

Oberhausen-Holten, den 28. Mai 1937

PA-668

- 1) Katt
- 2) Rausch
- 3) Hecker
- 4) Schenk

Herrn Dr. JoSwich, Katorfabrik,

durchlaufend bei

Herrn Dr. Fischer.

Vorg.: Schreiben Dr. JoSwich vom 9.4.37
Betr.: Gas-Feinmessungen in der neuen
Reduktion der Katorfabrik.

1.) Zweck der Untersuchungen.

In HLrs wurden an den neu aufgestellten Reduktionstrügen der Katorfabrik Gas-Feinmessungen in dem Reaktionsgas nach der Reduktion ausgeführt, die über den Gang der Reduktion Aufschluß geben sollten. (vgl. Bericht HL Stf. vom 7.4.1937). Die Trüge wurden zu jener Zeit nach 90 Minuten lang mit einer Menge von 1 500 m³ Synthesegas in der Stunde behandelt. Die Untersuchungen erfaßten damals zwar die verschiedensten Zeitabschnitte des Reduktionsvorganges zwischen 10 und 80 Minuten, überschritten sich aber zeitlich teilweise sehr stark und waren außerdem an verschiedenen Trügen und an verschiedenen Tagen ausgeführt worden, so daß kein einheitliches Bild erhalten werden konnte.

Wir haben nun die Untersuchungen inzwischen nochmals aufgenommen, wobei wir uns s.T. auf die Erfahrungen bei der Analyse kleinster Gasmengen im Gange der Koksgaszerlegung stützen konnten.

2.) Analytisches.

Wegen besonderer Schwierigkeiten bei der Probenahme haben wir auf die Untersuchung des Wassers, obwohl es das Hauptreaktionsprodukt darstellt, verzichtet und uns nur auf die Bestimmung von CO₂, CO, CH₄ und NH₃ beschränkt. Es handelt sich um minimale Gasmengen, die in einer Verdünnung bis zu

- 1 : 100 000 für NH₃,
- 1 : 60 000 " CO,
- 1 : 15 000 " CH₄,
- 1 : 10 000 " CO₂

quantitativ nachzuweisen waren.

Zu diesen Zwecke haben wir uns bei der Probenahme grundsätzlich nur evakuierter 10 Ltr.-Flaschen bedient, bei denen die Bestimmung der zu analysierenden Gasmengen durch Temperatur-Druckmessung besonders exakt auszuführen ist, obwohl es sich bei den einzelnen Gasproben um die Bestimmung so (absolut) kleiner Mengen wie (im ungünstigsten Falle)

NH ₃	=	0,08 mg	
CO	=	0,2 "	
CH ₄	=	0,5 "	
CO ₂	=	2,0 "	handelte.

Wir haben unsere Untersuchungen im Gegensatz zu früher jeweils auf einen einzigen Trog beschränkt und die Proben im Laufe einer Reduktionsperiode in ganz kurzen Abständen voneinander gezogen, wobei gerade auch auf die ersten 10 Minuten der Reduktion Wert gelegt worden ist; denn es war zu erwarten, daß die Reaktion bei der schnellen Durchwärmung des Katalysators sehr rasch einsetzen würde. Es wurden dabei in den einzelnen Zeitabschnitten jeweils Serien von vier Gasproben parallelgezogen, wobei auch das Synthesegas vor dem Reduktionstrog berücksichtigt wurde.

Kohlensäure und Ammoniak. Zwei dieser Gasflaschen wurden mit einer gemessenen Menge n/10 Ba(OH)₂ (für CO₂) bzw. verd. H₂SO₄ (für NH₃) beschickt und blieben 24 bis 36 Stunden liegen, wobei die vollständige Absorption durch häufiges Umschütteln beschleunigt wurde. CO₂ wurde darauf durch Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Barytwassers mit n/10 HCl bestimmt, während die NH₃-Mengen mit Nessler-Reagens kolorimetrisch ermittelt wurden.

Kohlenoxyd. Die dritte Gasprobe wurde bei 140°C über J₂O₅ geleitet, wobei CO quantitativ in CO₂ übergeführt wird, das dann mit flüssiger Luft ausgefroren und in n/10 Ba(OH)₂ aufgefangen wurde. Die im Gas vorhandene Kohlensäure wurde vorher durch Kalilauge entfernt.

