

2128-30/4.03-177

E.A.

Wittmann

Vorläufiger Bericht über die Prüfung des Methanisierungs-
kontaktes mit dem Gas vor u. nach der Kohlensäurewäsche
in der Wasserstoffanlage.

Zur Prüfung der Frage ob evtl. durch schlechtes Betriebswasser das konvertierte Gas in der Kohlensäurewäsche störende Verunreinigungen aufnehmen könnte wurde der Methanisierungskontakt aus der Wasserstoffanlage in verschiedenen Rohren einmal mit dem Gas vor der Kohlensäurewäsche das andere Mal mit dem Gas nach der Kohlensäurewäsche gefahren. Hierzu wurden die entsprechenden Gase in Gummibeuteln in der Anlage entnommen und im Laboratorium in Gasometern gespeichert. Das Gas vor CO_2 -Wäsche wurde zur Entfernung des Kohlendioxydes vor der Speicherung gründlichst mit Natronlauge gewaschen. Die Kontakte wurden unter normalen Druck bei 350°C gefahren und lieferten seit dem 16.9.41 bis heute eine fast vollständige Umsetzung des CO u. CO_2 . Eine nach etwa 12 wöchiger Laufzeit auftretende Ermüdung der Kontakte konnte durch Regeneration mit reinem Wasserstoff bei 450°C vollständig behoben werden, so dass die Kontakte wieder vollkommen einwandfrei arbeiteten. Diese Tatsache scheint die Möglichkeit der Vergiftung der Kontakte durch Verunreinigungen des Gases auszuschließen. Eine zweite Möglichkeit, dass die Ermüdung der Kontakte im Betrieb sowohl wie im Laboratorium nur durch Überschreitung der zulässigen Temperatur an der Kontaktoberfläche infolge übermäßig hohem CO bzw. CO_2 -Gehaltes hervorgerufen wird, scheint, auf Grund der Laboratoriumsversuche, ebenfalls unwahrscheinlich zu sein. Es wurde nämlich beobachtet, dass trotz der außerordentlichen Schwankungen des CO_2 -Gehaltes des Gases nach CO_2 -Wäsche (siehe Anlage) die Kontakte das Kohlendioxyd relativ gut zu Methan umsetzten, obwohl diese Reaktion eine größere Wärmetönung als die CO -Methanisierung hat. Weiterhin ist es auffallend, dass auch der Kontakt vor CO_2 -Wäsche, der mit Gas mit konstantem CO_2 -Gehalt gefahren wurde, ebenfalls die Ermüdungserscheinung zeigte. Es erscheint naheliegender, in Anbetracht der immer wieder auftretenden hohen CO -Spitzen (siehe Anlage), die Ermüdung der Kontakte durch Anhäufung irgendwelcher höher siedender Syntheseprodukte auf der Kontaktoberfläche zu suchen. Daraufhin deutet auch die Tatsache der Regenerierungsmöglichkeit mit Wasserstoff bei 450°C , die von Kobaltkontakten mit ähnlichen Erscheinungen her bekannt ist. Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt; es erschien nur wichtig

jetzt schon auf die möglichen Ursachen der Kontaktermüdung in der Methanisierung hinzuweisen, da einmal zu erwarten ist, dass durch gleichmäßiges Fahren in der Konvertierung der Nickelkontakt mehr gelöst wird und zum anderen die Möglichkeit einer Regenerierung der ermüdeten Kontakte besteht.

Krumpha, den 15.1.1942

Dr. Tö./F. Lab. A-23



2168-3076-194

Betriebserfahrungen BS-Kontakt.
=====

Chem. Werke Essen - Benzin, Werk Bergkamen. (Bericht Dr. Kreier-Bamag. Op.10, 17.5.39)

Das in die Methanisierungsanlage eintretende "Waschgas" hatte etwa folgende Zusammensetzung:

