

*Vf*  
*Reinigungs- & Anlagengesellschaft*  
*Oberhausen-Holten*

*Synthese Werke*

Holten, den 19.11.1936.  
RB. Schu./Htg.

Synthesebetrieb.

3440 - 30/5.01 - 76

Betr.: Vorschläge für den Betrieb und die analytische Kontrolle.

Schwefelreinigung:

1.) Grobreinigung: Ersatz der zeitraubenden  $H_2S$ -Bestimmung mit Cd-Acetat durch titrimetrische Methode mit Bromid-Bromatlösung. Für das Rohwassergas genügt 1 Ltr. (Schüttelburette), für das Gas nach dem 1. Grobreiniger 5 - 10 Liter als Probe (evakuierte Flasche). Für Mengen unter  $0,1 \text{ g } H_2S/m^3$ , z.B. nach der gesamten Grobreinigeranlage wird man zweckmassig die ganze Bromid-Bromatlösung im Zehnkugelhrohr vorlegen und grössere Gasmengen durchperlen lassen. Auch eine kolorimetrische Bestimmung des  $H_2S$  ist in Betracht zu ziehen.

Eine einfache registrierende Anzeige, die auf der Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Pb-salz und  $H_2S$  beruht, wurde kürzlich in der Literatur beschrieben (Ch. Fabr. 9 (1936), 241). Hiernach gibt Pb-acetatpapier bei Beginn der Geruchswahrnehmbarkeit entspr. ca.  $0,0004 \text{ Vol.} \% H_2S$  noch keine Verfärbung und wird schwach hellbraun bei ca.  $0,0004 \text{ Vol.} \% H_2S$ . Diese Zahlen entsprechen  $0,2$  und  $0,6 \text{ gr } H_2S$  pro  $100 \text{ m}^3$  Gas, d.h. der Anzeigebeginn liegt bei Mengen, die im Synthesegas zulässig sind und auch bei einwandfreier Grobreinigung von Wassergas erreicht werden. Bei  $6 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  ist die Farbe kräftig braun und bei  $1 \text{ g}/m^3$  tief schwarzbraun mit grauem Glanz. Eine direkte Anzeige des  $H_2S$ -Gehaltes wäre möglich durch photoelektrische Schwärzungsmessung.

Der organisch gebundene Schwefel dürfte hauptsächlich als  $CS_2$  und  $COS$  vorliegen.  $CS_2$  und andere leicht kondensierbare S-Verbindungen, z.B. Thiophen lassen sich durch A-Kohle restlos entfernen und anreichern, sodass beim Ausdämpfen diese mit Wasser nicht mischbaren Stoffe in messbaren Mengen anfallen. So entsprechen  $15 \text{ g org. S}/100 \text{ m}^3$  Rohwassergas ca.  $30 \text{ cm}^3 CS_2$ . Man kann auf diese Weise aus  $3 \text{ m}^3$  Rohgas nach Entfernung des  $H_2S$  die Menge  $CS_2$  beim Ausdämpfen bequem in einem Messröhrchen ermitteln (vgl. Xylolmethode zur Wasserbestimmung).

Zum qualitativen Nachweis von  $CS_2$  sind geeignet:

- a.) die Auslösung der Reaktion zwischen Na-azid und Jod unter  $N_2$ -Entwicklung,
- b.) die Bildung einer roten kristallinen Verbindung mit Triäthylphosphin,
- c.) die Addition an Dithio-trimercuri-Salze,
- d.) die Senfölsreaktion,
- e.) die Xanthogenatreaktion,
- f.) der Umsatz mit alkoholischem  $NH_3$  zu Rhodanamon u und dessen Nachweis mit Fe-salzen, bzw. mit konz.  $NH_3$  zu Trithiokarbonat und dessen Nachweis mit Schwermetallsalzen,
- g.) die Bildung von PbS aus alkalischer Pb-acetatlösung,

für kleine Mengen  $CS_2$  kann die Empfindlichkeit dieser Reaktion durch Zugabe von Formaldehydlösung beträchtlich gesteigert werden. COS wird durch Alkalien zerlegt zu  $CO_2$  und  $H_2S$ .

