

Bag 3041

230000442

Target No 30/4.0223

Luna

(J. G. Furber)

GASIFICATION

1553

230000413

L o h m e y e r

Elektrische Apparatur zur Bestimmung des organischen Schwefels in den Gasen der Gasfabrik
Op. 2

230000445

3041-30/4.02-23

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen am Rhein, den

31. März 1937. JÖ.

Lo/Op.299

Betreff: Elektrische Apparatur zur Bestimmung des organischen Schwefels in den Gasen der Gasfabrik Op.2.

Bei den Betriebsbestimmungen des organischen Schwefels in Wassergas, Braunkohlengas, Kokegas und Kraftgas wurde die von Dr. Grassner in seinem Labor-Bericht Nr.1435 vom 24.VI.1936 beschriebene Apparatur zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen benutzt. Im Laufe der Zeit stellte es sich heraus, dass bei den im Betrieb gemachten Analysen, bei welchen das zu untersuchende Gas direkt der Hauptleitung entnommen wird, eine Gasgeschwindigkeit von höchstens 10 Liter pro Stunde möglich war, wenn eine praktisch quantitative Absorption der SO_3 -Nebel erreicht werden sollte. Bei grösseren Gasgeschwindigkeiten war in einer hinter die Glasfrittervorlage eingeschalteten Kontrollvorlage stets Schwefelsäure nachweisbar: Ein Beweis, dass bei den Betriebsbestimmungen die SO_3 -Nebel in der Glasfrittervorlage nicht vollkommen absorbiert worden waren. Um die Absorption der SO_3 -Nebel bei den Bestimmungen im Betriebe quantitativ zu haben, konnten - wie schon gesagt - höchstens 10 Liter des zu untersuchenden Gases pro Stunde verbrannt werden. Da infolge des geringen Schwefelgehaltes unserer Gase bei den Betriebsanalysen 50 Liter Gas verbrannt werden müssen, so dauert bei jeder einzelnen Schwefelbestimmung die Verbrennung des Gases allein 5 Stunden.

Es wurde deshalb versucht, um die Verbrennungsdauer abzukürzen, die Gasgeschwindigkeit zu erhöhen und trotzdem eine quantitative SO_3 -Absorption zu erreichen. Es gelang dies durch elektrische Abscheidung der SO_3 -Nebel. Diese Art der Abscheidung hat für unsere Betriebsanalysen noch den Vorteil, dass das Saugen mit einer Wasserstrahl-

pumpe vermieden wird, da eine solche häufig an den Stellen, wo die Bestimmungen im Betriebe gemacht werden müssen, nur zu oft schwierig oder garnicht ~~anzubringen~~ ist.

Die Apparatur zur elektrischen Abscheidung der SO_3 -Nebel wurde aus der von Dr. Taeger konstruierten und seit Jahren in der Gasfabrik Op.2 benützten Apparatur zur elektrischen Teerabscheidung aus Gasen (für analytische Zwecke) entwickelt.

Durch Verbindung dieser neu entwickelten elektrischen Abscheidungsapparatur mit dem früher von Dr. Grassner¹⁾ angegebenen "Verbrennungsrohr zur Schwefelbestimmung" gelang es, die Gasgeschwindigkeit des zu untersuchenden Gases so zu steigern, dass die Verbrennung desselben in 2 Stunden (25 Liter pro Stunde) durchgeführt werden kann und die Schwefeloxyde trotzdem quantitativ abgeschieden werden. In hinter die Apparatur geschalteten Kontrollvorlagen war in keinem Falle mehr Schwefelsäure nachweisbar. Seit etwa $\frac{3}{4}$ Jahren wird die elektrische Abscheidungsapparatur für unsere Schwefelbestimmungen benutzt und hat sich bewährt.

1) Die Bestimmungsmethode.

