

BAG No. 2171

400000267

30/4.03

4. METHANIZATION  
EXPERIMENTS

400000268

350

STICKSTOFF-ABTEILUNG  
Hr/Op.10

Oppau, den 2. Dezbr. 1942. G.

BAG Target

A k t e n - N o t i z

2-171

-3 5/4.03

Orientierende 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 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<sup>3</sup>) als schädlich erwies, mittels Gasreinigungsmasse und nitrierter M-Kohle entschwefelt.
- Die "Normalfahrweise" bestand darin, daß der Kontakt zunächst im Wasserstoffstrom (120 l/Std.) auf 400°C angeheizt und 4 Std. bei 400°C 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°C gefahren wurde. Das Ausmaß der Methanisierung bei den einzelnen Versuchen wurde gasanalytisch (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CN<sub>4</sub>) verfolgt.

II.) Ergebnisse:a) Anspringen des Kontakte

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>''</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	
		Vol%	mgr/cbm		Ni	S <sup>''</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°C) 75 Tage lang ohne Nachlassen seiner Aktivität. Eine teilweise Umwandlung des Sulfat-S im Sulfid-S wurde am Kontakt festgestellt (nach d. Vers. 0,18 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,19 % S<sup>''</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 Kontakt-herstellung 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° 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° + 32 Tage bei 500° + 33 Tage bei 550° + 8 Tage bei 600° + 5 Tage bei 650°, im ganzen also rund 5 Monate, ohne Nachlassen der Methanisierung.

+ ) für Versuche im Labormaßstabe

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<sup>1)</sup> im Dauerbetrieb eine obere Temperatur von 600°C nicht überschritten werden soll. Lokale Überhitzung des Kontaktes ist zu vermeiden. Für die Praxis ergibt sich hieraus die Forderung einer guten Wärmeabfuhr.

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° 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 Kontaktfläche 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 C enthielt.

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

2171 - 30/4.03

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 Laboratoriumsversuch: 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/l 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.

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.

i) Kontaktprüfmethode.

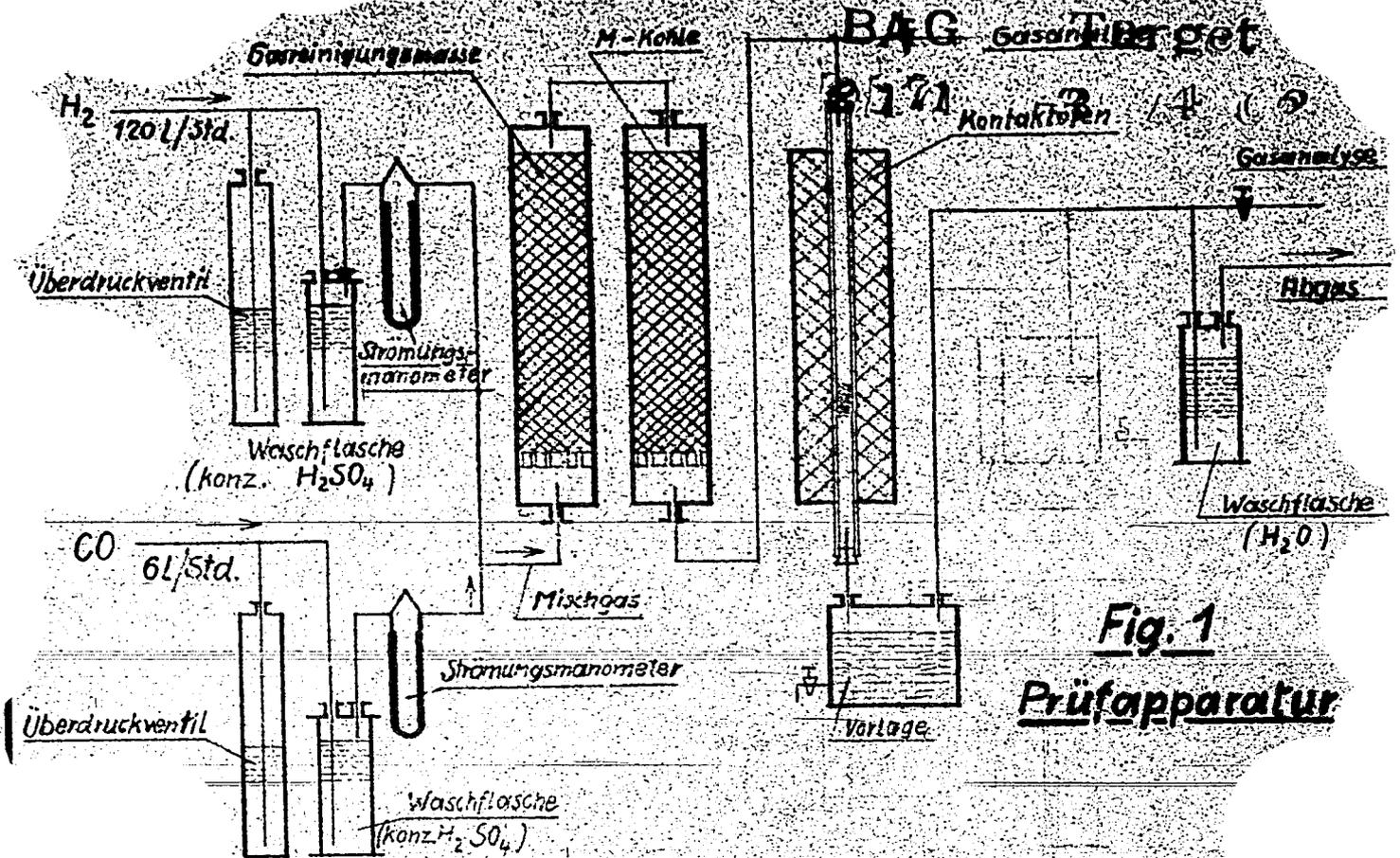
Eine geeignete Laborvorschrift zur Prüfung des BS-Kontaktes ist nachstehend angegeben. Die Verwendung von Wasserstoff beim Aufheizen des Kontaktes erfolgt aus Gründen der Einfachheit, da zur Herstellung des Mischgases nur lediglich CO hinzugefügt werden muß.

