

Heinrich Bräuninger

01154

RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft.

Niederschrift

II. Ausfertigung

Über die Erfahrungsaustausch-Sitzung in
Oberhausen-Holten am 27.11.36 - 10 Uhr.

Anwesend waren die Herren:

Jung,
Wagner,
Müller-Lucanus,
Walter

Brabag, Werk Ruhland

Kost,
Steinschläger,
Grimme,
Küßel

Treibstoffwerk
Rheinpreussen

Braune

Gew. Victor

Martin,
Alberts,
Neveling,
Roelen,
Feisst,
Stock

Ruhrbenzin A.G.

Martin schlägt vor, alle Fragen, über die ein Erfahrungsaustausch vereinbart ist, in der heutigen Sitzung zu besprechen. Über weitere Fragen, die über diese Vereinbarung hinausgehen, wie Vergasung, Krackung, Polymerisation u.ä. kann anschliessend in zwangloser Besprechung verhandelt werden. Der Erfahrungsaustausch soll auf Vorschlag von Herrn Wagner vorerst alle Monate vorgenommen werden. Späterhin kann eine längere Zeitspanne bestimmt werden. Als nächster Termin wird Dienstag, der 5. Januar 1937, mit Tagungsort Rauxel in Aussicht genommen. Die übernächste Sitzung soll in Ruhland stattfinden.

Feinreinigung.

Jung berichtet über die Durchführung der Feinreinigung in Ruhland. Mehrere Reiniger-Aggregate mussten vorzeitig wegen Durchbruch von organischem Schwefel und Schwefelwasserstoff ausser Betrieb genommen werden. Die Untersuchung der einzelnen Einsatzkübel ergab

in einem Falle nach 3 bis 4 wöchigen Betrieb unterschiedliche Beladung der einzelnen Kübel neben einer deutlichen Randwirkung. In weiteren Fällen wurde diese erhöhte Randwirkung ebenfalls festgestellt. Oberes Achtel der Turmfüllung: 10-6% Schwefel in der Masse, vom Rand zur Mitte hin abfallend. Zweites Achtel: nur noch 1,2% Schwefel in der Masse.

Es wird auf die Schwierigkeiten der Probenahme hingewiesen, die z.T. durch Ausgraben, z.T. durch Eintreiben eines Rohres oder mit Probestecher vorgenommen wird. Ferner waren in zwei Fällen die Sperrmasse der obersten Tassen bei je einem Kübel z.T. ausgetragen worden. Alberts weist als Ursache hierfür auf die Schwierigkeiten beim Aufsetzen des Turmdeckels hin.

Für das Versagen der Feinreiniger wird also ungleichmässige Gasverteilung verantwortlich gemacht.

Zur Verhinderung der Gasdurchbrüche an den Tassen wurden diese bei einem Reiniger-Aggregat mit einem vorher vorbehandelten Sand gefüllt und, um den Gasdurchgang durch alle 4 Kübel eines Turmes gleichmässig gestalten zu können, die durch die Schlitzte eintretenden Gas-mengen durch Einbau von Schiebern regulierbar gemacht. Dieses Reiniger-Aggregat ist seit 4 Tagen in Betrieb. Die durch Druckmessung überwachte Gasverteilung scheint in Ordnung zu sein. In einmaliger Messung wurden Druckunterschiede von 3 mm gefunden. Ein Urteil über die Wirksamkeit dieser Massnahme kann noch nicht abgegeben werden, da die Betriebszeit zu kurz ist.

Weiterhin wurde, um die Randwirkung bei einem weiteren Aggregat aufzuheben, am Kübelrand eine feinkörnige Masse eingefüllt. Dieses Reiniger-Aggregat ist mit einer Masse gefüllt, die bei 14000 m^3 Stundenbelastung rd. 2 Monate lang in Betrieb war und dabei 0,6 - 0,8 t Schwefel aufgenommen hatte ($5 \text{ g S}/100 \text{ m}^3$ im Ausgangsgas, Durchschlag zuletzt ca. $2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$). Bis jetzt arbeitet dieses Aggregat ordnungsgemäss. Der Differenzdruck eines Turmes hat sich nach den bisherigen Befunden von 70 mm auf 100 mm erhöht.

Ferner wird über die Schwierigkeiten beim Ausfüllen gebrauchter Masse berichtet. Ein Abbrennen tritt fast immer ein, das durch Kohlenstoffabscheidung in der Masse verstärkt wird. In Ruhland wurden unterschiedliche Kohlenstoffabscheidungen beobachtet. Bei einem Aggregat, dessen Gasaustrittstemperatur bis 300°C gesteigert war, wurde starke Kohlenstoffabscheidung in Nesterform gefunden. Die gasanalytische Überwachung während des Betriebes liess aber keine Kohlenoxydzersetzung erkennen.

Martin stellt fest, dass allgemein die ausgeprägte Randwirkung für das Versagen der Feinreiniger verantwortlich zu machen ist.

Alberts weist auf den Einfluss der Korngrösse der Masse hin. Es werden Siebbleche als Ablenkbleche und, so die Druckverhältnisse der Gesamtanlage es erlauben, Verwendung von feinkörniger Masse erwogen.

Die Unterschiede im Bau und den Erfahrungen zwischen den Versuchsreinigern in Holten und Rauxel und den jetzt in den Grossanlagen befindlichen Reiniger-Aggregaten wurden besprochen.

Braune berichtet über die Erfahrungen in der Grossanlage in Rauxel. Gute Lage der Masse und gleichmässige Beladung mit Schwefel wurde dann beobachtet, wenn das Gas von oben nach unten die Masse durchstreicht. Im umgekehrten Strömungsfalle wurden Kohlenstoffnester und ringförmige Verwerfungen der Masse beobachtet.

Die Volumenkontaktzahl ist in Rauxel bei der Grossanlage die gleiche wie bei der Versuchsanlage, die damals gute Ergebnisse zeigte. Ein Reiniger wurde so umgebaut, dass das Gas nur von oben nach unten durch die Masse durchtreten kann. Dabei ist die Schichtdicke von 900 mm auf ca. 1800 mm erhöht. Der Erfolg dieser Massnahme ist abzuwarten, da dieser Reiniger erst in kurzer Zeit in Betrieb kommt.