Die Regenerierung der Grobreinigermasse während des Betriebes durch Zusatz von Luft zum Rohwassergas ist möglich ohne wesentliche Erhöhung der Inertgasmenge. Die mit  $40.000\text{ m}^3/\text{Std. Wassergas bei } 3\text{ gr-}H_2S/\text{m}^3$  in die Reinigung gelangenden  $120\text{ kg } H_2S/\text{Std.}$  erfordern zur Oxydation ca.  $200\text{ m}^3$  Luft =  $0,5\%$ . Setzt man  $1\%$ , also einen Luftüberschuss zu, so gelangen  $140\text{ m}^3 N_2$  in das Gas und der  $N_2$ -Gehalt des Wassergases steigt von z.B.  $3\%$  auf  $3,8\%$ . Die gesamte Sonderanlage für die Regenerierung kann somit erspart werden.

Eine einfache Kontrolle über den Feuchtigkeitszustand des Gases im Grobreinigersystem muss noch überlegt werden.

2.) Feinreinigung: In den Versuchsanlagen Holten und Rauxel war die Entschwefelung des Gases in 2 hintereinander geschalteten Heissreinigern mit direkter Beheizung ohne Schwierigkeiten möglich bis auf  $0,1 - 0,8\text{ gr}/100\text{ m}^3$ . Der dauernden qualitativen Prüfung entsprechend dürften diese geringen Mengen in Rauxel nur  $H_2S$  gewesen sein. Die Erfahrungen mit der Heissreinigung in den zur Zeit in Betrieb befindlichen Grossanlagen zeigen, dass zwar die

Zerstörung der organischen S-Verbindungen restlos gelingt, der dabei gebildete  $H_2S$  aber nicht genügend absorbiert wird. Es ist nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, dass im Gegensatz zu den Grossanlagen in beiden Versuchsbetrieben innerhalb der Masse sehr unterschiedliche Temperaturen gemessen wurden (in Naukel z.B. von 230 - 430°).

Der augenblickliche Tatbestand führt zunächst zu der Radikallösung: den 1. Reiniger als Heissreiniger zur Zerstörung der organischen S-Verbindungen zu fahren und das austretende Gas nach Kühlung (Kühler anstelle oder hinter dem Wärmeaustauscher) im 2. Reiniger (als Kaltreiniger) von  $H_2S$  zu befreien. In Anbetracht der hohen Gasgeschwindigkeiten muss die Masse geforamt und porös sein (Raffloer oder eine nach Art der Heissreinigermasse geformte Luxmasse), anstelle von Soda u.U. ein anderes kristallwasserhaltiges Salz wie  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , vgl. unveröff. Versuche d. Hauptlabor.

Die Regenerierung kann durch Zusatz geringer Mengen Luft erfolgen, die dem Gas nach dem Kühler zugesetzt werden. Bei z.B.  $5 \text{ gr } H_2S / 100 \text{ m}^3$  und  $40.000 \text{ m}^3$  Gas sind max.  $10 \text{ m}^3$  Luft nötig.

Die analytische Kontrolle der Heissreinigung erfolgte bisher durch Verbrennung des Gesamt-Schwefels oder ~~Absorption des  $H_2S$  durch  $Ca$ -acetatlösung. Die qualitative~~ Prüfung auf organisch gebundenen Schwefel hinter der  $Cd$ -Lösung mit alkalischer  $Pb$ -acetat-Formaldehydlösung war bis jetzt stets negativ. In erster Linie wird hier eine kolorimetrische Bestimmung des  $H_2S$  oder die schon beschriebene registrierende Anzeige durch  $Pb$ -Papier in Frage kommen. Bei  $5 - 0,5 \text{ gr } H_2S / 100 \text{ m}^3$  sind für die titrimetrische Bestimmung mit Bromid-Bromat 20 - 100 Ltr. Gas erforderlich.