Vorschrift: (vgl. Fig. 1, 2)

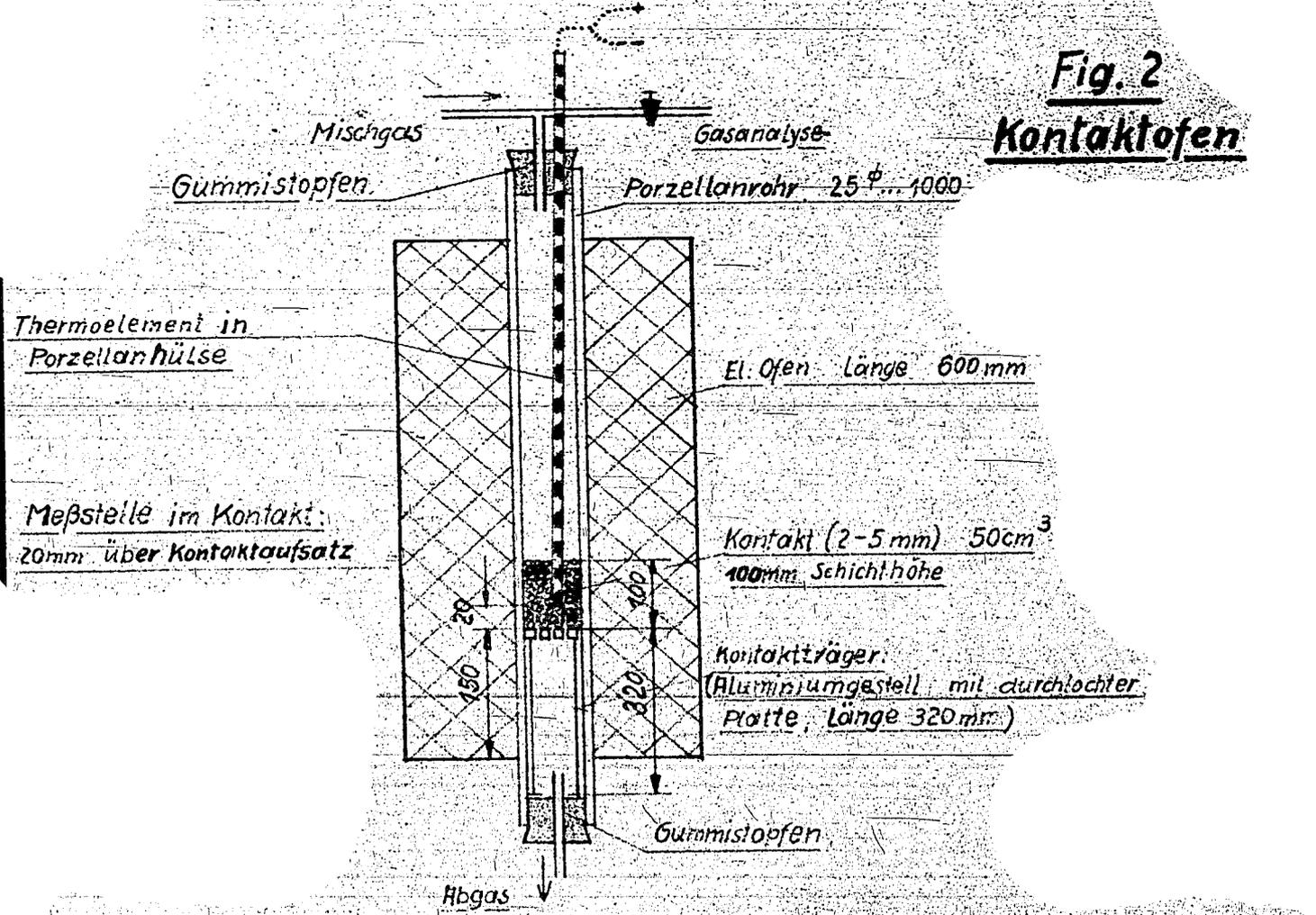
50 ccm Frischkontakt der Körnung 2-5 mm, in einem Porzellanrohr von 25 mm l.w. angeordnet (Schichthöhe etwa 10 cm) werden im Strom von reinem entschwefeltem Wasserstoff (120 l/Std) im Laufe von etwa 1/2 Stunde auf 350°C (Thermoelement in einem Schutzrohr, letzteres innerhalb der Kontaktmasse) aufgeheizt 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 % Sin- terung)
Kontaktbelastung :	2500 l Mischgas pro 1 Kontakt pro Std. = 120 l CO pro 1 Kontakt pro Std.	4200 l Mischgas pro 1 Kontakt pro Std. = 200 l CO pro 1 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.



**Fig. 1**  
**Prüfapparatur**



**Fig. 2**  
**Kontaktofen**

400000274

356

BAG Target

2171 -3 1/4 x 2

B S - K O N T A K T

Herstellung

Analyse

18. Mai 1939

400000275

STICKSTOFF-ABTEILUNG  
Hr/Op.10

BAG

Target

Oppau, den 10. Mai 1939. C.

2171

-30/4 13

Herstellung von B S - Kontakt ( Mai 39 ).

=====

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

In einen Rührbehälter A (Inhalt: 10 cbm, Eisenrührer aluminisiert, einfache säurefeste Ausmauerung) werden nacheinander eingefüllt:

a) aus Vorratsbehälter E (Holzbehälter v. 12 cbm Inhalt, ~~Holzbehälter~~, geeichtes Standglas zur Messung) mittels Steinzeugpumpe B und Aluminiumrohrleitung:  
(66,3 kg Ni in Form von) 460 Ltr. einer 14,4 Vol%igen Nickelnitratlösung,

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. 20 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.