Die Tassenabdichtung wurde, da auch in Rauxel Durchbrüche (Spaltbildung bei fast allen Tassen) be-

4.
beobachtet wurden, durch Einlegen von Asbestschnüren und Sandfüllung verbessert. In diesem Versuchefalle ist ein neugefüllter Turm mit dieser Dichtung als zweiter Turm geschaltet. Die Reinigerwirkung ist gut, während der mit alter Masse gefüllte Turm - als erster geschaltet - schlecht arbeitet.

Seit 13 Tagen wird so bei 200-220°C Endgastemperatur von 25 g Schwefel/100 m³ auf 0,5 g Schwefel/m³ gereinigt.

Alberts berichtet über die Fahrperiode eines Turmes I bei der Ruhrbenzin A.G., der über 14 Tage bei bis 300°C auf 0,5 - 0,8 g Schwefel/100 m³ gereinigt hatte, und dann sehr schnell bis zu max. 12 g Schwefel/100 m³ durchliess, während der Turm II bei 170/180°C diesen Restgehalt bis auf 0,2 g dauernd erniedrigte. Die Gasbelastung betrug während dieser Zeit gleichmässig 14000 m³. Dieses Aggregat wurde ausser Betrieb genommen, um einen Siebturm weiter zu erproben.

Von Ruhland und Rauxel wird übereinstimmend berichtet, dass bei Änderungen im Betriebszustand, vor allem bei Durchsatzänderungen, Störungen in der Reinigung auftreten.

In Rauxel wurde weiterhin beobachtet, dass bei einem schlecht arbeitenden Turm 2-6 g Schwefel/100 m³ durch die Masse im Kübel durchbrach, während im Ringraum 15 g Schwefel pro 100 m³ nachweisbar waren. Nach Öffnen des Turmes war die Masse in der Tasse durch und durch dunkel gefärbt und stark mit Schwefel aufgeladen.

Die Turmdeckelabdichtung wurde in Rauxel durch Einfüllen von Sand mittels mehreren eingebauten Stützen verbessert. Die in Rauxel beobachteten Kohlenstoffabscheidungen lagen teilweise in Nesterform, teilweise aber auch durch die ganze Masse durchgehend vor.. Durch die dabei auftretende Auflockerung der Masse können leicht Gaskanäle entstehen. Die Masseverlagerung ist in Rauxel in stärkerem Maße als in Ruhland beobachtet worden. In Holten war bisher bei den Kübeleinsätzen keine Masseverlagerung festzustellen.

Die Art des durchbrechenden Schwefels wird allgemein als organischer Schwefel und Schwefelwasserstoff festgestellt.

Braune berichtet über Kleinversuche:

Schwefelwasserstoff bricht durch, wenn das Eisen in der anfänglichen Ferri-Stufe noch vorhanden ist. Der herausgenommene Schwefel findet sich dann als Natriumsulfat, Natriumsulfit und Thiosulfat. Wird das Eisen zu Ferro reduziert, so findet sich auch Eisensulfid vor. Diese Reduktion tritt bei 250° und höheren Temperaturen ein. Doch sind alle diese Befunde mit sauerstoffhaltigen Synthesegas gemacht (0,6%)

Über die Kohlenstoff-Abscheidung wird berichtet, dass sie erst dann einsetzt, wenn die Masse reduziert ist. Im Gegensatz hierzu trat in einem Betriebsfalle in Rauxel Kohlenstoffabscheidung im Turm II bei 200° plötzlich auf. Die Temperatur am Gasaustritt stieg bis auf 320°C an. Durch Einschaltung des Wärmeaustauschers konnte diese Temperaturerhöhung wieder behoben werden. Rechnerisch kann diese Temperatursteigerung erhalten werden, wenn während der Beobachtungszeit rd. 10% des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfallen. Braune glaubt, den Kohlenoxydzerfall auf die Anwesenheit von Ferro Eisen zurückführen zu können, da Ferri-Eisen zur Karbidbildung nicht fähig ist.

Martin schlägt vor, eine Sauerstoffzugabe vor der Feinreinigung in Erwägung zu ziehen. Doch soll diese Massnahme erst dann getroffen werden, wenn die Tassenabdichtung und die anderen geplanten Massnahmen nicht zum Ziele führen sollten.

Jung fragt an, ob eine höhere Belastung eines Feinreiniger-Aggregates möglich ist.. Alberts führt die Ergebnisse bei Durchsatz von $20.000 \text{ m}^3/\text{Std.}$ über längere Zeit und kurzfristige Belastungen von $22 - 24000 \text{ m}^3 \text{ an.}$

Jung weist in diesem Zusammenhang auf die geringen Reserven hin, die in der Feinreinigeranlage in Ruhland stecken, sodass bei vollem Ausbau schon beim

Auswachsen der Masse konnte erreicht werden. Es können
Aggregat für das in der 1. Aggregate
eine mehrfache Schicht aufgeführt und dass die Gesamtlänge
bei 375°C Hochtemperatur eine Höchstbelastung von
28.000 m³ zulassen, sodass also eine Überbelastung von
50% unter allen Umständen möglich ist und damit genügend
Reserven in der Gesamtanlage vorhanden sind.

Es wird trotzdem empfohlen, eines der neu
hinzukommenden Aggregate für höhere Belastungen zu bauen,
d.h. den Rekuperator für grössere Gasmengen auszulegen,
um gegebenenfalls die hintereinandergeschalteten Türme mit
doppelter Leistung parallel fahren zu können.

Braune konnte im Kleinen zeigen, dass bei
trocknem Gas die Reinigungswirkung der Masse schlecht
ist. Wie bei vielen katalytischen Reaktionen begünstigt
wahrscheinlich Wasserdampf die Reinigungswirkung.

