

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

- - - - -

über die Erfahrungsaustauschsitzung im Hotel Excelsior  
in Berlin am 30. Juli 1937 - 10 Uhr.

Anwesend die Herren:	Buse Grimme Kölbel  Jung Müller-Lucanus Wagner Walter  Braune Schmalfeld Ritter Klotz Grund  Alberts Feißt Roelen Laube	Rheinpreußen  Ruhland  Rauxel Krupp Büro Koppenberg Amt f. deutsche Roh- und Werkstoffe Ruhrbenzin Ruhrchemie
----------------------	---	---

I. Grobreinigung

Ruhrbenzin: In dem Betriebszustand der Anlage hat sich nichts geändert. Es wird laufend durch kontinuierlichen Sauerstoffzusatz regeneriert. Lediglich ein Kasten wird hiervon ausgenommen, da dieser Klönne zur Verfügung gestellt ist, um den Nachweis zu erbringen, daß die diskontinuierliche Regeneration von Erfolg ist. Ein abschließendes Urteil läßt sich noch nicht abgeben, da in diesem Kasten bisher nur etwa 200 t Schwefel aufgenommen sind.

Rheinpreußen: Die Regeneration erfolgt nach wie vor diskontinuierlich, wie von Klönne vorgesehen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß nunmehr durch die sehr lange Regenerationszeit für einen Kasten ein weiterer Kasten während dieser Zeit so beladen wurde, daß die augenblickliche Regeneration dieses Kastens

bereits wieder über 3 Wochen durchgeführt wird. Es ist zu befürchten, daß bei der vorhandenen Leistung der Regeneration ein regelmäßiger Turnus bei Vollbelastung der Schwefelreinigungsanlage nicht einzuhalten sein wird.

Es ist weiterhin festgestellt worden, daß zweckmäßigerweise bei Beginn der Regeneration nur mit geringem Sauerstoffzusatz gearbeitet wird bis zu einer Temperaturzunahme im Kasten von höchstens 10-12°. Die Sauerstoffaufnahme beträgt hierbei etwa 0,3 %. Man kann dann ohne weitere Temperaturerhöhung einem Kasten langsam bis auf 0,8 % Sauerstoff zusetzen. Das Maximum der Regenerationsleistung tritt nach etwa 7 Tagen ein, wonach die Aufarbeitung von Sauerstoff langsam abfällt. Diese Beobachtungen sind nunmehr bei 6 Regenerationen festgestellt worden.

Ruhland: fährt nach wie vor mit Zusatz von Luft entsprechend etwa 0,2 % Sauerstoff, wovon etwa 0,07 - 0,08 % aufgenommen werden. Man ist auch hier von der diskontinuierlichen Regeneration abgegangen, da der Wirkungsgrad bei den bisherigen Durchführungen zu schlecht war. Es wurde anstelle einer garantierten Aufarbeitung von 6 t Schwefel nur eine solche von 2-3 t in der gleichen Zeit erreicht.

Klönne hat eine Erhöhung der Gebläseleistung vorgesehen.

Rauxel: fährt weiterhin mit kontinuierlichem Sauerstoffzusatz. Die Wirkungsgrade der einzelnen Kästen betragen:

Kasten I	60 %	bei 270 t Schwefelbeladung
" II	35 %	bei 190 t "
" III	übernimmt den größten Teil des Restes bei 110 t Schwefelbeladung.	

Nach einer Beladung von etwa 170-180 t Schwefel wird auf die 8-fache Schaltung zurückgegangen und dann regelmäßig alle 8 Tage eine Umschaltung der Gasrichtung vorgenommen.

Rauxel beabsichtigt, ebenfalls Wasserzugabedüsen vor den einzelnen Kästen vorzusehen, wie diese bei der Ruhrbenzin ausgeführt sind.

Allgemein ist man der Ansicht, daß die vorhandene Regeneration eine Vollbelastung der Grobreinigeranlage nicht erlaubt.

## II. Feinreinigung

Ruhrbenzin: Um die Wirkung der Sauerstoffzugabe auf die Feinreinigung zu prüfen, hat Ruhrbenzin 2 Systeme mit Sauerstoffzugabe versehen, aber in der Weise, daß bei dem einen System die Sauerstoffzugabe vor dem Gaserhitzer bereits erfolgt, also vor beiden Türmen, bei dem anderen System jedoch erst vor dem 2. Turm. Beide Systeme sind gleich hoch belastet, haben etwa die gleiche Schwefelanreicherung und zwar in dem erstgeschalteten Turm 6-7 %, in dem zweitgeschalteten Turm etwa 0,6 %.

