

*E. Glumbeck!*

Holten, den 19. Januar 1937.  
Abt. Kt. Jw/Vd.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100767

0786  
21.1.37  
*Rde*

Kator - Reduktion

vom September 1936 bis Januar 1937.

- 1) He M
- 2) *L. H. H.*
- 3) Ru *Ru*
- 4) Ha *H.*
- 5) *Reduktion*

Ende September 1936 waren einige Kübel für die Ruhrbensin aus Kobalt-Metall hergestellt worden, deren Aktivität gut ausfiel. Bei den dann folgenden Kübeln aus Karbonat sank die Aktivität auf 40 bis 60 % Kontraktion in den ersten 100 Betriebsstunden. Der Einbau eines Raschigturmes und einer Umschaltklappe, welche die Gasrichtung im Kühler gleichschalten sollte, nützte nichts. Bei Betätigung der Klappe fiel der Wassergehalt im retroakteten Gas in der ersten Zeit zwar von 3 g auf 1 g/m<sup>3</sup>. In der Folgezeit wurde dieser Effekt aber immer geringer, was wahrscheinlich auf Undichtigkeit der Klappe zurückzuführen war. Die Klappe wurde daher ~~später~~ nur noch probeweise betätigt, ohne dass jemals ein Erfolg damit erzielt werden konnte.

Es wurde versucht, die Aktivität durch Änderungen der Fahrweise zu verbessern; jedoch ohne Erfolg. Eine sorgfältige Prüfung der Arbeitsgänge beim Ausbauen und Umsetzen der Kübel aus der Reduktion in die Tränkung erbrachte keinerlei Anhaltspunkte für die Möglichkeit einer Schädigung des Kontaktes durch Luftsaurestoff. Der Spül- und Kühlungsstickstoff wurde erneut auf Sauerstoffgehalt untersucht. Der maximale Sauerstoffgehalt betrug 0,03 %. Beim Ausspülen und Tränken werden durch jeden Kübel etwa 70 m<sup>3</sup> Frischstickstoff geschickt, was gleichbedeutend ist mit 0,02 m<sup>3</sup> Sauerstoff. Da zum Aufoxydieren von 1 t Kobalt etwa 200 m<sup>3</sup> Sauerstoff benötigt werden, können nur etwa 0,01 % des reduzierten Kobalts durch den Sauerstoffgehalt des Stickstoffs wieder aufoxydiert und damit unwirksam gemacht werden.

Am 13.10. wurde das Silica Gel gewechselt. Der Wassergehalt sank nun bis unter  $1 \text{ g/m}^3$ . Anstelle einer Verbesserung der Aktivität, wurde der Kontakt aber noch schlechter als bisher; d.h. auch schon in den ersten Betriebsstunden lag die Kontraktion unterhalb 60 %. Andererseits wurden aber sehr hohe Reduktionswerte - bis zu 100 % - erreicht.

Trotz dieser hohen Reduktionswerte konnten in manchen Kùbeln beim Einfüllen in die Synthesoffen mangelhaft reduzierte Koster festgestellt werden. Außerdem zeigten einzelne Stichheberproben Reduktionswerte bis herab zu 30%. Daraus wurde geschlossen, dass beim Füllen der Kùbel eine weitgehende Kornklassierung und Bildung von Staubnestern stattfand, und der Kontakt bei der Reduktion nicht gleichmäßig von Oben durchströmt wurde. In der Folgezeit wurde alle Sorgfalt darauf verwendet, den Kontakt vorsichtig und gleichmäßig in die Kùbel zu füllen. Vor allem wurde auch ein langes Lagern in Papierstücken vermieden, da durch Feuchtigkeitsaufnahme möglicherweise bis zu einem gewissen Grade Kornzerfall eintreten konnte. Auch die Beschaffenheit der in die Reduktion eingesetzten Kùbel wurde sorgfältig überwacht. Es kamen nur noch Kùbel zur Verwendung, die einwandfrei sauber, mechanisch in Ordnung und deren Siebe in tadellosen Zuständen waren. Trotzdem stieg die Aktivität der Kontakte nicht. Auch eine Erhöhung der Reduktionszeit bei Reduktion 162 auf 18 Stunden war absolut erfolglos.