Die jetzt in der Gasfabrik Op.2 zur Bestimmung des organischen Schwefels in Gasen angewandte Methode hat folgenden Gang:

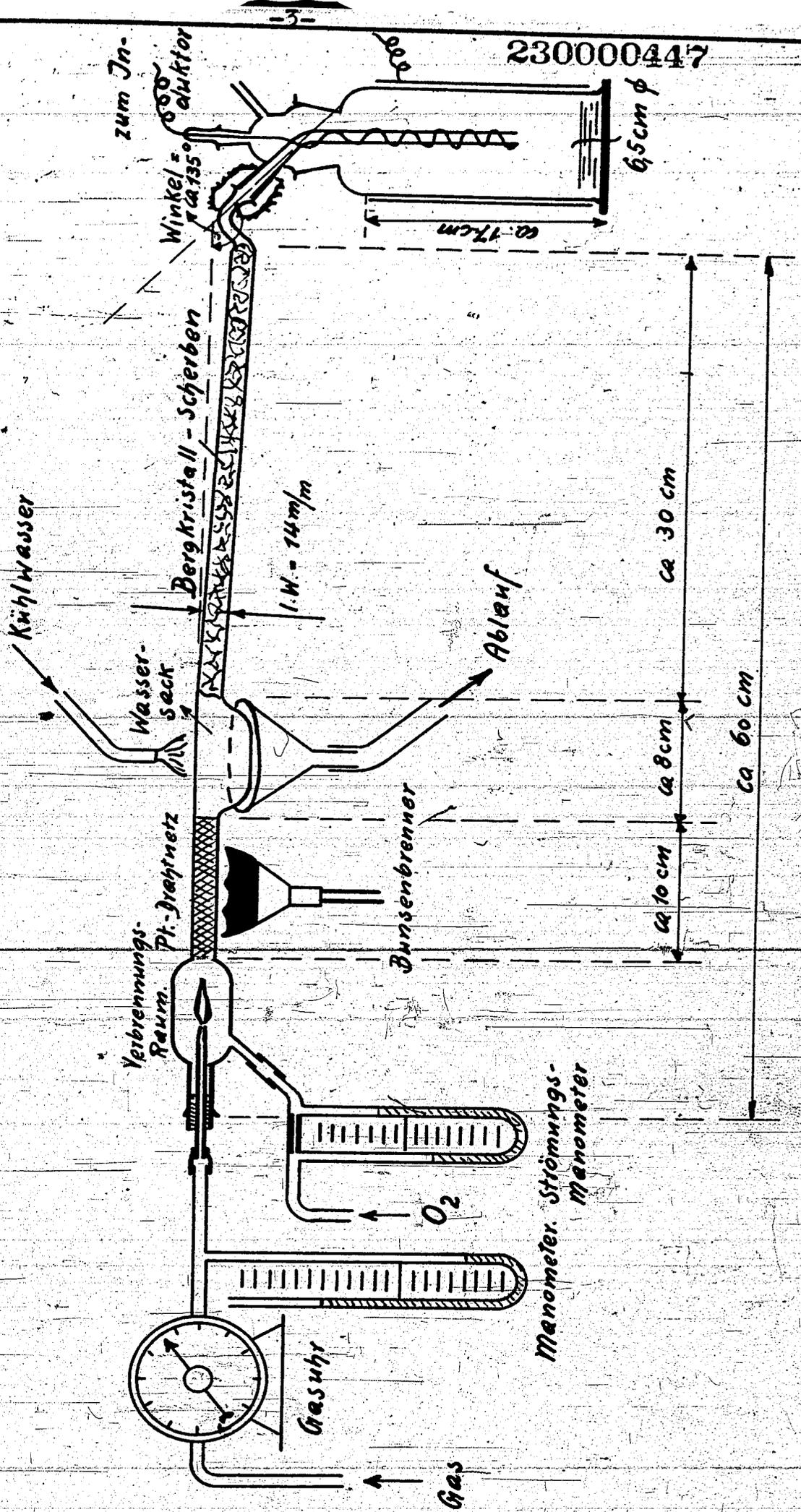
Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Cadmiumacetat aus dem zu untersuchenden Gase wird dieses mit Bombensauerstoff verbrannt und das entstandene Schwefeldioxyd an glühendem Platinkontakt zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Die SO_3 -Nebel werden elektrisch niedergeschlagen und die entstandene Schwefelsäure in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt und bestimmt.