#### Kontaktofenhaus:

1.) Kontaktregenerierung: Wichtig ist die Momentankontrolle der Hydrierungsreaktion anstelle der Endgasanalyse. Sie erfolgt am einfachsten an Hand der Endgasdichte, die in linearer Beziehung zum  $CH_4$ -Gehalt steht, da keine nennenswerte Kontraktion erfolgt. Die Brauchbarkeit dieser

Methode wurde bei mehreren Regenerierungen des Rauxler-Ofens nachgewiesen (Jan. 1936).

Bei der Regenerierung von Ofenblock 8 vom 14.-16. Nov. 1936 wurden die registrierenden Dichteschreiber Pollux und Ranarex auf ihre Eignung hin verglichen. Dichteanstieg und Maximum sind bei Ranarex am ausgeprägtesten und seine Beschaffung (mit geeignetem Messbereich für diesen speziellen Zweck und direkter  $\text{CH}_4$ -Anzeige) zu empfehlen.

Bei der Regenerierung fallen hauptsächlich  $\text{C}_1$  und  $\text{CH}_4$  als Spaltprodukte des Kontaktparaffins an, daneben aber auch gewisse Mengen Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe. Eine genaue Untersuchung der Vorgänge bei der hydrierenden Spaltung ist erst möglich, wenn sie durch den im vorigen Abschnitt besprochenen  $\text{CH}_4$ -Anzeiger verfolgt wird. Für die Regenerierung der Ofen von Block 8 war vorgesehen, die Produkte von 82 und 83 in der Versuchsanlage aufzufangen und besonders das in der Zeit hoher Endgasdichte anfallende Benzin zu erfassen, das seinen Ursprung dem Spaltvorgang verdankt und hochgesättigt sein muss. Gleichzeitig damit erfasst man die durch Spaltung entstandenen höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Die Ergebnisse an Ofen 83 sind in dieser Hinsicht charakteristisch.

Bei der Regenerierung von Block 8 wurde auch kontrolliert, ob der an Co gebundene Schwefel durch  $\text{H}_2$  bei niederen Temperaturen heraus reduziert wird. Das Ergebnis war bei sämtlichen Ofen negativ.

Um für die Regenerierung mit Kreislaufgas exakte Unterlagen zu schaffen, müssen zunächst Einzelöfen vorgezogen werden und sämtliche Gas- und Produktmengenmessungen genau überwacht werden. Da der Fintschgasmesser nur Wälzgasmengen bis zu  $900 \text{ m}^3/\text{Std.}$  zulässt, für systematische Versuche aber beliebige und vor allem höhere Wälzgasmengen in Frage kommen, ist der Einbau eines Staurandes erforderlich. Ferner müssen die zu- und abgeführten Gasmengen messbar sein. Der  $\text{H}_2$ -Zusatz erfolgt zweckmäßiger vor dem Umwälzgebläse. Die Aufarbeitung

des Hydriergemisches wird durch Dichtemessungen vor und nach dem Ofen verfolgt (Art Ranarex-Doppelschreiber). Die bei der Regenerierung anfallenden verhältnismässig geringen Benzinmengen können durch Parallelschalten der 3 Adsorber der Versuchsanlage gut erfasst werden. Soll eine restlose Erfassung von Benzin und Gasol erfolgen, dann ist es zweckmässiger, 2 Adsorber parallel und mittels eines noch anzubringenden Kurzschlusses den 3. Adsorber dahinter zu schalten.

2.) Anfahren: Über Anfahren und Fahrweise der Ofen, vgl. Bericht vom 7.10. und 12.10.36. Das Einfahren mit hohen Gasbelastungen zur Vermeidung zu hoher Anfangskontraktionen wurde bis jetzt noch nicht versucht (vgl. systematische Versuche in der Rauxler Versuchs-Anlage). Es stehen weiterhin noch aus die Versuche über den Einfluss des Verhältnisses  $CO : H_2$  auf Ausbeute, Mengenverhältnisse und Art der Produkte.

