

Handwritten header text, mostly illegible due to scan quality.

Handwritten text on the right side of the header.

Handwritten text below the header.

Handwritten text on the right side below the header.

Handwritten text below the header.

Handwritten text below the header.

2168 - 30.4.03

Gesehen vom Abteilungsleiter

Holl

Gesehen von der Direktion

Zukullert in folgenden
Abteilungen

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dir. Dr. Müller-Conradi			
Herrn Dr. Gloth			
Herrn Dr. Lieseberg			
Herrn Dr. Friederici			
Ammoniaklaboratorium			
Ammoniakwerk Merseburg			

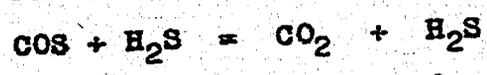
Aufzubewahren im Archiv des.....

Eingegangen beim Archivar.....

Laufende Nr. des Archivs.....

Verhalten des bei der Umwandlung des organischen Schwefels in H₂S bei unvollständiger Konvertierung des im Gase enthaltenen CO unter Druck.

Für die Tanol-Synthese ist die Herstellung eines Null-Kontaktgases aus Null-Wassergas notwendig, welches einen Gehalt von 25 - 26 % CO hat. Der Wasserdampfbedarf für die Konvertierung von 41 % auf 25 % beträgt nun nur den sechsten Teil des für die Konvertierung auf 3 % CO +) und es bestand die Möglichkeit, daß auch die Umwandlung des organischen Schwefels in H₂S unvollständig verlaufen könnte, da sie ja nach der Gleichung



von der Menge des vorhandenen Wasserdampfes abhängig ist. Die Letztere ist nun allerdings im Hinblick auf die geringe Menge des organischen Schwefels sehr groß, das Verhältnis ist rd. 115 g H₂O : 0,2 g org.S. Ausserdem war durch die Konvertierung des Null-Wassergases für die Methanol-Synthese auf rd. 20 % CO unter Niederdruck bereits festgestellt worden, daß auch der organische Schwefel genügend weit in H₂S umgewandelt wurde.

Nicht bekannt waren jedoch die Verhältnisse beim Arbeiten unter Druck, welches für neue Tanol-Anlagen vorgesehen ist. Insbesondere musste hierbei auch geklärt werden, ob eine Anreicherung von Schwefel und Kohlenstoff im Kontakt nicht eine rasche Abnahme der Aktivität derselben verursachen würden. Denn es war uns bereits bekannt, dass bei der Methanolsynthese eine Anreicherung bis zu 10 % S im Kontakt stattfindet, und dass bei unseren Druckkonvertierungsversuchen mehrfach Störungen durch C-Abscheidung bei Abfallen des

+) für Nullwassergas mit einer Zusammensetzung von 5,3 % CO₂, 41 % CO, 52 % H₂, 0,2 % CH₄, 1,5 % N₂ sind zur Konvertierung auf 25 % CO im Endgas 115 g, auf 3 % CO 707 g Wasserdampf erforderlich.

...

... mehrere Jahre in Labor. Dieser Niederdruck mit ... Kontakt durchgeführt. In diese Versuchslage zu klären. Dieselben wurden mit H_2S -freien Mischgas durchgeführt, welches im Durchschnitt 19 % CO und 0,16 - 0,20 g org.S/m³ enthält.

Kontaktmenge: 2,8 l, Gasmenge: 550 l/h.

Versuch I.) Ungebrauchter Braunoxyd-Kontakt.

Dampfmenge: 55 g/h, CO im Kontaktgas: 25 %
Kontaktgas: 3,9 mg H_2S/m^3 , 1,15 mg org.S/m³.

Versuch II.) derselbe Kontakt wie I.)

Dampfmenge: 500 g/h, CO im Kontaktgas: 2,4 %
Kontaktgas: 281,8 mg H_2S/m^3 , 1,2 mg org.S/m³.

Versuch III.) gebrauchter Betriebskontakt aus dem Kontaktwasserstoff-Betr. (39 Monate alt)

Dampfmenge: 55 g/h, CO im Kontaktgas: 25 %
Kontaktgas: 6,9 mg H_2S/m^3 , 3,9 mg org.S/m³.