Alberts berichtet über die Versuche mit dem
Siebturn 1. Die Schichtdicke war hierbei mit 900 mm
gleich der Schichthöhe in den Kübeln gehalten. Die Reini-
gung arbeitete über 8 Wochen quantitativ. Die Temperaturen
waren dabei über 4 Wochen auf der gleichen Höhe gehalten
worden. Nach insgesamt 8 Wochen trat plötzlich ein star-
ker Schwefeldurchbruch auf. Der Versuch wurde abgebro-
chen und nach Öffnung des Turmes erkannt, dass dieser
Schwefeldurchbruch durch das Zusammenfallen der Masse-
schicht bedingt war. Die eingebauten Siebe waren zu
schwach, sodass die Masse in den Gaseinführungskanal in
der Mitte eindrang. Dieser Siebturn 1 hatte während die-
ser Laufzeit 5 - 6 t Schwefel herausgenommen. Diese Zahl,
die 9 bis 10% der Masse ausmacht, lässt eine gleichmäßige
Beladung der Masse erwarten. Alberts weist darauf hin,
dass bei diesem Siebturn ein rasches Steigern der Tempera-
tur beim Anfahren auf über 200°C guten Erfolg hatte, so-
dass in den folgenden 3 - 4 Wochen eine Temperaturstei-
gerung von nur 20 - 30°C nötig war.

Eine Probenahme war durch das Zusammenfallen
der Schicht nicht möglich. Ein zweiter Siebturn mit
stärkeren Einsätzen ist fertiggestellt und erst seit

einigen Tagen in Betrieb genommen. Über die Dauerwirkung kann daher noch nichts gesagt werden.

Grimme berichtet von Rheinpreussen, dass die Reinigung über 10 Tage bis unter $0,2 \text{ g Schwefel}/100 \text{ m}^3$ bei gleichbleibender Temperatur gelang und dass dann eine Erhöhung des Schwefelgehaltes hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff eintrat, die aber durch Temperaturerhöhung sofort wieder auf $0,2 - 0,3 \text{ g Schwefelgehalt in } 100 \text{ m}^3$ zurückgeführt werden konnte. Augenblicklich setzt sich dieser Schwefelgehalt des Synthesegases aus ungefähr gleichen Teilen org. Schwefel und Schwefelwasserstoff zusammen.

Martin regt an, vorerst alles zu tun, was die unerwünschte Randwirkung beseitigen könnte. Es wird eine Füllung mit feinkörniger Masse am Kühlrand und Randstopfung vorgeschlagen. Ausserdem soll der Versuchsverlauf des zweiten Siebturmes abgewartet werden, bevor noch andere Massnahmen zu ergreifen sind.

Die Ausfüllschwierigkeiten wurden besprochen:

Alberts schlägt vor, bei Ausserbetriebsetzung eine Kreislaufkühlung des Turmes durch Verwendung des Regenerationsgebläses der Grobreinigung in Anwendung zu bringen. Es wird darauf hingewiesen, dass selbst kalte Massen an der Luft sich entzünden, doch könnte dies durch langsame Oxydation durch Luftzugabe während der Kreislaufkühlung beseitigt werden.

Die Verwendung der ausgebrauchten Feinreinemasse als Zumischung zur Grobreinemasse wird besprochen:

Braune weist auf Kleinversuche hin, die eine Wiederverwendung unmöglich machen. Das steht im Widerspruch mit Kleinversuchen der Benzinversuchsanlage in Holten. Klarheit soll hier in weiteren Kleinversuchen geschaffen werden.

Martin wirft die Frage auf, ob die Reinigung so zu betreiben ist, dass das Eisen der Masse als Ferro-Eisen erhalten bleibt. Diese Frage wird verneint. Eine

Oxydation nach beschränkter Laufzeit wird in Erwägung gezogen, die nach Ansicht von Braune auch durchführbar ist.

Braune kann den schädigenden Einfluss von Schwefel auf den Synthesekontakt bestätigen. 2 g Schwefel je 100 m³ haben in der Grossanlage deutliche Schädigung in kurzer Zeit hervorgerufen.

Feisst weist auf den Unterschied in der Kontaktschädigung durch Schwefelkohlenstoff und Thiophen hin. Die Entfernung von Thiophen aus dem Synthesegas mit Feinreinigungsmasse ist in Rauxel im Kleinversuch weitgehend gelungen. Braune berichtet, dass seit Behebung der Durchbrüche in der Feinreinigung sowohl alte als auch neu eingefüllte Katalysatormasse besser ansprechen.

In Ruhland wurden bei einem ausgebauten Synthesekontakt 0,9 - 1,0 % Schwefel, auf Cobaltmetall bezogen, durch den ganzen Ofeninhalt gleichmässig verteilt vorgefunden.

Feisst weist auf die schädigende Wirkung von Sauerstoff im Synthesegas hin. Es ist daher bei Sauerstoffzugabe zur Regeneration der Feinreinigungsmasse Vorsicht geboten. Grimme hat festgestellt, dass von den im Synthesegas enthaltenen 0,1 - 0,2 % Sauerstoff 0,05 - 0,1 % im Ofen verschwinden. Ob eine Wasserstoff- oder eine Cobaltoxydation eintritt, konnte dabei nicht beobachtet werden.

Allgemein erwünscht war die Ausarbeitung einer Schwefel-Schnell- oder Dauerbestimmungsmethode.

Jung fragt an, ob die Feinreinigungsmasse-Fabrik der zu erwartenden Belastung gewachsen ist. Um ein genaues Bild über die Feinreinigungsmasse-Lieferung der nächsten Monate zu erhalten, sollen sämtliche Werke baldigst Mitteilung über die Grösse des weiteren Ausbaues und über die benötigte Feinreinigungsmassenmengen und den Liefertermin machen.

Ausgebrauchte Masse, die aber in ihrem Reinigungsvermögen nicht erschöpft ist, soll, wenn irgend möglich aufbewahrt werden, sodass sie nach Behebung der

augenblicklichen Schwierigkeiten wieder eingefüllt und voll ausgenutzt werden kann.