Am 13.10.36 wurde bei Reduktion 174 dazu übergegangen, die Kùbel nur noch halb zu füllen, da hierbei eine bessere G-Verteilung zu erwarten war. Außerdem waren bisher die Reduktionsbedingungen immer nur verschärft worden, was zu keinem Erfolge geführt hatte. In Gegensatz dazu wurde jetzt versucht, mit einer Abmilderung der Reduktionsbedingungen eine Steigerung der Aktivität zu erreichen. Durch Herabsetzen der Kùbelfüllungen konnte zunächst einmal die Reduktionsdauer verkürzt

20700

6788

werden, u. sw. auf 10 bis 13 Stunden. Ansaerdem wurde die Reduktionstemperatur von  $380^{\circ}$  auf  $350^{\circ}$  herabgesetzt. Es zeigte sich sofort ein Erfolg, da die Kubaaktivität auf 68 bis 70 % in den ersten 100 Stunden anstieg. Die Reduktionswerte lagen noch immer hoch, u. sw. zwischen 60 bis 90 %.

Gleichzeitig wurden vom BV-Laboratorium aus Laboratoriumsmässige Reduktionsversuche angesetzt, die parallel mit den Reduktionen im Grosseen verliefen. Es stellte sich dabei als grundlegend heraus, dass Verunreinigungen - insbesondere Kupfer- - zu besonders niedrigen Reduktionsbedingungen zwingen. Besgl. weiterer Einzelheiten sei auf den Bericht von Dr. Roelen verwiesen. Bei Reduktion 178 bis 184 wurde die Reduktionsdauer auf 5 bis 6 Stunden herabgesetzt, um mit der Produktion möglichst wieder auf 2 t Kobalt zu kommen. Die hierzu nötige schnellere Durchheizung des Kontaktes wurde Heranufsätzen der Unlaufmenge auf 7000 - 8000  $m^3/h$  erreicht. Die so reduzierten Kontakte zeigten Reduktionswerte von nur 50 bis 60 %. Sie waren braun gefärbt und nicht schwarz, wie sonst; d. h. die Reduktion war anscheinend sehr unvollkommen. Die Aktivität der Stechheberproben war gut und betrug 65 bis 70 %, während der ersten 100 Stunden.

Wie sich aber später herausstellte, war der Stechheber zur Entnahme von Durchschnittsproben nicht geeignet, sondern es handelte sich bei den meisten bisher gezogenen Proben vornehmlich um Proben von der Kontaktoberfläche. Da in den oberen Schichten die Reduktion bei dieser kurzen Reduktionszeit weit vollständiger ist, als in den unteren Schichten, so wurde es erklärlich, dass die von uns gezogenen Proben zwar noch gute Werte ergaben, wohingegen die Lizenzennehmerproben, die beim Einfüllen der Kuba in den Ofen genommen wurden, Werte unter 60 % Kontraktion ergaben. Eine vorübergehende Erniedrigung der Temperatur auf  $330^{\circ}$  liess die Reduktionswerte sogar auf un-

ter 50 % fallen, sodass sofort auf 350°C zurück gekehrt wurde. In der Zwischenzeit war ein neuer Stechheber entwickelt worden, mit dem in genau festgelegten Tiefen Kontaktproben gezogen werden konnten. Die Reduktionswerte der in der untersten Schicht gezogenen Kontaktproben lagen unter 30 %.

Daher wurde ab Reduktion 195 die Reduktionsdauer stufenweise auf 10 Stunden bei halben Kübeln gesteigert. Volle Kübel werden 13 Stunden lang gefahren.

Da der Gaswiderstand bei 2-3 mm Korn gering genug ist, um einen Umlauf von 7000-8000 m<sup>3</sup>/h durchzulassen, wird auch s.Zt. 2-3 mm Korn in ganzen Kübelnfüllungen, 1-2 mm Korn dagegen in halben Kübelnfüllungen reduziert. Zwischendurch reduzierte halbe Kübel mit 2-3 mm Korn zeigten keine bessere Aktivität, als die in ganzer Kübelnfüllung reduzierten, sodass in Interesse einer möglichst hohen Produktion, bei ganzen Kübelnfüllungen geblieben wurde.

Von Reduktion 220 an wurde mit der Kübeleintrittstemperatur auf 330°C heruntorggegangen, um eine mögliche Lohmung des Kontaktes zu bewirken. Diese Massnahme wurde dadurch gerechtfertigt, dass weder im Reduktionswert, noch in der Aktivität ein fühlbarer Unterschied gegenüber den mit 350°C reduzierten Kübeln zu bemerken war. Wohl aber zeigen probeweise über 500 Betriebsstunden laufende Kontakte noch eine Kontraktion von etwa 70 %. Die Fahrweise der letzten 80 Reduktionen, die nicht einen einzigen Fehlschlag ergaben, ist noch durch folgende Einzelheiten gekennzeichnet:

Während der letzten 3 Stunden wird die Umlaufmenge auf 5500 m<sup>3</sup>/h herabgesetzt und damit eine Trocknung des Reduktionsgases auf 0,1 und 0,3 g/m<sup>3</sup> erreicht.