Die Temperaturen der Türme sind bei beiden ebenfalls die gleichen. Es zeigt sich dabei, daß bei Sauerstoffzugabe vor beiden Türmen der erste Turm den anorganischen Schwefel praktisch restlos absorbiert, dagegen noch merkliche Mengen organischen Schwefel durchschlagen läßt. Die Restreinigung erfolgt im 2. Turm einwandfrei bis auf 0,2 g org. Schwefel/100 m<sup>3</sup>.

In dem anderen System, wo die Sauerstoffzugabe erst vor dem 2. Turm erfolgt, ist festzustellen, daß bei dem ersten Turm ohne Sauerstoffzugabe die Umsetzung des organischen Schwefels praktisch vollkommen erfolgt, dagegen jedoch etwas Schwefelwasserstoff durchschlägt, während die Restreinigung im 2. Turm genau wie bei dem 1. System bis auf etwa 0,2 g org. Schwefel/100 m<sup>3</sup> erfolgt. Die Schwefelwasserstoffgehalte bei beiden Systemen liegen unter 0,1 g/100 m<sup>3</sup>.

Zwischenzeitlich wurde zur Prüfung der Belastungsfähigkeit und deren Einwirkung auf die Reinigungswirkung die Gesamtmenge von beiden Systemen auf ein einziges System gegeben, d.h. also eine Erhöhung von 11500 auf 23000 m<sup>3</sup>/Std. vorgenommen. Die Reinigungswirkung blieb die gleiche.

Rauxel: Die Sauerstoffzugabe erfolgt jeweils vor dem System. Schwefelwasserstoff ist nach dem System nur in Spuren festzustellen, während der org. Schwefel 0,15 g/100 m<sup>3</sup> beträgt. In einem Nachreiniger wird dieser Gehalt noch auf 0,08 g erniedrigt. Die Temperaturen liegen bei etwa 250-260°.

Ruhland: Die in Betrieb befindlichen Systeme arbeiten alle mit Sauerstoffzugabe (Luft) vor dem zweitgeschalteten Turm. Bei einem System hat man einen 3. Turm nachgeschaltet, der mit

einer eigenen Gaserhitzung ausgerüstet ist. Die Sauerstoffzugabe vor dem zweitgeschalteten Turm beträgt 0,1 % und nach dem zusätzlichen 3. Turm 0,02-0,04 %. Bei 20000 m<sup>3</sup>/Std. Belastung, 6-11 g org. Schwefel, 0,4-0,6 g Schwefelwasserstoff/100 m<sup>3</sup> vor der Reinigung werden folgende Schwefelwerte nach den einzelnen Türmen gefunden:

nach Turm I (220°)	1,0-1,8 g H <sub>2</sub> S	-	0,5-1,5 g org. S
" " II (210°)	0,1 g "	-	0,1-0,8 g "
" " III (205°)	0,01-0,05 g "	-	0,1-0,3 g "

Nach einer Temperatursteigerung im Turm III von 260 auf 290° wurde eine weitere Verminderung des Schwefelgehaltes im Synthesegas erreicht.

Man hat durch die Temperaturerhöhung im Turm III eine geringe Selbsterwärmung im Turm festgestellt, jedoch ist gasanalytisch noch keine Gasumsetzung nachzuweisen. Eingehende Untersuchungen erfolgen noch.

Ein System arbeitet mit einer Luxmasse/Pottasche-Füllung, deren Wirkungsweise bisher nicht wesentlich verschieden ist von der der normalen Reinigungsmasse.

Rheinpreußen: 2 Systeme in Betrieb mit je 10-12000 m<sup>3</sup>/Std. Belastung. Die Sauerstoffzugabe erfolgt jeweils vor dem System und beträgt vor dem erstgeschalteten Turm 0,3 %, nach dem 1. Turm 0,1 %, nach dem 2. Turm 0,02-0,05 %.

Der Schwefelgehalt des Synthesegases beträgt 0,01 g H<sub>2</sub>S und 0,2-0,3 g org. Schwefel. Die Schwefelbeladung der Systeme beträgt 4 % bzw. 8 %.

Alberts bittet die Lizenznehmer, der Ruhrchemie möglichst bald den Feinreinigermassebedarf, einmal bis Ende dieses Jahres und so weit möglich bis zum 1. Juli 1938, anzugeben, um die entsprechenden Dispositionen für die Feinreinigermassefabrik treffen zu können.