2) Die Apparatur.

Als Verbrennungsrohr dient ein Quarzrohr von 14 mm lichter Weite, welches nach den Angaben von Dr. Grassner¹⁾ ähnlich dem Pregl'schen Perlerohr konstruiert ist. Der zur Verbrennung notwendige Bombensauerstoff wird durch einen seitlich an den Verbrennungsraum angebrachten Stutzen eingeleitet. Das zu untersuchende Gas brennt aus einer mittels Gummistopfens in dem Verbrennungsrohr befestigten Vitreosilkapillare von ca. 1 mm lichter Weite. In das Verbrennungsrohr (Masse und Form siehe Skizze) ist

¹⁾ Mikrochemie VI, 121 (1928)

Apparatur zur Schwefelbestimmung in Gasen.



zwischen dem aus zusammengerollten Platindrahtnetz bestehenden Kontakt und dem mit Quarzscherben gefüllten "Perlenrohr" ein Wassersack von ca. 60 cm Fassungsraum eingeschaltet, um das bei der Verbrennung der Gase entstehende Reaktionswasser zurückzuhalten. Dadurch wird vermieden, dass die im Perlenrohr befindliche 5%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, die etwa nicht am Platinkontakt oxydiertes Schwefeldioxyd nachträglich zu Schwefeltrioxyd oxydieren soll, durch Verbrennungswasser verdünnt und unwirksam gemacht wird. Ausserdem wird durch den Wassersack ein Steigen des Niveaus der in der elektrischen Abscheidungsvorlage befindlichen, gleichfalls 5%igen Wasserstoffsuperoxydlösung verhindert.

Die Verbindung des Verbrennungsrohres und der Abscheidungsvorlage ist mittels Normalschliffes hergestellt und - wie die Skizze zeigt - ist das schwach geneigte "Perlenrohr" am Ende vor dem Verbindungsschliff derart gekröpft, dass ein Abfließen der im Perlenrohr befindlichen Wasserstoffsuperoxydlösung nicht stattfinden kann. Gleichzeitig werden die Verbrennungsgase durch diese Kröpfung des Perlenrohres gezwungen, die Wasserstoffsuperoxydlösung zu durchstreichen. Hierbei werden - neben der Oxydation von den geringen Mengen durchgegangenen Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd - die Schwefeltrioxydgase mit Wasser beladen, sodass sie als SO_3 -Nebel elektrostatisch abscheidbar werden.

Der Schliffkonus des Verbrennungsrohres bildet mit dessen Achse einen Winkel von 135° . Den gleichen Winkel bildet der Mantelschliff der Abscheidungsvorlage mit dessen zentrisch angeordnetem Einleitungsrohr. Dadurch wurde erreicht, dass durch einfaches Drehen des Verbrennungsrohres der Inhalt desselben in die Abscheidungsvorlage läuft und mit sehr wenig destilliertem Wasser ausgespült werden kann, ohne die Schliffverbindung zu lösen.

Die Vorlage selbst (Masse und Form siehe Skizze) ist als Standgefäß ausgebildet und wird gleichzeitig als elektrostatischer Abscheidungsapparat für die SO_3 -Nebel benutzt. Die innere Elektrode wird von einem 0,3 mm starken Platindraht gebildet, der in einen Normalschliffkonus eingeschmolzen ist. Der Draht selbst ist dann spiralförmig um das Einleitungsrohr der Vorlage