Martin weist zusammenfassend darauf hin, dass die Schwierigkeiten, die bei der Feinreinigeranlage auftreten, technische Schwierigkeiten und nicht durch die Feinreinigermasse bedingt sind. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten werden folgende Versuche durchgeführt:

- 1) Ruhrbenzin A.G.: Reinigung mit Siebturm II. Bei erwiesener Bewährung sind höhere Gasbelastungen vorzunehmen.
- 2) Ruhrbenzin A.G. Siebturm II ist danach mit Sauerstoff zu regenerieren.
- 3) Brabag, Ruhland: An einem Turm sind die einzelnen Kübelabteilungen mit Ablenkbblechen auszustatten. Dieses Aggregat soll als nächstes in Betrieb genommen werden.
- 4) Brabag, Ruhland: Ein Turm ist mit Feinkorn-Zwischeneinlagen, Sandfüllung in der Tasse und Gasdurchsatzregulator in Betrieb. Die Ergebnisse sollen auf der nächsten Sitzung besprochen werden.,
- 5) Victor, Rauxel: Reinigung mit doppelter Schichthöhe und Gasdurchgang von oben nach unten.
- 6) Victor, Rauxel: Reinigung über am Rand gestampfter Masse und besonderer Abdichtung der Tasse und des Deckels mit Sand bzw. Asbestschnur.
- 7) Rheinpreussen, Mörs: Neufüllung eines Turmes mit feinkörniger Masse (3-6 mm), ebenfalls am Rand gestopft und Tasse mit Sand gedichtet.

Kontaktofenhaus.

Jung berichtet über die Ergebnisse mit den in letzter Zeit gelieferten Kontakten. Nach rd. 5 Tagen Betrieb ergibt der Ofen 28 bei ca. 1000 m³/Std. Belastung 100 bis 110 g flüssige Produkte ohne Gasol und Kontaktparaffin bei einem Synthesegas mit 17 - 18% Inerte. Diesem Ofen ist zur vollständigen Gasreinigung ein zweiter Ofen mit Cobalt-Thoriumoxyd-Kontakt vorgeschaltet, dessen Temperatur auf 110°C gehalten wird.

Alberts weist darauf hin, dass nach den bisherigen Erfahrungen der Kontakt in seiner Wirksamkeit

rascher nachlässt, wenn ein Synthesegas mit hohem CO-Uberschuss oder gas Wassergas zur Umsetzung gebracht wird. In Rauxel wurde diese Erfahrung bestätigt, Rheinpreussen hatte über lange Zeit ein CO/H_2 -Verhältnis von $1 : 1,7 - 1 : 1,75$, ohne dabei diese Erfahrung gemacht zu haben. Bei Rheinpreussen werden in der ersten Stufe 30% und in der zweiten Stufe 25% Kontraktion erhalten, sodass bei insgesamt 50 - 55% Kontraktion 80 g flüssige Produkte ohne Gasol gewonnen werden. Dabei sind die Temperaturen bewusst niedrig gehalten.

In Ruhland waren bei kurzfristigen Gaszusammensetzungsänderungen keine Einwirkungen auf die Kontaktaktivität feststellbar.

Rauxel kann noch keine Ergebnisse mit den in letzter Zeit gelieferten Kontakten mitteilen, da diese noch nicht in Betrieb genommen sind.

In der Kontaktbelieferung steht die Ruhrbenzin zu Gunsten der anderen Werke zurück. Es können deshalb keine neueren Ergebnisse mitgeteilt werden..

Eingehend wird die Frage erörtert, ob die Senkung des Thoriumoxydgehaltes von 18 auf 9% eine Verschlechterung des Kontaktes gebracht hat. Alberts erklärt die Versuche, bei denen eine stark schädigende Wirkung von 24 und mehr Prozent Thoriumoxyd, aber keine Veränderungen der Aktivität bei Erniedrigung des Thoriumoxydgehaltes bis auf 6% auch in über 2000 Stunden fortgesetzten Dauerversuchen im kleinen beobachtet wurden.

Kölbel verweist auf seine früheren Versuche, die bei Kontakten mit unter 12% Thoriumoxyd-Zusatz ergeben haben, dass die Lebensdauer der Kontakte eine kürzere war bzw. die Aktivität relativ schnell nachliess.. Demgegenüber stehen die in mehreren Versuchsreihen in Holten erhaltenen Ergebnisse. Zu Vergleichsversuchen im grossen werden Kübelfüllungen mit 18% Thoriumoxyd hergestellt. Eine Füllung erhält die Ruhrbenzin, eine zweite Ruhland.

Roelen berichtet, dass Schädigungen, die durch verunreinigte Ausgangsmaterialien am Kontakt auftraten,

nicht durch Erhöhung des Thoxiumoxydgehaltes auf 18% zu beseitigen waren.

Alberts weist auf die Erfahrungen über die Zwischenregeneration beim Rauxeler Versuchsofen hin, die zeigten, dass eine optimale Temperatur bei 192°C vorliegt. Wird diese Optimaltemperatur nicht überschritten, so treten bei der Zwischenregeneration hohe Ausbeuten an Methan und Öl auf. Nach diesem Vorbild wurden alle Öfen bei Rheinpreussen und in Rauxel gefahren. Rauxel hat nur schlechte Erfahrungen gemacht mit Kohlenoxyd-Überschuss im Synthesegas und gleichzeitig langer Fahrperiode. Allgemein wird eine rd. 14 tägige Fahrperiode zwischen den Regenerationen als günstig angesehen.

Zwischenregenerationen ohne Wasserstoffkreislauf wurden bei der Ruhrbenzin mit $700 - 800 \text{ m}^3$ Wasserstoff/Std. über 12 Stunden mit Erfolg durchgeführt. Als Endwert wurden 4% Methan zugelassen. Zwischenregenerationen mit Umwälzen des Wasserstoffs wurden bisher an Öfen mit geringer Aktivität durchgeführt und können so nicht mit Zwischenregenerationen mit einmaligem Wasserstoffdurchsatz in ihrer Wirksamkeit verglichen werden. Neweling berichtet über diese Kreislaufregeneration. Bei Zugabe von 300 m^3 Wasserstoff/Std. wurde der Methangehalt im Umwälzgas auf ca. 30% gehalten. 1200 m^3 wurden umgewälzt. Rd. 1100 l Öl wurden in der Kondensation gewonnen. Danach wurde kurze Zeit Frischwasserstoff allein durch den Ofen gegeben und dabei 1% Methanbildung beobachtet..