Die Schwefelgehalte auf den einzelnen Werken sind etwa folgende:

Rauxel	18 - 21 g org. Schwefel/100 m <sup>3</sup>
Rheinpreußen	15 - 17 g " " "
Ruhrbenzin	13 - 15 g " " "
Ruhland	8 - 12 g " " "

Es sind z.T. von Ruhland und Rauxel Untersuchungen gemacht worden über die Zusammensetzung der organischen Schwefelverbindungen. Dabei hat Ruhland festgestellt, daß die Schwefelverbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffoxysulfid und Schwefelwasserstoff, in stark wechselnden Mengen zugegen sind, dagegen Thiophen in einer Größenordnung von etwa 0,1 bis 0,3 g/100 m<sup>3</sup> festgestellt wurde. Die Bestimmung wurde mit Isatin-Schwefelsäure auf kolorimetrischem Wege durchgeführt.

Rauxel hat 0,5 % des org. Schwefels, das sind 0,07 g/100 m<sup>3</sup> als Thiophen festgestellt.

Die unterschiedliche Reinigungswirkung der Masse bei Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffoxysulfid und Thiophen wurde sowohl von Walter (Ruhland) als auch von Feißt (Ruhrbenzin) dahingehend festgestellt, daß die Reinigungswirkung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenstoffoxysulfid zu 100 %, diejenige von Thiophen jedoch nur zu etwa 30 % erfolgt.

### III. Synthese

#### a) Qualität der Kontakte:

Ruhland berichtet, daß die Qualität der Kontakte, die Ende Juni und im Juli geliefert wurden, im großen und ganzen gut war, jedoch sind immer noch Ungleichmäßigkeiten festzustellen dahingehend, daß bei den guten Kontakten über 2-300 Stunden Kontraktionen von 70-65 % erzielt wurden, dagegen bei 6 Kübeln in der Kontraktion ein Abfall von 70 auf 60 % erfolgte.

Rheinpreußen stellte ebenfalls eine Besserung der Kontaktqualität fest, doch sind auch hier noch sowohl im Betrieb als auch im Labor Ungleichmäßigkeiten aufzufinden. Die Februar/Mai-Qualität ist, was Anfangsaktivität als auch Dauerwirkung anbetrifft, noch nicht erreicht. Nach 300 Betriebsstunden sind die Kontraktionen in vielen Fällen unter 60 %. Bei den allerletzten Lieferungen ist eine Besserung festzustellen.

Rauxel stellte eine gute Aktivität der Kontakte fest, doch wird auch hier die Ungleichmäßigkeit der Lieferungen beanstandet.

Ruhrbenzin hat im vergangenen Monat nur 5 Kontakte erhalten,

von denen einer aus der Reihe fiel, während die anderen nach den bis heute vorliegenden Ergebnissen als ausreichend zu betrachten sind.

b) Tränkung der Kontakte:

Die Lieferung der mit Kohlensäure getränkten Kontakte sowohl an Ruhland als auch an Ruhrbenzin hat bis heute zu irgendwelchen wesentlichen Schwierigkeiten nicht geführt. Es ist lediglich festzustellen, daß bei manchen Kübeln ein Unterdruck bei der Ankunft auf dem Werk vorhanden war, das bedeutet, daß die Tränkung mit Kohlensäure nicht ausreichend gewesen ist. Bei diesen Kübeln kommt es dann vor, daß die Masse beim Einfüllen in den Ofen warm wird und sogar ein leichtes Aufglühen festzustellen ist. Alberts sieht den Grund in der unterschiedlichen Kohlensäurebelastung darin, daß die Kühlung der Kontaktmasse nach der Regeneration nicht gleichmäßig erfolgt, sodaß bei der anschließenden Kohlensäuretränkung je nach der Temperatur der Masse mehr oder weniger Kohlensäure adsorbiert wird.

Bei allgemeiner Anwendung von kohlensäuregetränkten Kontakten würde es zweckmäßig sein, den Kontakt mittels Kohlensäure im Kreislauf unter Abregulierung gewisser Mengen zu durchblasen bis zu einer bestimmten Temperatur, bei der dann sicherlich eine absolute Durchtränkung des Kontaktes mit Kohlensäure erreicht sein wird.