-5-

herumgewickelt und reicht mit seinem freien Ende fast bis zum Ende des Einleitungsrohres. Das Einleitungsrohr gibt dem Platindraht den festen Halt. Er würde sonst von dem ziemlich starken elektrischen Feld an die Wandung des Standgefässes gezogen werden. Die andere Elektrode ist als äussere Umhüllung aus V_2A -Blech hergestellt und um die Vorlage rohrartig herumgebogen; sie ist aber nicht ganz geschlossen, sondern es bleibt ein Schlitz von ca. 1 cm Breite frei, um Einblick in das Innere der Abscheidungsvorlage zu haben. Als Stromquelle dient die sekundäre Spannung eines Funkeninduktors, der mit seiner Primärwicklung an einen 4-Volt-Akkumulator angeschlossen ist. Die Funkenlänge des Induktors beträgt etwa 4 - 5 cm.

Es ist bei der beschriebenen elektrostatischen Abscheidungsvorlage zu beachten, dass das zentrisch angebrachte Einleitungsrohr nicht bis zum Boden der Vorlage reichen darf, sondern so kurz sein muss, dass die Entfernung vom Ende dieses Rohres bis zum Niveau der mit ca. 20 ccm 5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung beschickten Vorlage grösser ist als die Entfernung des Einleitungsrohres mit der darauf aufgewickelten Platinelektrode zur Wandung des Standgefässes. Denn sonst würde eine Entladung zwischen der inneren Platinelektrode und der vorgelegten Wasserstoffsuperoxydlösung stattfinden und die SO_3 -Nebel nicht abgeschieden werden.

3) Ausführung der Bestimmung.

Die Bestimmung selbst wird in folgender Weise ausgeführt:

Die Abscheidungsvorlage wird mit ca. 20 ccm 5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt und das "Perlenrohr" durch Ansaugen mit der gleichen Lösung bis zum Wassersack gefüllt. Nun wird die Abscheidungsvorlage mit dem Verbrennungsrohr verbunden, der Funkeninduktor angeschlossen und der Platinkontakt durch einen Bunsenbrenner zum Glühen erhitzt. Der Wassersack wird durch darüberlaufendes Wasser gekühlt. Jetzt wird der in geringem Überschuss anzuwendende Bombensauerstoff eingeschaltet und das zu untersuchende Gas, welches vorher durch Cadmiumacetat von Schwefelwasserstoff befreit und in einer Trockengasuhr gemessen wird, bei seinem Austritt aus der Vitreosilkapillare entzündet.

-6-

-6-

Diese wird jetzt mittels Gummistopfens in dem Verbrennungsrohr befestigt. Das Gas brennt nun in dem mit Sauerstoff gefüllten Verbrennungsraum des Quarzrohres weiter. Die Gasgeschwindigkeit wird auf ca. 25 Liter pro Stunde eingestellt und Gas und Sauerstoff so einreguliert, dass das Gas mit ruhiger, gleichmässiger Flamme brennt. Gastemperatur und Gasdruck werden gemessen, um bei der Analysenberechnung berücksichtigt zu werden. Das bei der Verbrennung entstehende Reaktionswasser sammelt sich in dem Wassersack des Verbrennungsrohres. Nachdem 50 Liter Gas verbrannt sind, wird die Apparatur mit Bombensauerstoff ausgespült und Funkeninduktor und die ganze Apparatur abgestellt. Nach dem Erkalten wird das Verbrennungsrohr im Verbindungsschliff gedreht. Das Verbrennungswasser läuft dadurch mitsamt der im "Perlenrohr" befindlichen Wasserstoffsuperoxydlösung in die Abscheidungsvorlage ab. Das Verbrennungsrohr wird mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, der Inhalt der Vorlage in ein Becherglas gegossen und diese mit destilliertem Wasser nachgespült. Die im Becherglas befindliche Lösung wird - falls nötig - eingeengt, die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und in bekannter Weise bestimmt. Eine titrimetrische Bestimmung ist nicht statthaft, da sich bei der elektrischen Abscheidung der SO_3 -Nebel Stickoxyde in geringer Menge bilden.