Diese Versuche, von denen jeder nur wenige Tage lief, zeigten folgendes:

Wird ein frischer Kontakt mit wenig Wasserdampf gefahren (Vers.I.), so wandelt er den org.S. fast vollständig in H_2S um; dieser wird jedoch vom Kontakt festgehalten und im konvertierten Gase befinden sich nur geringe Mengen H_2S . Wie weit die Anreicherung von Schwefel im Kontakt geht, wurde bei diesen Versuchen nicht festgestellt. Es ist jedoch anzunehmen, dass es mehrere Monate dauert, bis ein Gleichgewichtszustand eintritt. Gibt man nun, ohne den Kontakt auszuwechseln, sowie Wasserdampf zu, so bleibt die Umwandlung des org.S. fast vollständig. Der H_2S -Gehalt steigt jedoch auf das Doppelte, als es dem zugeführten Schwefel entsprechen würde. Der Kontakt gibt jetzt wieder den vorher aufgenommenen Schwefel ab. - Auch ein gebrauchter 3 1/4 Jahre alter Braunoxydkontakt aus dem Betriebe gibt noch mit wenig Wasserdampf eine gute Konvertierung des org.S (Vers.III.); er bindet jedoch auch noch fast den gesamten entstehenden Schwefelwasserstoff.

Anschliessend führten wir einen Versuch unter Druck mit unserer Versuchsapparatur in Op. 4 durch. Eine Skizze und Beschreibung

Der Versuch findet sich im früheren Bericht¹⁾. Dieser Versuch lief über eine längere Zeit und gab einen guten Überblick über die Konvertierung des org. Schwefels.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Reaktor \varnothing 50 mm, Füllhöhe 1350 mm,

Kontaktmenge: 2600 ccm = 3250 g

davon 200 ccm 7 - 9 mm Körnung
2400 " 5 - 7 " "

Belastung: 19 m³ H₂S-freies Mischgas mit rd. 39 % CO.

Ofendruck: 10 - 12 atü

Temperatur: Kontaktmitte ca. 26 MV. = 475°.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in einer Tabelle (Anlage 1) und einem Kurvenblatt (Anlage 2) zusammengestellt. Im Einzelnen ist darüber folgendes zu sagen:

Es wurde mit Mischgas gefahren, welches einen H₂S-Gehalt von etwa 5 - 15 mg/m³ und einen Gesamtschwefelgehalt von 160 - 200 mg/m³ hatte (Anl. 2, Kurve 1 und 2). Die Zusammensetzung des Gases war folgende (Durchschnittsanalyse vom Sept. und Okt. 1939):

4,8 % CO₂, 39,0 % CO, 35,2 % H₂, 0,2 % CH₄, 20,8 % N₂.

Für eine Umsetzung auf 25 % CO im Konvertgas ergibt sich nun bei den erreichten Temperaturen von 22 - 24 MV. in der unteren Kontaktschicht folgender Dampfbedarf pro m³ Gas:

Dampf zur Einstellung	22 MV. = 408° :	13,8 g
des Gleichgewichts :	23 " = 424° :	16,8 g
	24 " = 442° :	19,7 g
Dampf f. die Umsetzung:		82,6 g
Gesamtdampf-Bedarf	22 M.V. :	96,4 g
	23 M.V. :	99,4 g
	24 M.V. :	102,3 g

Für den Versuch wurde gebraucht 1,3 - 1,6 kg Frischdampf/h, hierzu kommt der Tensionsdampf des Gases (bei 25° gesättigt) mit 22,8 g, sodass mit einem Gesamtdampfgehalt von 91,1 - 107,0 g/m³ Eingangs-gas gerechnet werden kann. Diese Werte stimmen somit mit den er-

-/-

1) z.B. Bericht über CO-Konvertierungsversuche unter Druck, Stickstoff-Abtlg. Op v. 8.4.36.

schmelzen gelte überein.

Der Lampfenverbrauch stieg während des Versuches langsam an, gleichzeitig stiegen die Temperaturen in der untersten Kontaktschicht, die Reaktion verlagerte sich demnach langsam nach unten. Auch der Stromverbrauch für die Ofenheizung stieg gegen Ende des Versuchs langsam an.