Wasser. Die vierte Gasprobe wurde über Kupferoxyd verbrannt, nachdem vorher CO₂ und H₂O quantitativ entfernt worden waren. CO und CH₄ werden dabei in CO₂, der Wasserstoff in Wasser umgewandelt. Nach der Absorption des gebildeten Verbrennungswassers wurde die Kohlensäure in Natronkalkröhren aufgefangen und diese gewogen. Da es sich jedoch um den Nachweis von nur einigen mg CO₂ neben 5 bis 6 g H₂O handelte, erschien diese gravimetrische Bestimmung der Kohlendure zu ungenau, und wir gingen daher

später (im Laufe der ersten Versuchreihe) dazu über, die Kohlensäure nach Absorption des Wassers, was anfänglich Schwierigkeiten bereitete, ebenfalls mit flüssiger Luft auszufrieren und dann in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aufzufangen und zu titrieren. Die dem CO -Gehalt der Gasprobe äquivalente Menge an CO_2 wurde dann von der Gesamtmenge der Kohlensäure abgezogen und der Rest auf Methan umgerechnet.

Außerdem stellten wir erst im Laufe der Untersuchungen bei der ersten Versuchreihe fest, daß der reine Stickstoff aus der Luftzerlegung, den wir in größerer Menge als Hilfgas bei der Verbrennung benötigten, zwar sehr kleine, aber in diesem Rahmen störende Verunreinigungen an CO , CH_4 , H_2 (wohl als Folge geringer Undichtigkeiten eines Stickstoffverdampfungsgefäßes bei der Koksgasserlegung) enthält. Daher mußte auch der "reine" Stickstoff vor seiner Verwendung erst über Kupferoxyd verbrannt werden, wobei die Verbrennungsprodukte mit flüssiger Luft ausgefroren wurden.

Wasserstoff. Der H_2 -Gehalt wurde in besonderen Gasproben durch Analyse im Orsatapparat bestimmt.

3.) Ergebnis der Untersuchungen.

Wir haben im ganzen zwei Versuchreihen (an zwei verschiedenen Tagen) durchgeführt. Gegenüber den Untersuchungen in Köln wurde jetzt jeder Tag Trog nur noch 60 Minuten lang mit Synthesegas behandelt, und zwar bei der ersten Versuchreihe mit $1\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$, bei der zweiten Versuchreihe mit $1\ 200\ \text{m}^3/\text{h}$. Die dabei gemessenen Zahlen sind in der Anlage 1 und 2 wiedergegeben; Anlage 3 stellt die Vorgänge in Form von Kurven dar.

Nur die Werte für den Methangehalt bei der ersten Reihe sind aus den oben erwähnten Gründen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet (gravimetrischer CO_2 -Nachweis), bzw. die Gasproben konnten z.T. nicht restlos ausgewertet werden, wie denn die Untersuchungen der 1. Versuchreihe überhaupt mehr orientierenden Charakter haben.

Die zweite Reihe stellt die Vorgänge noch besser dar. Wie zu erwarten, setzt die Reaktion im Trog sehr schnell ein und spielt sich in der Hauptsache in den ersten 15 Minuten ab. Sie geht dann ziemlich rasch wieder zurück und kann nach etwa 50 Minuten praktisch als beendet angesehen werden.

Erwartungsgemäß steht anfangs die Absenkung der Kohlen-
säure im Vordergrund, doch tritt die Kohlenäure gegen Ende der
Reaktion mehr und mehr zurück infolge ihrer Umwandlung in Methan.
Daß diese Umwandlung über die Stufe des Kohlenoxyds verläuft,
könnte man aus dem etwa parallelen Gang der Kohlenoxydkurve ver-
muten. Die Ammoniakbildung ist kaum ausgeprägt. Zweifellos ist
das Auftreten des Ammoniaks in erster Linie auf die Reduktion
der geringen, im Kontakt noch vorhandenen Nitratsengen zurückzu-
führen; die Frage, ob daneben aber nicht doch schon eine, wenn
auch nur geringe, Ammoniaksynthese aus den Elementen unter dem
Einfluß der zunehmenden Aktivität des Katalysators stattfindet,
kann nicht sicher beantwortet werden.

Besonders hervorgehoben sei, daß das zeitliche Zusammen-
fallen der Reaktionsmaxima gut ausgeprägt ist. Der Wasserstoffge-
halt des Synthesegases zeigt eine gute Übereinstimmung damit zu-
nächst fallende, nach dem Reaktionsmaximum aber wieder steigende
Tendenz und belegt damit die Richtigkeit des auf dem Kolostreifen
des Ranarexapparates aufzeichneten Kurvenverlaufes.

Im reinen Synthesegas (vor dem Reaktionstrog) fanden wir
(bei der zweiten Versuchsreihe) folgenden Verunreinigungen:

CO ₂	0,0 Vol.-%	
CO	0,0068 "	
CH ₄	0,010 "	
NH ₃	0,0015 "	d.h. etwa 12 mg/m ³ .