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-

## 2 BAG Target

2171 - 30/4 C3

gemisch noch 3 Stunden und von diesem Zeitpunkt ab alle Stunde jeweils 10 Min. verrührt. Nach Abkühlung auf 30-40°C wird das Fällungsgemisch mittels einer eisernen Centrifugalpumpe G in eine Filterpresse H (45 Hohlrahmen der Größe: 100 x 100 x 4 cm) gepumpt; Rührbehälter A, Pumpe G und Leitung zur Filterpresse werden mit 500 Ltr. gew. Wasser nachgespült und dieses Spülwasser ebenfalls in die Filterpresse gepumpt. In der Filterpresse wird das Fällungsgut mit gew. Wasser von 25 - 35°C solange (etwa 15 Std.) bei 25 - 35°C gewaschen, bis das Waschwasser frei von Sulfat (SO<sub>4</sub>" ), Chlor (Cl' ) und Soda (CO<sub>3</sub>" ) ist (Prüfung). Anschliessend wird das in der Filterpresse noch befindliche Waschwasser durch Druckluft ausgeblasen (Blasedauer 1 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 V<sub>2</sub>A verkleidet), wird dort 5 Minuten geknetet, gelangt dann in eine Kuchenpresse K (Eisenteile aluminiert) und wird von dort durch eine Matrize gepresst und in Streifen von etwa 25 x 20 mm auf 76 Aluminiumbleche (Größe 120 x 40 cm) gelegt. Nach Zerschneidung der Stränge in Würfel von 25 x 20 x 20 mm mittels einer Schneidevorrichtung L (V<sub>2</sub>A-drähte<sup>mit</sup> verspannter Eisenrahmen) gelangen die mit dem Kontakt beladenen 76 Bleche in einen Trocknungsöfen M (Trocknung mit indirekt erwärmter Luft) und wird bei 90°C getrocknet (Temp. im Muffelöfen 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 (= ~~240 kg~~ = 1 Partie) BS-Kontakt:

2,2 cbm Lösungsgemisch = 1 Fällung = 1 Filterpressenfällung (von 45 Hohlrahmen) = 3 Knetmaschinenfüllungen = 6 Kuchenpressenfüllungen = 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> "
" "	NO <sub>3</sub> '
" "	Cl
" "	Fe



400000278

BAG

Target

BS - Kontaktanalysen

2171

-30/4.03

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

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 kons. 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). Gesamtfiltrat + Gesamtwaschwasser bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gebracht, dann siedend heiß mit 50 cm<sup>3</sup> Dimethylglyoxalösung und anschließend 10 Tropfen kons. Ammoniakwasser gefüllt. Niederschlag in Goochtiegel abfiltriert und 10-12 mal mit heißem dest. Wasser ausgewaschen.

Resultat: g Nickeloxim  $\times 0,2031 =$  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 überschüssig 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 n - KMnO<sub>4</sub>-Lösung titriert.

10

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

400000280 - 3 -

BAG Target  
2171 = 30/4.03d) Bestimmung von  $\text{SO}_4^{2-}$  im BS - Kontakt :

2 g Kontakt in  $100 \text{ cm}^3$  HCl (1:1) gelöst, mit konz. Ammoniakwasser bis zur Blaufärbung versetzt, gekocht, in einen  $1000 \text{ cm}^3$  Erlenmeyerkolben filtriert, Filter gut ausgewaschen, Filtrat + Waschwasser auf etwa  $100 \text{ cm}^3$  eingedampft, in ein Becherglas gespült, mit  $2 \text{ cm}^3$  HCl (1:1) angesäuert, heiß mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (10 %ig) unter lebhaftem Umrühren gefällt.

Resultat : g  $\text{BaSO}_4$  = 0,4114 = g  $\text{SO}_4^{2-}$  pro 2 g Kontakt,

c) Bestimmung von  $\text{Cl}^-$  im BS - Kontakt

2 g gepulv. Kontakt mit dest. Wasser einige Zeit gekocht, filtriert, Filter mit heißem dest. Wasser gewaschen (bis Filtrat frei von  $\text{Cl}^-$ ). Filtrat + Waschwasser mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  angesäuert,  $10 \text{ cm}^3$  Ag  $\text{NO}_3$ -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  $\text{NO}_3$ -Lösung mit Rhodanammolösung ( $\frac{n}{10}$ ) zurücktitriert (Eisenammoniakalaun als Indikator).

Resultat : Verbrauch ( $\text{cm}^3$ )  $\frac{n}{10}$  Ag  $\text{NO}_3$ -Lösung + 0,1773 = %  
Gehalt an  $\text{Cl}^-$ .