Die Kreislauf-Zwischenregeneration wird nur mit Durchgang durch die Kondensation und nicht durch die Aktivkohle-Anlage durchgeführt. Bei der Ruhrbenzin gelangt ein Wasserstoff-Stickstoffgemisch mit 25% Stickstoffgehalt zur Anwendung. Vergleichsversuche werden bei der Ruhrbenzin baldigst an Block 8 angestellt. Die zu erwartende Wasserstoffersparnis bei Umwälzung ist mit 75% einzusetzen.

Müller-Lucanus fragt, ob über die Methanmengen bei wiederholten Regenerationen Aussagen gemacht werden können. Aus Grossanlagen liegen keine Ergebnisse vor.

Der Versuchsofen in Rauxel zeigte bei den ersten 8 Regenerationen gleichgrossen Anfall an Methan und Öl und bei den weiteren 5 Zwischenregenerationen abfallende Mengen, ohne dass eine Änderung im Methan-Öl-Verhältnis eingetreten wäre. Dazu ist zu bemerken, dass die Ofentemperatur nach der 8. Regeneration über 192° gesteigert wurde.

Alberts regt an zu untersuchen, ob die während einer Fahrperiode gebildete Produktmenge in einem Zusammenhang steht mit den bei den folgenden Zwischenregenerationen anfallenden Methan- oder Ölmengen.

Grimme berichtet über starke Gasexpansion bei stossweiser Zwischenregeneration, die wohl durch Öldampfbildung erklärt werden kann.

Auf die Frage, ob eine Hydrierung bei höherer Temperatur als der letzten Produktionstemperatur empfehlenswert ist, wird erklärt, dass bis heute keine endgültigen Erfahrungen vorliegen. Einige in Holten durchgeführten Zwischenregenerationen bei 198°C und über 200°C haben weder schädigende noch vorteilhafte Auswirkung mit Ausnahme von Zeitersparnis bei der Regeneration gezeigt. Ruhland erhielt bei Zwischenregeneration über 200° schlechte Ergebnisse. Die gleichen Versuche müssen zur Bestätigung dieser Befunde an normal aktiven Kontakten durchgeführt werden. Bei niedrigeren Temperaturen als der letzten Produktionstemperatur wurden in Rauxel und Ruhland keine besseren Regenerationsergebnisse erhalten.

Nach der Regeneration soll erst bei möglichst tiefer Temperatur Synthesegas aufgegeben werden und dann innerhalb 3 Stunden auf $180 - 182^{\circ}\text{C}$ die Temperatur gesteigert werden. Dann wird weiterhin bei vollem Durchsatz anhand der Kontraktion die Temperaturführung fortgesetzt. Die Endtemperatur kann nach 4 bis 5 Tagen erreicht werden und wird dann solange gehalten, bis die Kontraktion um 5% abgesunken ist. Erfahrungsgemäss lässt sich auf dieser Endtemperatur der Umsatz über 6 bis 8 Tage fast gleich gehalten. Grimme berichtet, dass bei Rheinpreussen ein Wassergas mit rd. 1,1% CO zur Anwendung gelangt. Ein ungünstiger Einfluss auf die Zwischenregeneration oder

den Kontakt konnte nicht festgestellt werden. Dazu ist zu bemerken, dass ein Kontakt, der bei 12 atü 30% Kontraktion ergab, nach einer Zwischenregeneration, bei der 1500 - 2000 m³ Methan aus dem Ofen ausgetragen wurden, bei 9 atü ebenfalls 30% Kontraktion erreichte. Eine Messung der anfallenden flüssigen Produkte ist noch nicht möglich. Der vor und nach dieser Zwischenregeneration gemessene niedrige Umsatz lässt keine Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit von Wasserstoff bei Rheinpreussen zu.

Braune berichtet, dass in Rauxel auch Kohlenoxydgehalte von 1,0 - 0,5% als schädigend angesehen werden, sodass man dazu überging, das Kohlenoxyd durch Vor-schalten eines Syntheseofens zu entfernen.

Die Wasserstoffanlage in Ruhland kommt dieser Tage in Betrieb.

Alberts berichtet über die Durchführung der Synthese in 2 Stufen bei der Ruhrbenzin. Ein Vierblock-ofen ergab 8 Tage lang in der 1. Stufe eine Kontraktion von 50 bis 60%. Dann wurde er in die 2. Stufe umgeschaltet und läuft jetzt seit 2 Monaten ohne Zwischenregeneration mit gleichbleibender Kontraktion ohne Temperatursteigerung.

Von Ruhland wurden aus einem Versuche ähnliche Ergebnisse und Erfahrungen berichtet.

In Holten wurde mit dem Umschalten des Ofens von der 1. Stufe in die 2. Stufe starkes Austragen von Paraffin aus dem Ofen mit dem Endgas beobachtet. Diese Erscheinung ging langsam zurück, und es stellte sich in der 2. Stufe ein ganz anderes, zu Gunsten der Benzinbildung stark verschobenes Öl/Benzin-Verteilungsverhältnis ein. Eine Umschaltung von Syntheseöfen der 1. Stufe auf die 2. Stufe zu Zwischenregenerationszwecken erscheint nach Versuchen der Ruhrbenzin nicht ratsam, da die alte Aktivität bei Zurückschalten des Ofens auf die 1. Stufe nicht wieder erreicht wurde.

Weiterhin wird über die Versuche in Ruhland und Holten gesprochen, bei denen eine Entfernung des Kon-

taktparaffine durch dauernde Zusage von Wasserdampf zum Synthesegas erreicht werden sollte. Eindeutig günstige Ergebnisse lagen aber hierüber nicht vor.

