmässige Erfassung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist bei solchen Versuchen neben der Erfassung der Dampfmenge notwendig.

Rauxel: Der "Versuchsofen" Rauxel ist mit neuer Masse gefüllt. Die augenblicklichen Ausbeuten sind aber geringer als die bei früheren Versuchen und den augenblicklich in Betrieb befindlichen Vergleichsöfen. Gründe hierfür können nicht angegeben werden.

Über die Kontakt-Qualität wird von den einzelnen Werken folgendes gesagt:

Rauxel: Die Aktivität des Kontaktes ist als gut zu bezeichnen, die Körnung ebenfalls.

Ruhland: Die Aktivität des Kontaktes ist als gut zu bezeichnen. Die Übereinstimmung zwischen Laborprüfung und Betriebsverhalten ist weitgehend erreicht. 2-3 mal wurden hier nur Unterschiede festgestellt. 1-2 mm-Korn hat sich im Betrieb besser bewährt, obwohl die Laborprüfungen dies nicht bestätigen. Unterschiede zwischen den Laborprüfungen in Ruhland und Holten bestehen nur in solchen Fällen, in denen die Prüfungen über längere Zeitdauer durchgeführt wurden. Es wird vereinbart, dass jeder 5. bis 7. Kontakt sowohl in Ruhland als auch in Holten über eine längere Laufzeit geprüft werden soll. Die Hydrierungen sind nach 250 Stunden bei gleicher Temperatur vorzunehmen. Alle Fahrperioden sollen bei gleicher Temperatur (185°) durchgeführt werden. Welche Kontakte dieser Prüfung unterzogen werden, wird von der Katorfabrik nach Rücksprache mit dem Forschungslabor festgelegt und den Lizenznehmern mitgeteilt.

Rheinpreussen: Die Kontaktqualität wird als gut bezeichnet. 2 - 3 Kontakte liegen unter dem guten Durchschnitt. Die in der Synthese erreichten Zahlen sind nicht so günstig wie die bei der Laborprüfung erhaltenen. Auch hier wird im Labor bei längerer Betriebsdauer ein starkes Abfallen der Aktivität festgestellt.

Die augenblicklich in den Kübeln angelieferte Kontaktmenge ist in Rauxel und Rheinpreussen zur Ofenfüllung genügend.

Für den Monat Februar und den halben März werden folgende Durchschnitts-Ausbeutezahlen genannt:

					<u>Inerte:</u>
<u>Ruhland:</u>	Februar:	76 g Idealgas ohne Gasol,	1-stuf.	15-16 %	
	März:	90 g "	1- "		
<u>Rauxel:</u>	März:	86 g "	1- "	12 %	
<u>Rheinpreuß.:</u>	Februar:	79 g "	2- "	16 %	
<u>Ruhrbenzin:</u>	Februar:	86 g "	2- "	17-18 %	
	März:	108 g "	2- "		

Zu diesen Ausbeuten und auch bei den ferneren Angaben soll die mittlere Ofenbelastung, die mittlere Betriebsstundenzahl und die mittlere Druck- und Temperaturführung angegeben werden.

Allgemeines:

Es macht der Katorfabrik Schwierigkeiten, staubhaltigen Kontakt zu entparaffinieren. Es soll deshalb von jedem Werk in der nächsten Zeit bei 1 oder 2 Öfen versucht werden, bei der Herausnahme des Kontaktes aus dem Ofen durch Wasserstoffbehandlung das Paraffin aus dem Kontakt zu entfernen. Als günstiger Schutz beim Ausfüllen wird nach Versuchen in Ruhland Schutzgas, also kohlen säurereiches Gas empfohlen. Die Katorfabrik übernimmt die Untersuchung dieser Kontakte auf Paraffingehalt und auf ihre Eignung zur Weiterverarbeitung.