400000281

BAG

Target

- 4 2171

- 30/4 C3

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

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

f) Bestimmung von  $HNO_3$  in 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 in BS - Kontakt" (a).

h) Bestimmung von Sulfidschwefel ( $S^{2-}$ ) in 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 in BS - Kontakt :

(In Anschluß an Bestimmung v. "Sulfidschwefel in 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 Carbonatfällung auf Sodaüberschuß :

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

Überschuß soll etwa 5 % betragen.

400000282

-BAG

Target

[2]171

3 1/4 CR

k) Konzentrationsbestimmungen :

1) HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 35 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge in Wägegias gefüllt, gewogen (g1), vorsichtig 3 cm<sup>3</sup> Säure zugegeben, nach Abkühlung erneut gewogen (g2). Säuresugabe = g1 - g2 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,

400000283

BAG

Target

2171

3

103

1) Aktivitätsprüfung des BS-Kontaktes (Mai 39).

Ausgeführt mit 50 cm<sup>3</sup> Kontakt der Korngrösse 2-5 mm, eingebaut in Porzellanrohr (v.25 mm l.W.) gemäß Zeichnung. Thermoelementmeßstelle 2 cm oberhalb unterem Kontaktende.

1) Kontaktvorbehandlung: Langsames Aufheizen im Wasserstoffstrome (120 Ltr./Std.) auf 400°C Kontakttemperatur, H<sub>2</sub>-Behandlung bei dieser Temperatur bis Kontakt keine CO<sub>2</sub> mehr abgibt (Prüfung des Abgases auf Gehalt an CO<sub>2</sub> mit Barytwasser).

2) Prüfung :

Anschließend Abkühlung auf 350°C und Zumischung von Kohlenoxyd (6 Ltr./Std. zum Wasserstoff).

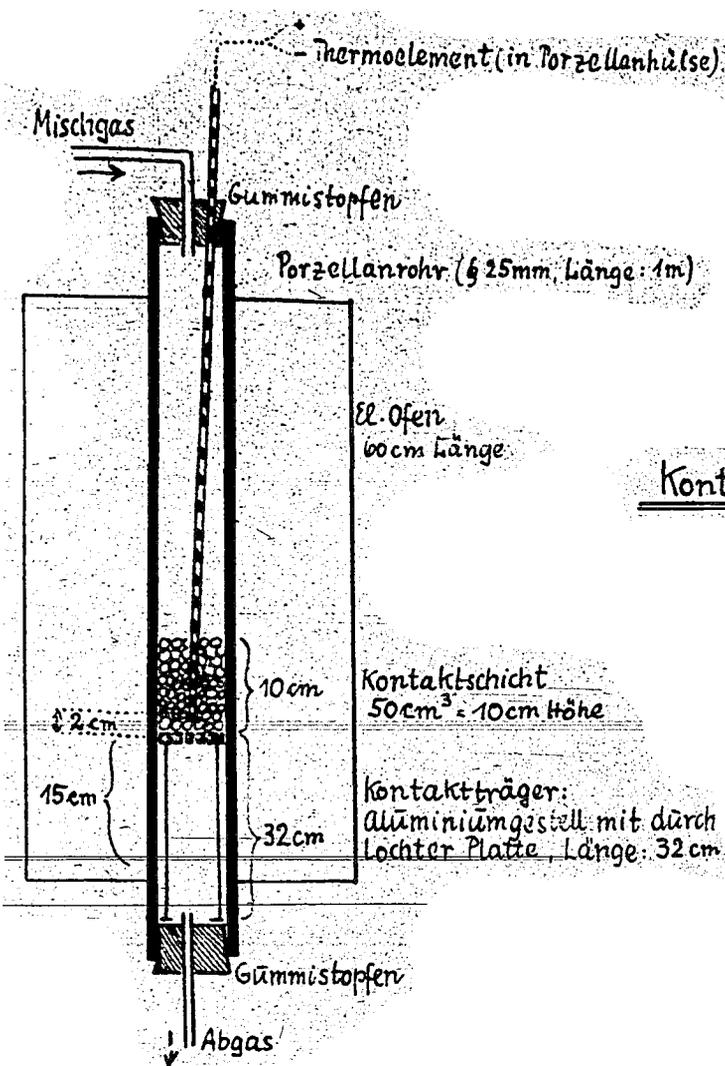
Dauerprüfung mit dem so hergestellten Mischgas von 5 % CO und 95 % H<sub>2</sub> bei 350°C . Täglich mehrmals Gasanalysen. Ein guter Kontakt soll folgende Abgasanalyse besitzen:

CO <sub>2</sub>	:	0,0 %
CO	:	0,0 %
H <sub>2</sub>	:	95,0 %
CH <sub>4</sub>	:	5,0 %

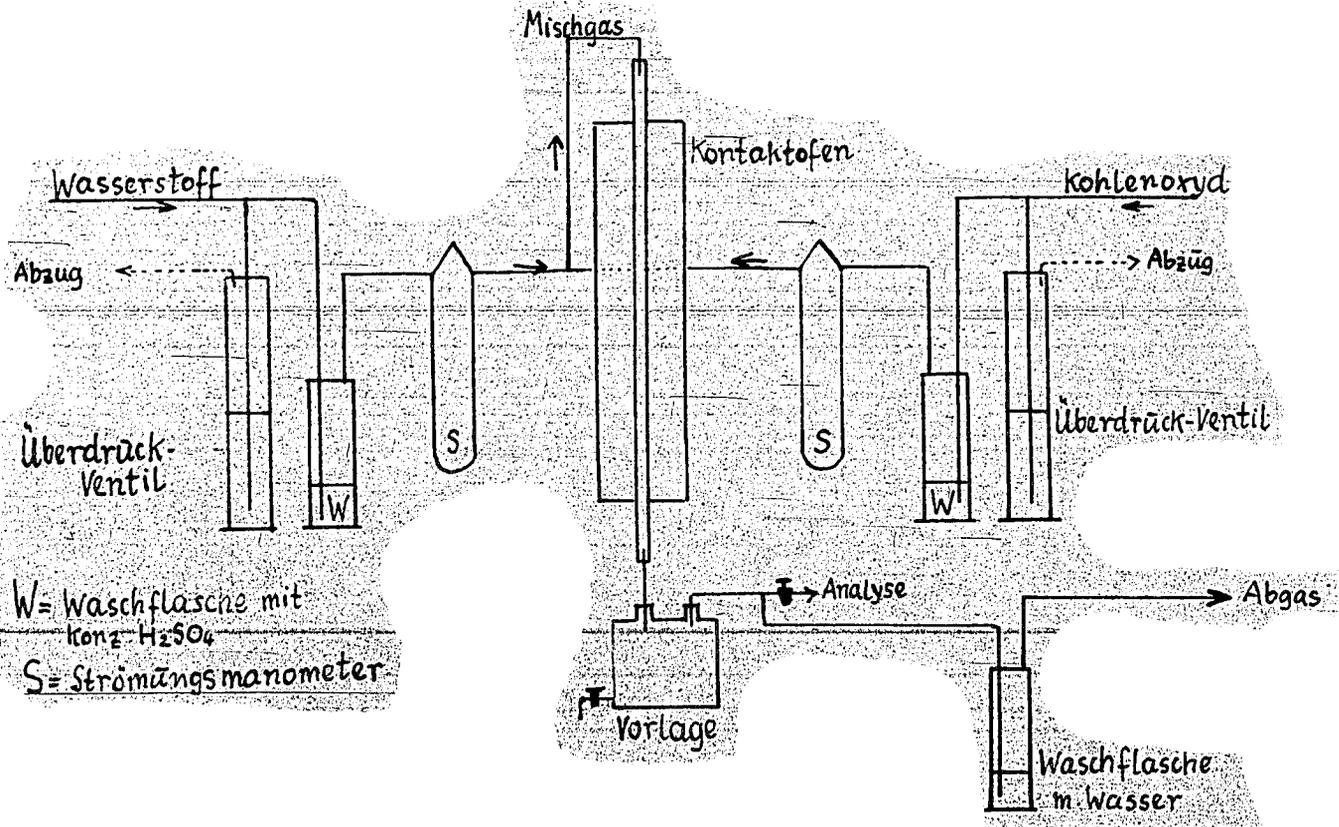
400000284

BAG Target

[2] 71 -3 / 4 C3



Kontaktofen



W = Waschflasche mit  
konz.  $H_2SO_4$   
S = Strömungsmanometer