Über den Einfluss der Gasbelastung auf die Kontraktion liegen bisher Versuche an Ofen 103 mit Synthesegas II. Stufe vor (vgl. Bericht 27.10.36.). Eine Wiederholung für beide Stufen ist erforderlich im Hinblick auf die Ausbeuten und die Eigenschaften der anfallenden Produkte (Olefingehalt des Benzins,  $CH_4$  &  $C_3+$ -Gehalt der Endgase). Bei niederen Belastungen d.h. hohen Kontraktionen liegen die  $CH_4$ -Werte beachtlich höher als bei mittleren und niederen Kontraktionen. Es muss festgestellt werden, inwieweit diese Zunahme auf vorzugsweise  $CH_4$  entfällt und ausserdem durch  $H_2$ -Feinbestimmungen die aus  $CO_2$ -Werten errechneten Kontraktionen nachgeprüft werden. Bei diesen Versuchen müssen C- & H-Bilanzen durchgeführt werden.

Von Interesse ist die Geschwindigkeit, mit der sich Frischkontakte mit Paraffin aufladen, die man u.U. am Mengenverhältnis und an der Art der Reaktionsprodukte der ersten Tage erkennen kann; Reaktionswasser, Oel, Benzin, Gasole und Endgaszusammensetzung. Voraussetzung dabei ist ein Synthesegas konstanter Zusammensetzung und das Einfahren mit hoher Gasmenge auf eine bestimmte Kon-

traktion z.B. 60%, die dann durch jeweilige Drosselung der Gasmenge gehalten wird bei einer schon beim Einfahren genügend hohen Reaktionstemperatur, die eine Stabilität der Synthese über längere Zeit garantiert.

Aus verschiedenen Gründen ist es nötig, einen Frischkontakt von Anfang an auf II. Stufe zu schalten und die vorher beschriebenen entsprechenden Untersuchungen anzustellen. Um das dabei gebildete Kontaktparaffin näher kennen zu lernen, wäre nach längerer Fahrzeit eine Extraktion mit Oel erforderlich.

#### Kondensation:

1.) Paraffinnebel: Erfahrungsgemäss lassen sich Paraffinnebel aus heissen Gasen schwer und nur bei einem abgestimmten Temperaturgefälle innerhalb der Kühlelemente abscheiden, wie Labor-Versuche und die Erfahrungen an der Vers.-Anlage Fauxel und der Grossanlage Ruhland gezeigt haben. Seit etwa 8 Tagen wird in den Kondensationstürmen beider Stufen ein Temperaturgefälle aufrechterhalten. Das Ergebnis hinsichtlich der Nebelmengen ist bis jetzt sehr zufriedenstellend und wird in der 2. Stufe lediglich gestört bei Ofenregenerierungen und Kontaktentparaffinierungen, Vorteile, die mit dieser Massnahme verknüpft sind, bestehen in einem nun verhältnismässig geringen Wasserbedarf (z.B. Kühlturm 1: 9 m<sup>3</sup>/Kühlstufe 3 & 3 m<sup>3</sup>/Std. Kühlstufe 2 bei einer Gasbelastung von 8000 m<sup>3</sup>/Std. & Oelanfall von 300 kg/Std.; Kühlturm 2: 10 m<sup>3</sup>/Std. Frischwasser Kühlstufe 3 & 14 m<sup>3</sup>/Std. Frischwasser Kühlstufe 2 bei einer Gasbelastung von 6500 m<sup>3</sup>/Std. & Oelanfall von 80 kg/Std.) und einer gewissen Fraktionierung auf die Produkte. Die Entsäuerung der Produkte bei dieser Fahrweise muss kontrolliert werden. Da die Temperaturverteilung stark abhängig ist von der Eintrittstemperatur der Gase in die Kühltürme und stärkeren Schwankungen unterworfen ist, müssen die Zuleitungen vom Ofenhaus ab isoliert werden. Die Förderhöhe der Pumpen für Gradierwerkwasser reichen nicht aus, um die Kühlstufe 3 der Türme mit grösseren Wassermengen zu be-

rieseln, wie es bei Vollast der Anlage später nötig wird. Ausserdem sind bei der neuen Fahrweise empfindlichere Regulierorgane und Mengemesser für die Einstellung der Berieselung nötig.