Alberts weist auf die Reduktionsversuche der Ruhrbenzin hin und fragt an, ob die Reduktion des Kontaktes nicht in den einzelnen Werken kurz vor Einfüllen in den Ofen mit dem ja überall zur Zwischenbelegung vorhandenen Wasserstoff vorgenommen werden soll. Roh gerechnet, sind je kg Cobalt  $10 \text{ m}^3$  Wasserstoff nötig, sodass mit  $2000 \text{ m}^3$  Wasserstoff/Std. täglich rd. 2 t Kontakt nach den Erfahrungen der Ruhrbenzin reduziert werden können. Eine eingehende Besprechung und Behandlung dieser Frage muss durchgeführt werden, bevor bei der neu zu errichtenden Katorfabrik die Reduktionsanlagen erstellt werden müssen. Grundsätzlich sind alle Lizenzteilnehmer bereit, in solche Verhandlungen einzutreten.

Der augenblicklich gelieferte Katalysator soll in der gleichen Zusammensetzung auch fernerhin zum Versand kommen.

#### IV. Benzinveredelung

Ruhland: Starke Korrosionen wurden an den Aluminium-Leitungen in der Kondensationsanlage in Ruhland festgestellt. Ob die zeitweise alkalische Fahrweise dafür verantwortlich ist, kann nicht einwandfrei gesagt werden.

Ruhrbenzin hat geringe Korrosionen.

Rheinpreussen und Rauxel: Hiervon liegen keine Ergebnisse vor.

Rauxel hatte kurzzeitig Paraffinnebel vor der Aktivkohleanlage, die durch Heißfahren des mit Koks gefüllten Turmes beseitigt wurden. Dabei fielen einige Tonnen paraffinhaltige Produkte an.

Die Aktiv-Kohle-Anlage arbeitet überall ohne Benzindurchschlag. Die Gasolausbeuten liegen bei sämtlichen Lizenzteilnehmern über 80 %. Es wird darauf hingewiesen, dass der Wassergehalt bzw. der Trocknungsgrad der Aktivkohle neben der Zusatz- und Restbeladung wichtig ist für die Gasolausbeuten.

Bei Rheinpreussen wurde ein Nachsacken der Aktivkohle in den Adsorbern festgestellt. Ähnliche Untersuchungen müssen allgemein durchgeführt werden. Eine Auffüllung der Adsorber ist wünschenswert.

Die Dämpfekolonnie in Ruhland läuft seit einiger Zeit. Die Ergebnisse sind gut. Es werden 8 Teile Benzin, das bei  $145^{\circ}\text{C}$  zu 96 % übergeht, auf 1 Teil Schwerbenzin gewonnen. Das Schwerbenzin hat 20 % bis  $140^{\circ}\text{C}$  siedende Bestandteile. Die Garantien der Bamag sind erreicht.

Rauxel- und Rheinpreussen haben, wie schon von Ruhrbenzin und Ruhland berichtet, ebenfalls starke Korrosionswirkung des Kondensates in der Fraktionsanlage festgestellt. Eine Entsäuerung des Rohöles vor der Fraktionierung ist deshalb ernstlich in Erwägung zu ziehen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen kommt eine Entsäuerung mittels Kalk nicht in Frage, wohl aber eine Wäsche mit Natronlauge bei erhöhter Temperatur.

Ruhland teilt mit, dass ein Benzingerisch (Siedeende  $200^{\circ}\text{C}$ ) mit 5 % Motoren-Benzol ohne Alkoholzusatz ein Abfallen der Oktanzahl von 51 auf 32 innerhalb von 10 Wochen zeigte, während ein gleiches Gemisch mit Alkoholzusatz in der gleichen Zeit ein Abfallen von 81 auf 73 ergab.

Eingehende Untersuchungen über die Verwendung von lizenzfreien Inhibitoren sollen durchgeführt werden.