Bei Rheinpreussen wurden die in der ersten Stufe gebildeten niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe nicht durch Aktivkohle herausgenommen, sondern mit dem Synthesegas der 2. Stufe ebenfalls über den Kontakt geführt. Bis jetzt konnte eine physikalische oder chemische Veränderung dieser Produkte nicht festgestellt werden. Der Olefingehalt ist gleich hoch geblieben. Grimme glaubt, in der 2. Stufe einen erhöhten Ölanfall festgestellt zu haben, doch müssen Einzelmessungen nach der 1. und 2. Stufe die Bestätigung erst erbringen.

In Ruhland wurden ebenfalls Stufenversuche ohne Herausnahme der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe durchgeführt.

Bei der Ruhrbenzin soll ein normal aktiver Ofen von Anfang an in der zweiten Stufe eingesetzt werden.

Jung berichtet über die rd. 20 Extraktionen des Kontaktes im Ofen mit eigenem synthetischem Öl. Doch zeitigte diese Behandlungsweise zu unterschiedliche Ergebnisse, was dann auch die vorläufige Aufgabe dieser Versuche herbeiführte. Welche Vorteile eine Extraktion dem Betrieb bringt, kann erst bei gleichmässig normalem Ofenbetrieb festgestellt werden.

Alberts berichtet über die Vorteile der apparativen Überwachung der Gaszusammensetzung bei der Ruhrbenzin. Es wird auf den Doppel-Kohlensäureschreiber (Monoapparat) hingewiesen.

Omece-Apparate haben sich zur Sauerstoffbestimmung bei der Regeneration der Grobreiniger besonders bewährt.

Jung fragt an, welcher Art die Ofenkonstruktion für das Wintershallwerk in Mitteldeutschland ist.

Die Wasserumlaufpumpen sind nur noch bei Rheinpreussen in Betrieb und da nur, um etwaige Korrosionseinflüsse zu vermeiden.

Kondensation.

Ruhland berichtet, nur anfangs kurze Zeit Nebelbildung zwischen Kondensation und AK-Anlage beobachtet zu haben. Rauxel hat 0,5 - 1.0 g Paraffin/100 m³ Endgas vor der AK-Anlage. Hohe Werte wurden nicht gemessen, doch besteht in Rauxel die Kondensationsanlage aus einem mit Wasser berieselten Turm, dem ein Filterturm (mit Koks gefüllt) nachgeschaltet ist. Der Turm 1 wird nur durch Wasseraufgabe von ganz oben so berieselt, dass das Endgas mit 30 - 40° den Turm verlässt und im Turm nur langsam abgekühlt wird. In Holten wie auch bei Rheinpreussen und Ruhland wird die Wasseraufgabe ebenfalls so durchgeführt, dass keine Abschreckung des Endgases eintritt.

In Holten traten immer dann starke Paraffinnebel auf, wenn Umstellung im Betrieb (Umschaltung der Öfen von der 1. in die 2. Stufe) vorgenommen wurden. Die Nebelbildung konnte auch nicht durch Aufgabe von Öl anstelle des Kühlwassers unterbunden werden.

Die Ölabtrennung in den Scheidebehältern war anfangs in Holten schlecht. Rauxel hat heute noch schlechte Scheidung, die aber auf die kleinen Scheideräume zurückzuführen ist. Hier muss dauernd Öl vom Gradierwerk abgepumpt werden.

Zur Frage, ob saures, neutrales oder alkalisches Kühlwasser die Scheidung begünstigt, berichtet Ruhland, dass bei einem 8 tägigen Versuch mit neutralem Wasser die Trennung gut war. Zu berücksichtigen ist dabei, dass nur 20 m³ Öl täglich abzuscheiden waren. Bei dieser Fahrweise wurde eine Erniedrigung des Säuregehaltes im Öl von 0,6 auf 0,4 g beobachtet.

Die Entsäuerung des Öles wird eingehend besprochen. Wagner schlägt vor, die Entsäuerung mit gebranntem Kalk in möglichst warmem Zustande in kolonnenartigen Gefäßen vorzunehmen. Alle Beteiligten sollen auf diesem Gebiete weiterarbeiten.

Aktivkohle-Anlage.

Die Aktivkohle-Anlagen der verschiedenen Werke arbeiten zufriedenstellend. Die Säurezahl des Aktivkohle-Benzins, die rd. 100 mg KOH/g beträgt, steigt nach Beobachtung bei der Ruhrbenzin und bei Rheinpreussen beim Lagern an. Grimme konnte bei der Laugenwäsche des Aktivkohle-Benzins Nitrile in dieser Lauge nachweisen.

Weiterverarbeitung.

Es wird berichtet, wie in den einzelnen Werken das Aktivkohle-Benzin verarbeitet wird:

Holten stabilisiert, destilliert auf Siedeende 160°C , laugt und erhält eine Oktanzahl von 60.

Rauxel erhält in einem Aktivkohle-Benzin mit den Siedegrenzen $30 - 160^{\circ}$ eine Oktanzahl von 60. Das durch Destillation aus dem Ölkondensat in Rauxel gewonnene Benzin mit den Siedegrenzen $70 - 180^{\circ}$ hat eine Oktanzahl von 8 - 10. Für die Fraktion $70 - 140^{\circ}$ soll die Oktanzahl noch bestimmt werden. In Rauxel gelingt es, in der Kondensation einen guten Schnitt bei 160° zu erreichen, während in Ruhland das Aktivkohle-Benzin einen Siedeendpunkt von $175 - 185^{\circ}$ hat. Dieses Benzin stabilisiert aber nicht redestilliert, hat nach einem Siedebeginn von $33 - 35^{\circ}$ eine Oktanzahl von 52 bis 56. Der hohe Siedeendpunkt des Aktivkohle-Benzins in Ruhland ist ^{u.a.} auf die hohe Kühlwassertemperatur zurückzuführen. Eine Abhilfe wird von der zurzeit in Bau befindlichen Dampfkolonne erwartet, die in 3 Wochen in Betrieb kommen soll.

Über die Aktivkohle-Benzinverwertung bei den einzelnen Werken wird folgendes berichtet:

Ruhrbenzin lagert das Aktivkohle-Benzin nach Stabilisation, Redestillation und Laugenwäsche solange, bis eine Mischung mit Krackbenzin möglich ist.