Diese Zahlen entsprechen für CO und NH₃ unseren früheren Beob-
achtungen im Kompressorhaus. Für Methan lagen keine Fein-
bestimmungen noch nicht vor. Der gefundene Wert erscheint viel-
leicht etwas zu hoch.-

Anlagen.

Ddr.: Ma,
Fi,
Asb,
Kli,
Roo.

Klausur

106729

Anlage 1 0747

Trog G. Reduktion Nr. 706, Synthesegas: 1 500 m³/h
20.4.37, 15⁰⁰ bis 16⁰⁵

Zahlen = Vol.-%

Minuten nach Beginn der Reduktion	Mittel	CO ₂	CO	CH ₄	NH ₃	Gtischproben, Minuten nach Reduktionsbeginn	
						Minute	H ₂
Reines Synthesegas			0,0043				
2-4	3	0,118	0,0047	-	0,0010	4	74,4
7-10	8,5	0,225	0,0254	-	0,0014	9	74,4
13-19	16	0,200	0,0217	0,220	0,0027	15	74,2
21-31	26	0,090	0,0060	0,034	0,0069	23	74,8
34-39	36,5	0,014	0,0051	0,023	0,0054	37	74,7
40-47	43,5	0,013	0,0022	-	0,0040	41	75,1
						46	74,8
49-54	51,5	0,010	0,0019	0,049	0,0037	50	75,1
56-60	58	0,0098	0,0017	0,028	0,0027	53	75,0
						57	75,2

Die Reaktionsmaxima sind durch Unterstreichen hervorgehoben.

200730

Alum. 2

EXPER. Reduktion Nr. 1062, Synthesegas: 1 200 m³/h
5.5.37, 11³⁰ bis 12¹⁵.

Zahlen = Vol.-%

Minuten nach Be- ginn der Reduktion		CO ₂	CO	CH ₄	NH ₃	Stichproben, Minuten nach Reduktionsbeginn	
Mittel						Minute	H ₂
Reines Synthesegas		0,000	0,0068	0,010	0,0015	In Mittel =	73,2
0-2	1	0,014	0,0051	0,007	0,0000	0	74,8
4-6	5	0,398	0,0055	0,021	0,0017	5	74,1
10-12	11	0,568	0,0151	0,204	0,0093	10	73,8
15-17	16	0,499	0,0182	0,201	0,0041	15	73,9
20-22	21	0,401	0,0213	0,193	0,0028	20	74,1
						25	74,1
30-32	31	0,157	0,0129	0,083	0,0022	30	74,6
35-37	36	0,114	0,0115	0,062	0,0020	35	74,6
						40	74,7
45-47	46	0,021	0,0105	0,036	0,0015	45	73,2

Die Reaktionsmaxima sind durch Unterstrichen hervorgehoben.