Während der letzten 1,5 Stunden beträgt der Wassergehalt am Redukteur-Austritt 1,5-3 g/m<sup>3</sup>,

20071 2795

d.h. es werden stündlich während der letzten Zeit etwa 8-16 kg Wasser gebildet, was einer stündlichen Erhöhung des Reduktionswertes von 6,5 bis 13 % entspricht.

Weiterhin wurde die Entnahme von Durchschn. Proben verbessert, sodass es nunmehr gelingt, aus allen Schichten des Kontaktes herstammende Proben zu nehmen. Dazu wird der Stechheber erst dann geöffnet, wenn er bereits mitten in der Masse sitzt. Ausserdem werden mindestens 6 Proben gezogen.

Eine Neuterbildung in der Kontaktmasse konnte nicht mehr beobachtet werden. Die Proben aus der untersten Schicht am Sieb, die Stechheberproben nach der Tränkung und die beim Umfüllen bzw. Einfüllen der Kübel in die Öfen genommenen Durchschnittsproben sind in Bezug auf Reduktionswert und Aktivität praktisch identisch. Der Kontakt ist also in allen Schichten gleichmässig reduziert.

Am Gang des Wasserstoffgehaltes in Gas während der Reduktion konnte übereinstimmend mit den Labormessungen festgestellt werden, dass die Reaktion desto schneller und vollständiger verläuft, je grösser die Gangeschwindigkeit ist. Bei der jetzigen Fahrweise entfallen auf den  $m^2$  Kontakt-Querschnitt  $1000 m^3/h$   $H_2$ . Bei der neuen Reduktion sind zunächst  $2000 m^2/h$  vorgesehen, damit bei möglichst noch niedrigerer Temperatur und in kürzester Zeit reduziert werden kann. Vielleicht wird es dann gelingen, auch aus mehr oder weniger verunreinigtem Kobalt noch gute Kontakte herzustellen bzw. die Kontaktaktivität zu steigern.

Es hat sich bisher gezeigt, dass zwischen dem Reduktionswert einerseits und der Aktivität, sowie den Reduktionsbedingungen andererseits anscheinend nicht der geringste Zusammenhang besteht. Es konnte bisher nicht ermittelt werden, ob es an der wechselnden Beschaffenheit des Fertigkorns liegt, welches möglicherweise sich einmal leichter und das andere Mal schwerer reduzieren lässt, oder ob irgendwelche

a) Probe am 1. 11. 1927  
b) Durchschnitt des Probenwertes

Stoffe im Reduktionskreislauf auftreten, die die Reduktion hemmen und die, je nach den Umständen, einmal besser und einmal schlechter durch das Silica Gel aus dem Umlaufgas entfernt werden. Nach jedem Wechsel des Silica Gels hat sich nämlich gezeigt, dass die Reduktionswerte etwas höher liegen, als kurz vorher.

Bezgl. der Fahrweise kann zusammenfassend gesagt werden, dass ein gleichmäßig durchdrusierter und aktiver Kontakt in der alten Anlage erhalten werden kann, durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, mit kurzer Schicht, trockenem Gas, möglichst hoher Umlaufmenge und verhältnismäßig länger Reduktionsdauer. Voraussetzung ist ein reines Ausgangsmaterial.

Die Innehaltung dieser Bedingungen und besondere~~r~~ Vorsichtsmaßnahmen macht es aber nicht möglich, mit der Produktion über 0,8 t/Tag herauszukommen. In den letzten Monaten mussten in der Anlage verschiedene Reparaturen und Erneuerungen ausgeführt werden, bezgl. deren Einheiten auf die Wochen- und Monatsberichte von Dr. Klein verwiesen sei. Ausserdem trat verschiedentlich Mangel an Fertigtorn ein, sodass die Reduktion mehr oder weniger lange Stillstände zu verzeichnen hatte, und die Produktion von 0,8 nicht immer erreicht werden konnte. Abgesehen von dem Bau der neuen Versuchs-Apparatur, die in der nächsten Zeit in Betrieb genommen werden soll, ist ein Umbau der Gastrocknungsanlage geplant, da die bisherige Silica Gel-Anlage noch keine endgültig betriebssichere Apparatur darstellt.

Dir. Na.  
Pl.  
v. Asbth.  
Roe.  
R.I.

A/54 50.000 X. 2

Durchschrift