- 1,5-2% CO
- 0,1-0,3% Cm Hm
- etwa 5% CH₄
- Prakt. CO₂-frei
- Rest: H₂ und C₂

Der Kontakt wurde zunächst mit Luft bis etwa 120-140°, dann mit Dampf im Laufe von 4 Tagen auf 320° erwärmt. Aus besonderem Gründen (Ausspülung der Leitungen) musste dann durch den Ofen nach Dampfableitung etwa 4 Std. reine CO₂ gegeben werden. Anschliessend wurde erneut mit Dampf behandelt. Die Temp. fiel hierbei auf etwa 220-250°C. Nunmehr wurde der Methanisierungssofen auf Waschgas umgestellt. Der Kontakt sprang an, die Temp. stieg langsam auf 380°C. Bei dieser Temp. wurde 3 Tage mit Erfolg gefahren. Am 3.ten Tage erfolgte ein etwa 3 stündiger CO₂- Durchbruch in das Waschgas. (2,6% CO₂ im Waschgas) Sofort trat eine Temp.steigerung im Methanisierungssofen auf etwa 500-520°C ein. Bei Behebung der Störung arbeitete der Kontakt bei Normaltemp. (380°) wieder einwandfrei. Nach kurzer Zeit hat ein erneuter CO₂-Durchbruch ein im (Waschgas 1,2% CO₂,) die Kontakt-Temp. stieg erneut auf über 550°C. Später erfolgte dann auf einmal ein CO₂-Durchbruch, wobei die Temp. wiederum auf über 550°C stieg. Nach Behebung der Störung fiel die Temp. rasch ab und konnte nur durch zusätzliche Vorwärmung des Waschgases auf 330° gehalten werden. Der Kontakt arbeitete noch gut, wurde aber dann nach kurzer Zeit allmählich schlechter.

- b Während der guten Fahrperiode (ungefähr 380°) zeigte der Kontakt keine Temp.Schwankungen. Im Abgas (CO-freies Synthesegas) waren etwa 8% CH₄ enthalten. 1 Teil des Abgases wurde stets dem Waschgas beigemischt (Umwälzverfahren.) Die Umsetzung selbst erfolgte unter Druck: 9 atü

2168-30/103-200

Labor Gp 97

BS - Kontakt.

50cm Filterkammer / 220 l H₂ + 6 l O₂
25 m² Roh Torzellen
60cm lang Heizung

Prüfungsmethode: Labor apparatur

Belastung (Nutzungszustand):

entschwefeltes 2600 l Mischgas (5% CO, 95% H₂) pro Std. pro 1 Kontakt
Strömungsgeschwindigkeit: etwa 0,07 m/sec.
Normalreduktionstemp: 400°
Normale Fahrtemp: 350°

a. Schwefelempfindlichkeit:

1600 mg - 100 mg / l. h

selbst geringe H₂S-Mengen im Gase (0,1-0,00625% H₂S) vergiften den Kontakt (400/350°), ein Kontakt, in Folge der Schwefelzufuhr.

b. Verhalten gegen CO₂: Gasgemisch mit etwa 4% CO, f bzw. 2% CO₂ u. H₂
etwa 14 bzw. 60 Tage ohne Störung bei 400/350° gefahren.

R₂Z

c. Nitrathaltiger Kontakt:

Nicht ausgewaschenes Nitrat wird bei höherer Temp. u. Gegenwart von H₂ zu NH₃ reduziert u. dieses im Abgas abgeführt. Kein Auftreten von nitrosen Gasen. *ist nicht giftig.*

d. Kontakt (Nitratbasis):

Längste ununterbrochene Fahrdauer bei guter Umsetzung 120 Tage bei 400/350°C.

e. SO₄ haltiger Kontakt:

Verhalten wird weiter untersucht. Nach bisherigen Versuchen mit S-freien Gasen gute Umsetzung. *immer noch im Gange*

f. Zulässige obere Temperaturgrenze: *allezeit*

Frühere Versuche weisen auf Inaktivwerden des Kontaktes oberhalb 500°C, etwa 550-600°. Jetziger Versuch (bei 350°, 70 Tage gut gelaufen) zeigt bei 500°C noch gute Umsetzung. Bisher 10 Tage.

g. Untere Temperaturgrenze: *bei 0,12% CO - 350°C*

Genauer Temperaturbereich muss noch ermittelt werden, weitere Grenze etwa ~~200~~-250° *bei 0,12% CO - 350°C*

h. Empfindlichkeit gegen Luft.