Bei der heute nur versuchsweise durchgeführten Kohlensäuretränkung ist es leicht verständlich, daß derartige Unterschiede auftreten.

Über die Wirksamkeit dieser Kontakte zeigen die bisher gelieferten Kübel, daß diese den normal getränkten Kontakten absolut gleichwertig sind. Zweifellos bedeuten jedoch die kohlensäuregetränkten Kontakte für die einwandfreie Füllung des Ofens eine erheblich größere Sicherheit, da das Material sich in kürzester Zeit einwandfrei einfüllen läßt, sodaß das Entstehen von Brüchen und Kanälen innerhalb der Lamellen wohl praktisch ausgeschlossen ist. Ein Beweis hierfür ist die Feststellung, daß bei Verwendung von kohlensäurebeladenem Kontakt ca. 200 kg Masse mehr in den Ofen hineingehen.

Es wird noch erwähnt, daß dieser Kontakt bei der Einfüllung ziemlich stark staubt. Der Staubgehalt des Kontaktes ist an sich zweifellos nicht größer als bei den mit Öl getränkten Kontakten, aber jedoch bei diesen besser anhftet. Es wird die Befürchtung ausgesprochen, daß dieser Staub gegebenenfalls mit den Restgasen in die Austrittsleitung, bzw. in die Kondensation getragen wird. Alberts hält das nicht für wahrscheinlich, da beim Einfüllen des Kontaktes der Staub niemals nach unten kommen wird, sondern nur die gröbere Masse, während des Betriebes jedoch die Masse ein Filter für die im oberen Teil befindlichen Staubmengen ist. Es soll jedoch der Versuch gemacht werden, einen Ofen im kalten Zustande normal mit Gas zu belasten und dabei beim Austritt des Ofens genaue Staubbestimmungen vorzunehmen.

Rauxel beabsichtigt, ebenfalls einen Versuch mit einem kohlen säuregetränkten Kontakt zu machen, obgleich die im Augenblick vorhandenen Einfüllvorrichtungen für eine generelle Durchführung nicht besonders geeignet sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß bei einwandfreier Kohlen säuretränkung des Kontaktes auch hier die Verwendung dieses möglich sein wird.

Rheinpreußen wird die Erfahrungen von Ruhland und Ruhrbenzin noch einige Zeit abwarten und ist dann auch bereit, auf die kohlen säuregetränkten Kontakte überzugehen.

Da bisher für die Tränkung nur reine Flaschenkohlen säure verwendet wurde, ist von Wichtigkeit festzustellen, wie sich ein Gehalt an Wasserstoff in der Kohlen säure, wie er z.B. auf den neu zu erbauenden Werken vorhanden sein wird, auf den Kontakt auswirkt. Es werden hierüber sofort Laborversuche angestellt und zwar so, daß zwischen 100 und 50° verschiedene Gemische von Kohlen säure und Wasserstoff zur Anwendung gelangen.

Es wurde weiterhin zur Sprache gebracht, daß zur Herstellung von Schutzgas seitens der Ruhrchemie noch Stickstoff gefordert wird, der durch Verbrennen von Luft erzeugt wird. Roels weist darauf hin, daß seiner Ansicht nach die geringsten Mengen Sauerstoff äußerst schädigend auf den Kontakt wirken, so daß aus diesem Grunde die Verwendung von Stickstoff, aus Luftverbrennung herrührend, bei dem immer noch mit reinem Sauer-

000683

stoff zu rechnen ist, abzulehnen ist,

c) Entleerung der Öfen:

Alberts berichtet über die Schwierigkeiten beim Entleeren der Öfen, die im Laufe ihrer Betriebszeit mehrfach extrahiert wurden. Es ist bis heute nicht gelungen, einen Ofen, der extrahiert wurde, glatt zu entleeren. Die Schwierigkeiten der Entleerung sind so groß, daß man teilweise wochenlang an einem einzelnen Ofen arbeiten muß.

Die gleichen Beobachtungen sind auch in Rheinpreußen gemacht worden, ebenso in Ruhland.

Es wird jedoch festgestellt, daß diese Schwierigkeiten auch teilweise bei Kontakten auftraten, die nicht extrahiert waren.