Wie nach dem Ergebnis der Versuche unter Niederdruck zu erwarten war, nahm der Kontakt anfangs den grössten Teil des gebildeten H_2S auf. Der Gehalt im Ausgang stieg jedoch bis zum 9. Tage rasch und gleichmässig an, um dann mit rund $140 \text{ mg } H_2S/m^3$ Kontaktgas einen konstanten Wert zu erreichen. Der Gehalt an organischem Schwefel bewegte sich zwischen $4,0$ und $6,0 \text{ mg}/m^3$. (Siehe Kurven 3 und 4, Anl.2). Die Umwandlung des organischen Schwefels verlief somit genau so, wie bei der Konvertierung des CO auf niedere Prozente unter Zugabe grösserer Mengen Wasserdampf. Es ist anzunehmen, dass der Kontakt noch längere Zeit gut gearbeitet hätte, da während der Versuchsdauer von 70 Tagen eine Abnahme der Aktivität trotz hoher Belastung nicht stattgefunden hatte. Die letztere war 7300 m^3 Gas pro m^3 Kontakt $\cdot h$, d.h. die $24,3$ fache, wie beim Niederdruckbetrieb, wo man mit rd. $300 \text{ m}^3/m^3$ Kontakt $\cdot h$ rechnet.

Die H_2S -Menge im Kontaktgas und die sich hieraus ergebenden Mengen an vom Kontakt gebundenem Schwefel pro m^3 Kontaktgas sowie die Gesamtmenge in 24 Stdn. sind nachstehend angegeben:

	H_2S pro m^3 Kontaktgas	gebundener S pro m^3 Kontaktgas	gebundener S in 24 Stunden
1. Tag	20 mg	120 mg	60,4 g
2. "	29 "	111 "	55,8 "
3. "	48 "	92 "	46,3 "
4. "	75 "	65 "	32,7 "
5. "	94 "	46 "	23,2 "
6. "	111 "	29 "	14,6 "
7. "	118 "	22 "	11,1 "
8. "	128 "	12 "	6,1 "
9. "	133 "	7 "	3,5 "

Da nach dem 9. Betriebstage ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und nur noch unerhebliche Mengen Schwefel vom Kontakt aufgenommen worden sind, so beträgt die vom Kontakt aufgenommene Gesamtmenge

253,7 g, d.h. auf 3250 g Kontakt 7,8 % Schwefel. Leider war es nicht möglich, von dem Kontakt der obersten Schicht eine Schwefel-Analyse zu machen, da derselbe beim Ausleeren des Ofens sofort ins Glühen geriet. Der Kontakt der mittleren und unteren Schicht wurde dann unter Stickstoff abgefüllt und gab die folgende Analyse:

Ges. Fe	70,20 %	Ges. S	3,10 %
Cr ₂ O ₃	7,30 "		
SO ₄	0,11 "		
S"	2,10 "		
C	7,73 "		

Hieraus ergibt sich für den Kontakt der oberen Schicht (etwa 1/3 der Gesamtmenge) ein Schwefelgehalt von 17,2 %. Erstaunlich hoch ist der C-Gehalt von 7,73 %, welcher aber die Wirksamkeit des Kontakts nicht beeinflusst hat. Interessant ist auch die Feststellung, dass ein gebrauchter Kontakt das Eisen teils in metallischer, teils in Form von Sulfid vorliegt, während die Reduktion des ursprünglich vorliegenden Fe₂O₃ beim normalen Fahren nur bis zum Fe₃O₄ verläuft. Dieser weitgehenden Reduktion entspricht auch die Abnahme des Schüttgewichts von 1250 g auf 980 g/l Kontakt.

Eine Nachprüfung des Kontakts unter Niederdruck im Labor-Ofen unter denselben Bedingungen, wie sie bei Vers. II (siehe Seite 2) angegeben sind, ergab eine Endanalyse von 2,6 % CO. Die Aktivität desselben hat demnach nur unwesentlich nachgelassen.