Guter Kontakt bei Zimmertemperatur an die Luft gebracht, zeigt auch nach erneutem Reduzieren (400°) keine Umsetzung (350°) mehr. Ergebnis wird nachgeprüft. Hinweise für O₂ Empfindlichkeit bei höherer Temperatur wird ebenfalls noch geprüft.

i. Reduktionstemperatur:

Bisher stets mit gutem Resultat: 400°C; bei einzelnen Versuchen Reduktionstemp: bei 300°, ebenfalls gut gelaufen. (300° reduziert, 350° Fahrtemp. 30 Tage)

j. Hinweise für die Praxis:

Starke Temperaturerhöhung (z.B. lokale Übersetzung beim Anspringen des Kontaktes,) vermeiden. stets nur langsame Temperatursteigerung zulassen. Gute Wärmeabfuhr! Evtl. Zusatz von Verdünnungsgas (z.B. reiner Dampf oder Konvertgas).

*Empfindlichkeit des Kontaktes (bei 200-300°C) durch Schwefelzufuhr
Ergebnis wird nachgeprüft. Hinweise für O₂ Empfindlichkeit bei höherer Temperatur wird ebenfalls noch geprüft.*

h. 8/2/50

2168-30/403-201

Leuna Werke, den 8. Juli 1940 Sc.
Dr.K.

Yd

Aktennotiz

Methanisierungskontakt aus Lützkendorf.

Der Kontakt mit 51 % Ni wurde auf seine Aktivität geprüft. Raumbelastung l : 400, Schutthöhe 70 cm.

1) Probe vom 20.5.40:

Versuchstemperatur 350° Versuchsdauer 8 Stunden.

Gasanalyse:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Gas vorher ø 0. - 8. Stunde	1,2	2,0	93,4	0,8	2,8
" nachher " " " "	0,2	0,1	92,7	4,3	2,7

2) Proben vom 4.7.40:

Versuchstemperatur 400° Versuchsdauer 8 Stunden.

Probe	Sonderprobe	Ni-Ofen	la	Schicht	II	mit	1,54 % C
"	II	"	"	la	"	III	1,06 % C
"	III	Probe	Ofen	4	"	I unten	1,33 % C
"	IV	"	"	5	"	II Mitte	1,02 % C
"	V	"	"	6	"	III oben	1,05 % C.

Gasanalyse:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Gas vorher ø 2. - 7. Stunde	2,0	2,8	86,6	2,6	6,0
Gas nachher ø 2.-7.Std. Probe I	1,4	2,3	86,3	3,3	6,7
" " " " " II	0,7	0,6	85,7	6,8	6,2
" " " " " III	1,5	2,9	86,6	2,6	6,4
" " " " " IV	0,8	2,6	85,8	4,2	6,6
" " " " " V	1,2	2,1	86,2	3,9	6,6.

gez. Dr. Keilig.

- ø H.Ol.Sabel
- " Dr.Gloth
- " " Kimmerle
- " " Baumann
- " " Keilig

2168-39/19 43-700

Litzakendorf, den 26. Juni 1940.

KOPIE	
Vorliegen	Gesehen
	Herrn
	Direktor Dr. Mayer.

Yd

[Handwritten signature]

Betr.: Methanisierung I Bau 16.

Nachdem am 23. Juni die Methanisierung I wieder infolge Undichtigkeit an einem Flansch und durch Kurzschluss im Wärmeaustauscher abgestellt werden musste, geben wir die Methanisierung I der Wintershall zur Instandsetzung und Bereinigung der beobachteten Schäden zurück.

Es müssen folgende Abänderungen getroffen werden:

- 1.) Sämtliche heißen Flanschen müssen durch Domflanschen mit Hut und Feder ersetzt werden.
- 2.) Sämtliche heißen Schieber müssen durch Stahlguss-Schieber ersetzt werden.

An allen heißen Stellen sind die Dichtungen auszubauen und durch Götze-Dichtungen (Asbestlage mit Metallumhüllung) zu ersetzen.

Die Schraubenbolzen sind infolge der häufigen Brände und durch das dauernde Nachziehen wahrscheinlich ^{gelockt} und müssen untersucht und gegebenenfalls ausgewechselt werden.

Die Wärmeaustauscher sind auszubauen und auf Undichtigkeiten zu untersuchen.

Die Kontaktöfen müssen geöffnet werden zum Ausbau des Kontaktes durch den Betrieb.

Ausserdem muss beschleunigt der noch fehlende Motor für die dritte Turbinenpumpe beschafft und die zweite Turbinenpumpe repariert werden.

[Handwritten signature]

- Ø Dr. Engel,
- Obering. Sabel,
- Dr. Glooth,
- Dr. Kirmerle.