Von grösster Wichtigkeit sind eine Methode zur Momentanbeobachtung und zur einfachen und raschen quantitativen Bestimmung der Paraffinnebel. Für den ersteren Zweck eignet sich eine Schaustrecke mit durchfallendem oder wirkungsvoller seitlich einfallendem Licht (Tyndall-effekt). Selbstverständlich muss die Schaustrecke die absolut gleiche Temperatur des in der Hauptleitung strömenden Gases haben. Mit einer solchen Schaustrecke kann nun das zur Nebelentfernung nötige Temperaturgefälle im Kühlturm vermehrt werden. Anstelle der langwierigen Paraffinbestimmung mittels Nebelfilter, Extraktion, Abdampfen etc. dürfte eine andere Methode Erfolg versprechen, die auf der elektrostatischen Abscheidung der Nebel auf einem kleinen Platinnetz oder Platinring in einem Rohr beruht, das mit Staurand versehen ist und den Durchsatz grösserer Gasmengen erlaubt, sodass man ohne sonstige Manipulationen durch Auswägen des Niederschlages sehr rasch eine Nebelbestimmung durchgeführt hat.

Durch Zusatz von Frischwasser und entsprechenden Abfluss vom Gradierwerk sowie Zusatz des Abschlämwassers der Synthesäfen wird ein niedriger Säuregehalt des Kühlwassers aufrecht erhalten. Es ist schon in Erwägung gezogen worden, zur Neutralisierung weiterer Mengen Abschlämwasser aus der Wassergasanlage zu beschaffen.

Bezüglich einer besseren Scheidewirkung in den Scheidebehältern sind Vorschläge von der Bamag gemacht worden. Durch erhöhte Aufenthaltsdauer wird erreicht, dass weniger Oel und Paraffin mit dem Wasser zum Gradierwerk gelangt.

Orientierende Versuche haben ergeben, dass die sich in den Scheidebehältern ansammelnden Emulsionen von Wasser mit Oel und sehr wahrscheinlich Oelseifen durch heisse  $H_2SO_4$  sofort auflösen und die restlose Gewinnung des Oels als nichtmischbare obere Schicht möglich ist. Es scheint dieser Zersetzungsreaktion sogar eine gewisse Exothermität

zuzukommen. Es wird ein grösserer Versuch im Bleisättiger durchgeführt, um die Möglichkeit der kontinuierlichen Verarbeitung solcher Emulsionen auf Gel unter Ausnutzung der Reaktionswärme zu untersuchen.

Aktivkohleanlage:

Die Vorgänge: Beladung, Spülung, Inertgas- und Gasolgasabtrieb müssen einer analytischen und registrierenden Kontrolle unterzogen werden.

Gasanalysen:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{CH}_4$  &  $\text{C}_3$  im Endgas.

Registrierung: Dichteschreiber (Rollux 0, 2-1, 9) und  $\text{CO}_2$ -Schreiber (Mono, zweckmässig Doppelschreiber beim Beladen).

Für die Beurteilung der beim Spülen anfallenden Gase und insbesondere der günstigsten Schaltzeiten für das Dreiwegeventil Inertgas/Gasolgas, ferner des vom Kompressor angesaugten Gasolgas sowie des Flüssiggasols & des bei der Benzininstabilisation anfallenden Restgases würde ein registrierendes Instrument für  $\text{CO}_2$  &  $\text{C}_n\text{H}_m$  bzw.  $\text{C}_3$  von grossem Vorteil sein. (Lind diesbezgl. Anfrage bei Mono-Gesellschaft schon erfolgt. Ausbildung als Doppelschreiber).

Eine verhältnismässig einfache Möglichkeit, den zeitlichen Beginn der Gasolabgabe eines Adsorbers während der Spülperiode registrierend festzulegen, besteht in der Ausnutzung des im Vergleich zu anderen brennbaren Gasen wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  &  $\text{CH}_4$  unverhältnismässig hohen Heizwertes von  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffen. Man leitet einen Teilstrom der Spülgase durch einen mit Sticht Flamme versehenen geeigneten Brenner und registriert die Gasflammentemperatur.

Dr. He. Dir. Alberts.

" Noweling

" Dr. Meisst. Durchschrift