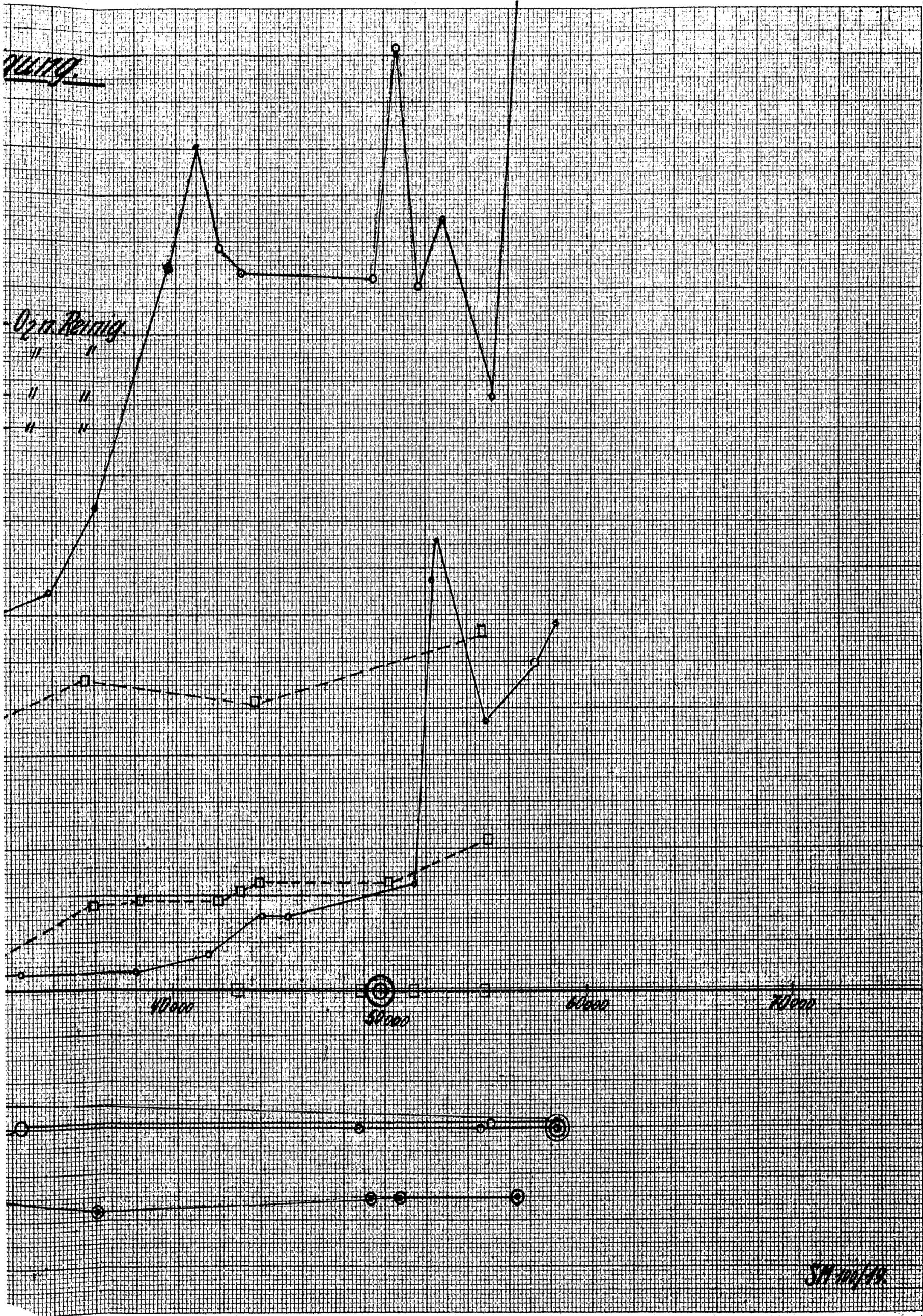
- - -

Als Termin für die nächste Erfahrungsaustauschsitzung ist Freitag, der 23. April 1937, vorgesehen, während am Samstag, dem 24. April eine Sitzung zur Feststellung der Verrechnungsgrundlage für die Kontaktlieferung stattfinden soll. Beide Sitzungen finden in Holten statt.

gez. Feißt

11/17/49

O<sub>2</sub> in Percing  
" "  
" "  
" "



ST 11/17/49

52A

Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Fermentation

2m Ofen Temp.  $\sim 150^{\circ}\text{C}$   
 125g F.R.M.  $\sim$  100 cm Schichtlänge  
 $v = 50\text{ l/h}$

Wassergas:  $\text{H}_2\text{S}$ -geringe Spuren  
 org.S.  $\sim 11.2/11.0\text{ g}/100\text{ ml}$

Rohr	$\text{O}_2$ Vol %	$\text{H}_2\text{S}$ n. Reing.	$\text{O}_2$ n. Reing.
Rohr 1	0.012	"	"
Rohr 2	0.177 - 0.205	"	"
Rohr 3	0.432 - 0.443	"	"
Rohr 4	0.802 - 0.903	"	"