Rheinpreussen mischt einmal 74% Aktivkohle-Benzin mit 15% Motorenbenzol und 11% Treibstoffspiritus und erhält

so ein spezifisches Gewicht von 0,720. In letzter Zeit wird ein Gemisch von 72% Aktivkohle-Benzin (Siedeendpunkt 160 - 165° und 48 bis 50% Olefingehalt) mit 17% Motorenbenzol und 11% Treibstoffspiritus hergestellt. Das spezifische Gewicht liegt bei 0,720. Die Oktanzahl dieses Gemisches soll bei der Ruhrbenzin baldigst festgestellt werden.

Ruhland hat bis vor kurzem 81% Aktivkohle-Benzin mit 8% Motorenbenzol und 11% Treibstoffspiritus gemischt abgegeben. Das spezifische Gewicht betrug 0,710. Die Oktanzahl des Aktivkohle-Benzins allein war 51-52 bei rd. 40% Olefingehalt. Der Siedeendpunkt lag bei 180°. Das Gemisch hatte eine Oktanzahl von 71,8, während ein gleiches Gemisch mit ausländischem natürlichem Benzin angesetzt eine Oktanzahl von 72 hat bei einem spezifischen Gewicht von 0,743. Der untere Heizwert des Ruhland-Gemisches betrug 7004 WE/Ltr., während der geforderte Wert 7200 ist.

Ruhland lässt neuerdings nur noch folgendes Vierergemisch herstellen: 47% Aktivkohle-Benzin, 45% Motorenbenzol, 4% Athanol und 4% Methanol. Das spez. Gewicht beträgt 0,77, die Oktanzahl 85. Das gleiche Handelsprodukt mit 52% ausländischem Naturbenzin, 40% Motorenbenzol, 4% Athanol und 4% Methanol hat bei einem spez. Gewicht von 0,78 eine Oktanzahl von 86. Wagner weist darauf hin, dass Hydrierbenzin aus Böhlen mit 5% Motorenbenzol gemischt ein spez. Gewicht von 0,737 hat.

Rauxel stellt für den internen Betrieb ein Gemisch von 80,1% Aktivkohle-Benzin (Siedeendpunkt 160° und rd. 40% Olefingehalt) mit 8,9% Motorenbenzol und 11% Treibstoffspiritus her, dessen spez. Gewicht 0,700 und dessen Oktanzahl 67,5 beträgt.

Allgemein wird verabredet, keine minderwertigen Gemische herzustellen, sondern möglichst die verlangten Daten wie: unterer Heizwert 7200 WE/Ltr. und spez. Gewicht über 0,72 einzuhalten. Ist dies nicht möglich,

soll das Aktivkohle-Benzin solange gestapelt werden, bis durch Zumischung von Krackbenzin diese Daten erreicht werden können.

Gasol.

Über die Gasolverwertung wird folgendes bekanntgegeben:

Ruhrbenzin verkauft sein Gasol nach Trennung in Propan und Butan als BV-Treibgas, das je nach Jahreszeit aus 70-90% Propan und 30-10% Butan besteht. Der untere Heizwert muss 11000 WE/kg bei $\pm 3\%$ Toleranz betragen. Der Kohlendioxydgehalt soll bei höchstens 0,4% liegen, seine Höhe ist solange unmassgeblich, als der Heizwert dadurch nicht erniedrigt wird.

Rauxel gibt sein Gasol als BV-Treibgas durch den Benzol-Verband in den Handel. Der Braune berichtet über einige Reklamationen. Hauptsächlich wurde über den Geruch des Gasols geklagt. Der Geruch wurde aber in allen Fällen als normal für das Vorhandensein von ungesättigten niedrigen Kohlenwasserstoffen charakteristisch gefunden. Schwefelhaltige Verunreinigungen kommen als Geruchsträger nicht infrage. Die Geruchsbelästigung trat nur durch starke Undichtigkeiten am Regler oder an der Gaszuführung zum Motor auf. Der Auspuff war immer geruchlos. Zur Geruchsfrage wird allgemein der Standpunkt eingenommen, daß die Geruchslosigkeit nur Nachteile bringt, da Undichtigkeiten nicht bemerkt werden können. Bei Reklamationen ist darauf mit Nachdruck hinzuweisen. Als weiterer Reklamationsgrund wurde ungleicher Druck bei verschiedenen Flaschenfüllungen angegeben. Druckschwankungen bei den einzelnen Flaschenfüllungen sind bei Ruhrgasol nicht zu vermeiden; sie sind aber auch nicht von Einfluss auf die Verwendbarkeit des Ruhrgasols, da diese Druckschwankungen bei Verwendung von Flüssiggas vom Regler ausgeglichen werden und die Streckenleistung nur vom Gasolgewicht, nicht aber vom Flaschendruck abhängig ist.

Ruhrland füllt Rohgasol nur für eigene Verkswecke ab. Die Zerlegung des Gasols in Reinpropan und Reinbutan ist noch nicht in Betrieb.

Rheinpreussen will das Gasol als Ruhrgasol in den Handel bringen. Grimme berichtet über die Ausbeute an Gasol in der Aktivkohle-Anlage. Bei 6-7% Zusatzbeladung wurden rd. 80% des Gasols, bei 18% Zusatzbeladung 40% des Gasols gewonnen.

Die bei der Synthese gebildete Gasolmenge beträgt nach Untersuchungen der Ruhrbenzin 7-8%, nach Untersuchungen bei Rheinpreussen rd. 15% des gebildeten Gesamtproduktes. Dabei soll bei Rheinpreussen gleichzeitig ein hoher Öl- und geringer Benzinanfall aufgetreten sein. Diese Verhältnisse sollen in Teilstrombestimmungen in beiden Stufen genau untersucht werden. Feisst berichtet über eine neue Propan-Butan-Bestimmung. Genaue Analysenvorschriften sollen baldigst zugänglich gemacht werden.

Allgemeines.