ku

1000
100
10
1

Gasfeinmessungen in der neuen Reduktion
der Katorfabrik

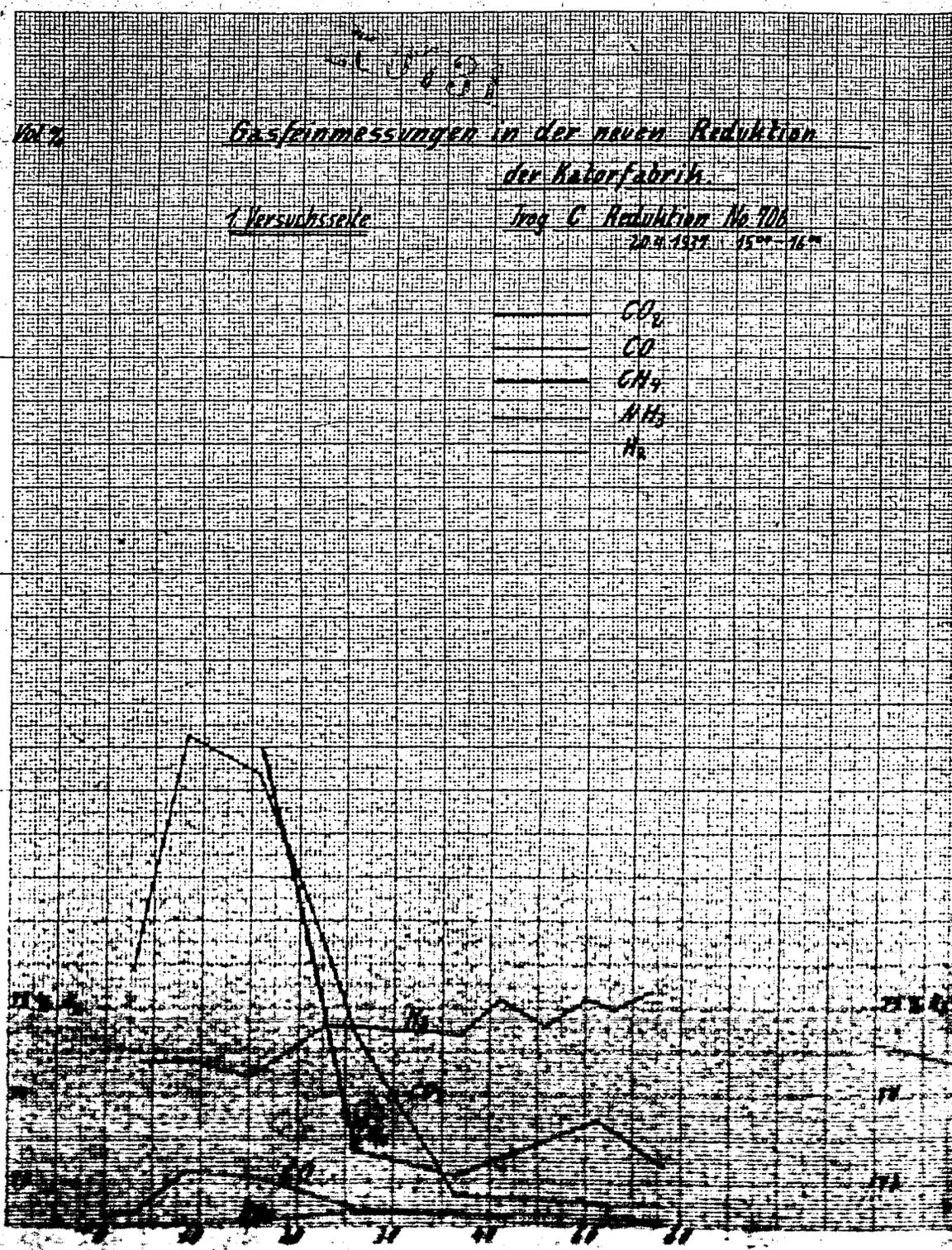
1. Versuchsreihe

Tag C. Reduktion No 706

20.4.1937 15⁰⁰-16⁰⁰

0,500 Vol %
0,400
3.
0,300
0,200
0,100
0,000

- CO₂
- CO
- CH₄
- H₂
- H₂O



749

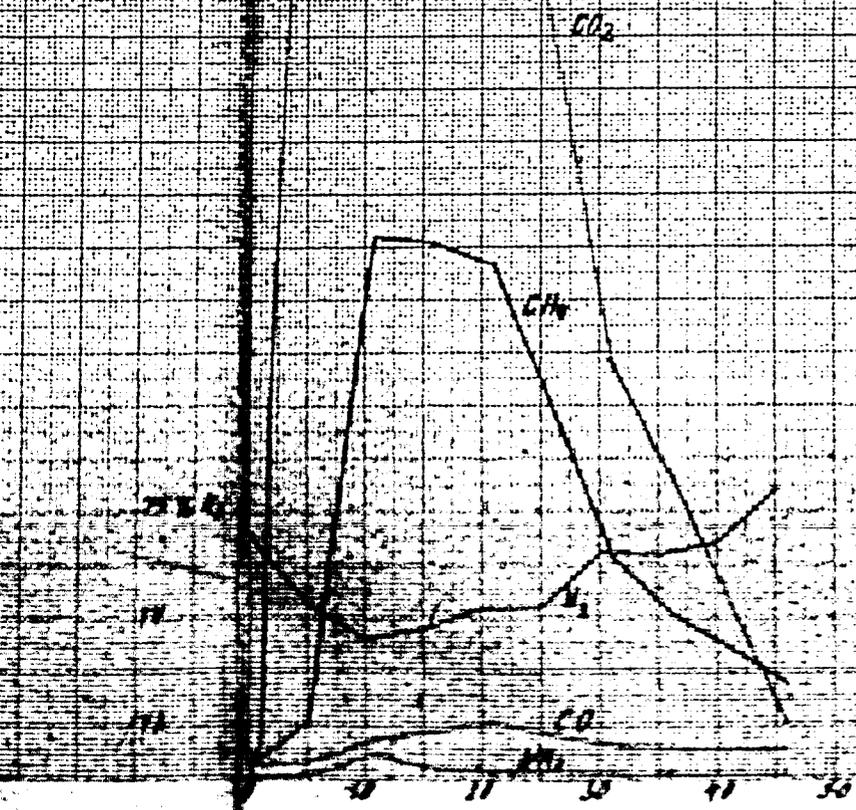
Anlage 3

Eion

2. Versuchsreihe

Iron B. Reduktion Nr. 1062
2.5.1937 11³⁰ - 12³⁰

700
11³⁰



Handwritten notes at the bottom right of the graph area.