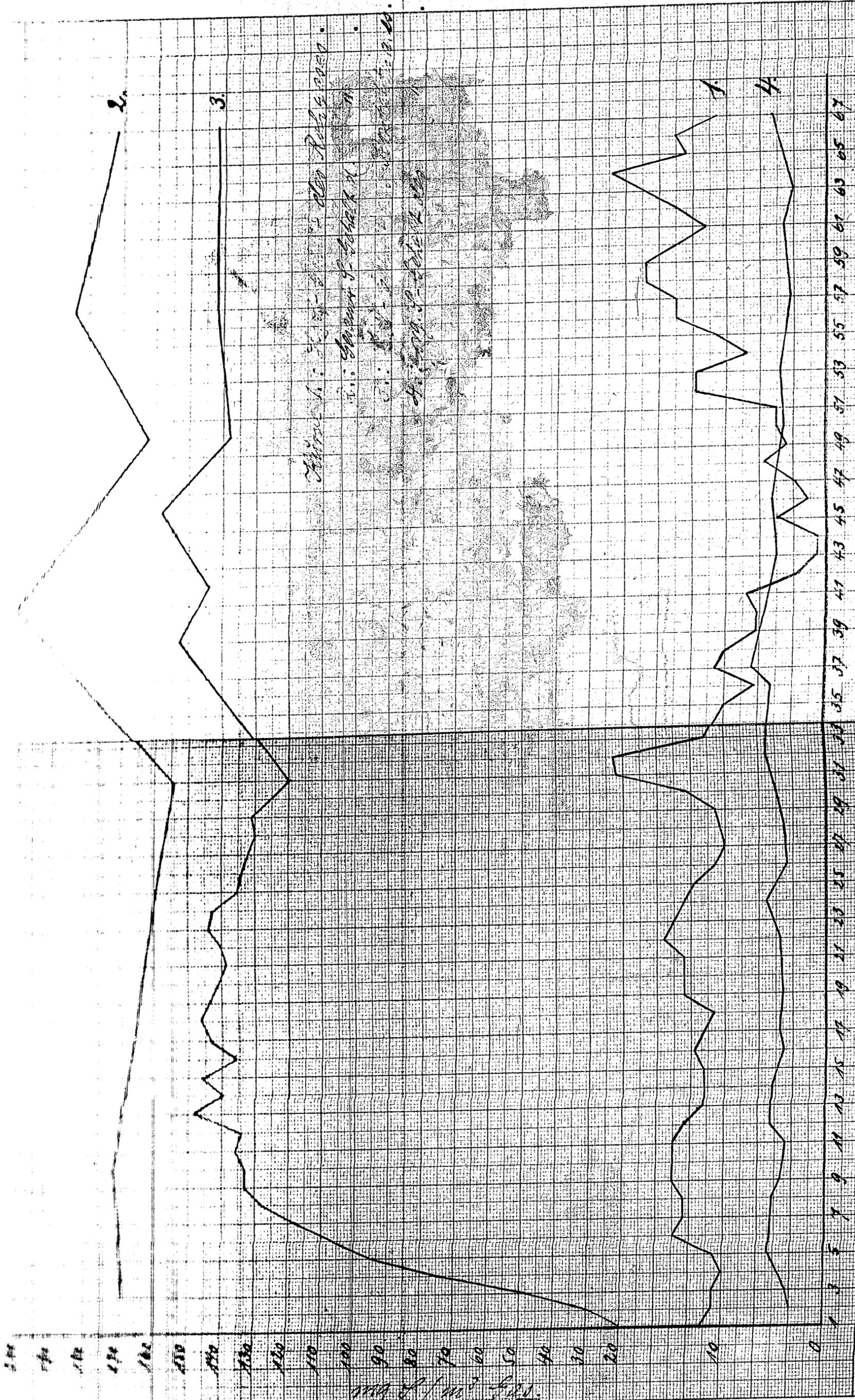
Zusammenfassung.

Um die Frage zu klären, ob bei der unvollständigen Konvertierung des CO im Wassergas auf rd. 25 %, wie es für die Tanol-Synthese erforderlich ist, auch die Umwandlung des organischen Schwefels in ausreichendem Masse erfolgt, wurde nach einigen kurzen Vorversuchen im Labor. ein Versuch unter Druck durchgeführt, welcher 70 Tage lang lief.

Es ergab sich, dass während der ganzen Dauer des Versuches trotz

hoher Belastung des Ofens der org. Schwefel bis auf etwa 5 mg/m^3 Kontaktgas konvertiert wurde. Bis zum 9. Versuchstage wurde ein Teil des gebildeten Schwefelwasserstoffs vom Kontakt zurückgehalten, hierauf war ein Gleichgewichtszustand mit rd. $140 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$ Kontaktgas erreicht. Der Schwefelgehalt des gebrauchten Kontakts betrug im Durchschnitt $7,8 \%$, der Kohlenstoffgehalt $7,7 \%$. Trotzdem war ein Rückgang der Aktivität noch nicht festzustellen. Es ist demnach anzunehmen, dass auch im Betriebe bei einer Druckkonvertierung auf 25% CO sich keine Schwierigkeiten ergeben werden.

Anlagen.



1. ...
 2. ...
 3. ...
 4. ...

100 570 10 72 92