Es folgen in der Tabelle einige Untersuchungsergebnisse: (g Schwefel in 1 cbm Gas (0° ; 760 mm)):

	Apparatur mit Glasfrittervorlage:	Apparatur mit elektrostatischer Abscheidung der SO_3 -Nebel:
Wassergas v. 22.V.1936	0,767 g S	0,858 g S
Braunkohlengas v. 26.V.1936	0,371 " "	0,385 " "
Koksgas v. 25.V.1936	0,375 " "	0,424 " "
Kraftgas v. 26.V.1930	0,401 " "	0,414 " "

-7-

-7-

4) Vorteile der elektrischen Abscheidung der SO₃-Nebel bei Betriebsbestimmungen.

Für die in der hiesigen Gasfabrik auszuführenden Betriebsanalysen von Gesamtschwefel und organischem Schwefel in Wassergas, Braunkohlengas, Koksgas und Kraftgas hat die beschriebene elektrische Abscheidung der SO₃-Nebel gegenüber der Absorption in Glasfrittervorlagen folgende Vorteile:

- 1) Verkürzung der Verbrennungszeit von 5 Stunden auf 2 Stunden.
- 2) Die Verbrennung erfolgt ohne Erhöhung des Gasdruckes, da die Verbrennungsgase keine Widerstände - wie im Glasfritter - zu überwinden haben; daher ist eine Saugvorrichtung wie bei der Glasfrittervorlage nicht notwendig.
- 3) Die Apparatur ist leicht transportabel und fast überall verwendbar, da der Funkeninduktor mit tragbarem 4-Volt-Akkumulator betrieben wird.
- 4) Es werden infolge des vermiedenen Glasfritters nur geringe Mengen destillierten Wassers zu Spülzwecken gebraucht, wodurch geringe Flüssigkeitsmengen entstehen, sodass die Fällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid meist ohne zeitraubendes Einengen erfolgen kann.
- 5) Die sowohl im Perlenrohr wie in der Vorlage befindliche Wasserstoffsperoxydlösung wird durch Verbrennungswasser nicht verdünnt und in ihrer Oxydationswirkung nicht herabgesetzt, da das Verbrennungswasser vorher im Wassersack kondensiert wird.
- 6) Die Abscheidung der SO₃-Nebel ist stets quantitativ.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur zur Schwefelbestimmung in Gasen beschrieben, die wegen ihrer Einfachheit und der mit ihrer Hilfe erzielten genauen Bestimmungsergebnisse für Betriebsuntersuchungen besonders geeignet ist.

Die Bestimmung selbst beruht auf der Verbrennung des zu untersuchenden Gases mit Bombensauerstoff bei verhältnismäßig hoher Gasgeschwindigkeit (25 Liter/Stunde) an glühendem

Platinkontakt, wobei die Schwefelverbindungen zu SO_3 verbrannt und oxydiert werden. Die durch Beladung mit Wasser entstandenen SO_3 -Nebel werden in einer Vorlage auf elektrostatischem Wege in Wasserstoffsperoxydlösung niedergeschlagen und die gebildete Schwefelsäure in üblicher Weise als Bariumsulfat gefällt und bestimmt. Die Methode wird seit etwa 44 Jahren in der Gasfabrik Op.2 angewandt und hat sich bewährt.

Nach Ausarbeitung der Apparatur wurde gefunden, dass die Konstrukteure der bisher benutzten und von Dr. Grassner in dem weiter oben erwähnten Bericht beschriebenen Glasfrittervorlagen, nämlich Grote und Krekeler⁺⁾ , in der gleichen Abhandlung, in der sie ihre Glasfrittervorlage beschreiben, auch einen elektrostatischen Abscheidungsapparat für SO_3 -Nebel beschreiben, der dem in der Gasfabrik Op.2 entwickelten und benutzten im Prinzip gleich und in der Ausführungsform ähnlich ist. In der von Grote und Krekeler angegebenen Form hat er jedoch nicht die praktischen Eigenschaften, wie die im vorliegenden Bericht beschriebene Ausführungsform.



⁺⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 46, 106 (1933)