Jung berichtet über Schwierigkeiten beim Einfüllen von Kontakt in Syntheseöfen, die vielleicht durch die kalte Witterung bedingt sind. In einem Falle war der Kontakt im Kübel zu grossen Klumpen zusammengebacken. Alberts weist darauf hin, dass nach der Inbetriebnahme der Fraktionieranlage bei der Ruhrbenzin das Tränköl in gleichmässiger, der Jahreszeit angepasster Form geliefert werden kann, sodass solche Beanstandungen vermieden werden.

Über die Probenahme und Analysen von frischen und ausgebrauchten Synthesekontakten wird eingehend gesprochen. Die Ruhrchemie soll Vorschläge über Probenahme, Analysenmethoden und Verrechnungsverfahren in baldiger Zeit machen. Einer allgemein gleichbindenden Regelung wird grundsätzlich beigestimmt.

Holten, den 4. Dezember 1936

gez. Feisst.

01173

29. Dezember 1936.

Ruhrbassin Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten.

Betr.: Erfahrungsaustausch-
Sitzung vom 27.11.1936.

In der Anlage übersenden wir Ihnen die von dem Linksunter-
zeichneten abgefaßte Berichtigung zu der Niederschrift der Erfahrungsaustauschsitzung vom 27. November d.J.

Mit deutschem Gruß!
GEWERKSCHAFT VICTOR

ppa.

ppa.

1 Anlage.

Dr.Br./Oh.

Über die Spaltung des Kohlenoxyds in
Oberflächenkatalysen am 27.11.36. - 10 Uhr

Seite 3. Absatz 7.

Für Auffüllung dieses Fasses wurde etwas neues Messer mit
zugegeben.

Seite 4. Absatz 4.

Es muß besser heißen "im Ringraum", um Mißverständnissen
vorzubeugen.

Seite 4. Absatz 4.

Die Masse war nicht durch und durch dunkel gefärbt, sondern,
wie immer, am Eintritt etwa 6-10 cm tief rotbraun und dann erst
schwarz. Die Anladung mit Schwefel nimmt, wie immer, vom Ein-
trittsende her stark ab; Eintritt etwa 12 %, Austritt 1 %.

Seite 4. Absatz 5.

Um den Sand in die Deckelabdichtungstasse einfüllen zu können
wurde um den ganzen Deckel herum eine Reihe von Stützen ange-
bracht.

Seite 4. Absatz 7.

Solange das Eisen in der Ferristufe vorhanden ist, bricht
Schwefelwasserstoff nach meinen Erfahrungen im Kleinversuch,
wenn überhaupt, nur in minimalen Mengen durch. Die Ergebnisse
im Betrieb sind nicht ganz eindeutig.

Seite 4. Absatz 7.

Statt "Natriumsulfid" muß es "Natriumsulfat" heißen.

Seite 5. Absatz 2.

Ob die Masse im Turn 2 der Gruppe II, die bei 200°C gearbei-
tet hatte, als die Temperatursteigerung begann, sich im reduzierten
Zustand befand oder nicht, ist nicht festzustellen. Anderer-
seits kann ich mir nicht vorstellen, daß eine eisenoxydhaltige
Masse, die kein Ferroeisen enthält, die Spaltung des Kohlenoxyds
katalysieren sollte.

Seite 5. Absatz 2.

Es trifft nicht zu, daß gasanalytisch die Wirkung von Kohlen-
dioxid nachgewiesen worden ist.

Seite 5. Absatz 3.

Nach meinen Erinnerungen schlug Herr Professor Martin vor,
die Feinreinigung intermittierend zu regenerieren, sie also nach
längerer oder kürzerer Betriebsdauer abzuschalten und durch eine
sowie Zugabe von Sauerstoff oder Luft im Umlauf, wie es in der
Grobreinigung üblich ist, zu regenerieren.

Seite 7. Absatz 4.

Die Wiederverwendung der ausgebrauchten Masse ist meiner
Auffassung nach unmöglich, wenn sie nicht sehr stark mit Wasser-
eisenerz oder dergleichen verdünnt wird und zwar infolge der
Rekristallisation der Soda.

Seite 7. Absatz 6.

Ich habe keine Gelegenheit gehabt, den schädigenden Einfluß
von Schwefel auf den Synthesekontakt im exakten Versuch fest-
zustellen. Die Betriebsbeobachtungen deuten jedoch darauf hin,
daß, wie eigentlich bekannt, Schwefelgehalte von 2 g/100m^3 stark
lähmend auf den Kontakt wirken.

Seite 8. Absatz 2.

Von alter Masse kann ich das nicht behaupten, weil der
Reiniger 1 der Gruppe I, der die alte Masse enthält, nicht unge-
ändert ist und auch nicht besser arbeitet wie bisher.

Seite 8. Absatz 4.

Es trifft nicht zu, daß ich auf die schädigende Wirkung des
Sauerstoffs im Synthesegas hingewiesen habe. Mir war unbekannt,
daß der Sauerstoff schädigend wirkt und wir standen auf dem
Standpunkt, daß der Sauerstoff eher mit Wasserstoff als mit
Kobalt reagieren würde.

Seite 13. Absatz 4.

Hierzu ist noch zu sagen, so weit mir erinnerlich, daß Herr
Alberts mitteilte, daß bei einem Ofen, der in Stufe II seit
längerer Zeit in Betrieb ist, die Beobachtung gemacht wurde, daß

die Lebensdauer in der zweiten Stufe bezogen auf die Lebensdauer
des ersten Produkts sein. Bis wieviel so lang sei, wie die erste
Sprachreihe Lebensdauer eines Ofens in Stufe 1.

Seite 16. Absatz 5.

Es muß natürlich 7400 WE heißen, und außerdem nicht pro kg
sondern pro Liter. Das Heereswaffenamt fordert als Mindestzahl
7200 WE/Liter.

Seite 17. Absatz 5.

Auch in diesem Falle muß es heißen "7200 WE/Liter."

Seite 27. Absatz 6.

Statt "Ruhrgasol" muß es "BV-Treibgas" heißen.

Raumy, den 12. 12. 1936.

Raumy