Die Ursache dieser Schwierigkeiten ist bis heute nicht erkannt. Der Hinweis, daß dies vielleicht in der Höhe der Paraffinbeladung des Kontaktes liegen kann, dürfte als Grund nicht stichhaltig sein, da selbst Kontakte mit 40-50 %iger Paraffinbeladung bei der Entleerung keine Schwierigkeiten gemacht haben. Es sind von den einzelnen Werken für die Reinigung und Entleerung der Öfen verschiedene Versuche gemacht worden, ohne jedoch durchschlagende Erfolge zu erzielen. Es wird hierüber auf der nächsten Sitzung berichtet werden.

Alberts weist darauf hin, daß man hoffe, daß durch Verwendung von regenerierter Kieselgur die Ausfüllschwierigkeiten geringer werden, da man festgestellt habe, daß deren Paraffinbeladung wesentlich geringer ist als bei Verwendung frischer Kieselgur, vor allem aber auch der Kontakt bei sehr langen Betriebszeiten absolut trocken und körnig im Ofen liege, wohingegen er bei frischer Kieselgur meistens klebrig sei.

d) Zusammensetzung des Kontaktes:

Kölbel weist, wie schon des öfteren darauf hin, daß er davon überzeugt sei, daß ein höherer Kobaltgehalt im Ofen einen besseren Wirkungsgrad zur Folge habe. Diese Beobachtung kann von den anderen Werken bis heute nicht unterstützt werden.

Bis zur nächsten Sitzung sollen über die augenblickliche Ko-

baldichte im Ofen und Belastbarkeit schriftliche Berichte von Kölbel und Roelen eingereicht und zur Diskussion gestellt werden.

e) Kontaktverteilung:

Von der Ruhrchemie wird folgender Vorschlag zur Kontaktverteilung gemacht:

"Den Anregungen von verschiedener Seite folgend, haben wir versucht, eine Formulierung für die Kontaktlieferung auszuarbeiten, die die Verteilung regeln soll, solange der Kontakt nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht.

Die Formulierung lautet folgendermaßen:

Gaskapazität/Std. in  $1000 \text{ m}^3$  x Betriebszeit in Std./1000 + Zahl der nicht in Betrieb befindlichen Öfen x 0,5. Wir haben als Grundlage die vorhandene Gaskapazität gewählt, die mit einem Faktor multipliziert wird, der das Ofenalter enthält. Als Korrekturglied wird dazu addiert eine Zahl, die von der Menge der nicht in Betrieb befindlichen Öfen bzw. von den leeren Öfen abhängt.

Wir hoffen auf diesem Wege die Verteilung entsprechend den Erfordernissen der einzelnen Betriebe vornehmen zu können, da einerseits auf das Alter der Öfen Rücksicht genommen wird, andererseits aber auch die Belange der Werke berücksichtigt werden, die noch nicht über die Zahl der notwendigen Kontakte verfügen. Für den Monat August ergibt sich nach dieser Formulierung ungefähr folgende Verteilung:

Von den hergestellten Ofenfüllungen erhält:

Brabag	46 %
Rheinpreußen	18 %
Rauxel	18 %
Ruhrbenzin	18 %.

Dieser Vorschlag wird eingehend besprochen, aber von den einzelnen Lizenznehmern in seinen verschiedenen Teilen abgelehnt. Jung weist eingehend auf die notwendige erhöhte Zuteilung für Ruhland hin. Alberts kann dem entgegenstellen, daß die anderen Lizenznehmer teils seit einem ganzen Jahre ihre Gaskapazität nicht voll ausnutzen können. Dem Vorschlage der Ruhrchemie will Jung für Ruhland dann zustimmen, wenn die anderen Lizenznehmer monatlich je 2 Kontakte an Ruhland abtreten. Dieser Vorschlag wird einstimmig abgelehnt.

Alberts bringt den Vorschlag zur Abstimmung, die Verteilung für den Monat August wie im Monat Juli vorzunehmen. Der Vor-

schlag wird bei Stimmenthaltung von Ruhland angenommen.

Laube teilt mit, daß die Leistungsfähigkeit der Kontaktfabrik im Monat August ebenfalls wieder 45-50 Ofenfüllungen betragen wird. Eine höhere Leistungsfähigkeit wird erst im Monat September erwartet.

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die endgültigen Durchschnittszahlen für die Monate Juni und Juli bisher nur von der Ruhrbenzin vereinbarungsgemäß schriftlich an die Ruhrchemie eingereicht worden sind. Die Werke werden gebeten, die Angaben umgehend nachzuholen.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung findet auf Einladung der Ruhrbenzin am 27. August in Holten oder in Essen statt.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Alfred...' followed by a flourish and a horizontal line underneath.