

30 39 30/5.01 - 12

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Feinreinigung.

Mit dem Ziel, von den Schutzrechten der Studiengesellschaft unabhängig zu werden, ist angeregt worden, Feinreinigungsmassen von anderer Zusammensetzung zu verwenden. Im folgenden sind die verschiedenen Möglichkeiten hierzu näher erörtert.

I. Massen von grundsätzlich ähnlicher Struktur wie bisher.

a.) Zusammensetzung:

Es ist bereits vorgeschlagen worden Massen anzuwenden, welche weniger als 10% Alkalicarbonat enthalten. Hierzu ist zu bemerken, dass die Luxmasse bereits 10% 4% Alkali zu enthalten pflegt, so dass man höchstens 4 - 5% Alkalicarbonat hinzufügen könnte, wodurch noch keine sehr erhebliche Verbesserung des Schwefelaufnahme-Vermögens bewirkt wird.

Es ist ferner vorzuschlagen statt oder neben Alkalicarbonat Erdalkalien, wie Magnesia oder Kalk, anzuwenden. Frühere Versuche dieser Art brachten keine günstigen Erfolge. Es ist aber denkbar, dass die Wirksamkeit derartiger Massen unter erhöhtem Druck wie z.B. bei 20 Atü besser sein wird.

Bei der Herstellung derartiger Feinreinigungsmassen könnte man sich möglicherweise auch aller derjenigen Massnahmen bedienen, welche sich bei der Herstellung von Eisen-Katalysatoren für die Kohlenwasserstoff-Synthese als nützlich erwiesen haben. Von diesen erwähne ich besonders:

Feinmahlen der Luxmasse;

teilweises Lösen der Luxmasse in Säuren und wieder

Durchschrift

Ausfällen mittels Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien, mit oder ohne nachfolgendem Auswaschen;

Zusatz von Füllungen der Hydroxyde oder Carbonate von Eisen, Magnesium, Kalzium, Aluminium, u. dergl. einzeln oder im Gemenge miteinander;

Imprägnieren derartiger, gefüllte Bestandteile enthaltender, sowie gegebenenfalls ausgewaschener Massen, mit weniger als 10% Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien;

Verwendung solcher Massen, deren pH -Wert im verweidungsreifen Zustand mindestens 9,0 beträgt;

Aktivieren durch Erhitzen auf 250 - 300°C in Luft oder inerten Gasstrom.

b.) Formgebung:

Bekanntlich beruht die jetzige Art der Formgebung der FR-Masse auf dem Vorhandensein grösserer Mengen von Soda, sowie auf deren physikalischen Besonderheiten. Nimmt man die überwiegende Menge der Soda aus dem Gemisch heraus, so kann unter Umständen die jetzige Art der Formgebung nicht mehr zum Erfolg führen. In diesem Falle könnte die Formgebung unterstützt werden durch die eine oder andere der vorstehend schon beschriebenen Massnahmen wie z.B. Feinmahlen der Luxmasse, teilweises Lösen und Fällen derselben, Zusatz des Magnesiums und Kalziums u. dergl.

Auch schlechter verformbare Massen könnten in ein brauchbares Korn übergeführt werden durch Anwendung der Eirich-Formgebung oder der Faden-Formgebung.

II Neue Feinereinigermassen.

a.) Theorie der Feinreinigung:

Die Zusammensetzung der jetzigen FR.-Masse gründet sich zt

nächst auf der experimentellen Feststellung dass von allen Stoffen, welche die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen bewirken, Alkalien bzw. die Alkali-Carbonate weitaus am wirksamsten sind, und ihre Wirkung bei weit aus den niedrigsten Temperaturen ausüben. Versucht man jedoch mit Alkali-Carbonaten allein Gasvöllständig zu entschwefeln, so zeigt sich, dass dies nur eine ganz kurze Zeit lang möglich ist, während sehr schnell Schwefelwasserstoff durchbricht. Nach einiger Zeit zeigen die Endgase auch wieder zunehmende Mengen organischer Schwefelverbindungen wobei unentschieden bleibt, ob diese nicht zersetzt oder neu gebildet wurden.

Diese von mir im Jahre 1931 gefundene katalytische Rückbildung organischer Schwefelverbindungen in Gasen, welche gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd enthalten, bildete die weitere Grundlage zur Entwicklung unserer F.R.-Masse. Eine hinreichende Entfernung organischer Schwefelverbindungen bis zu sehr geringen Mengen ist nur möglich, wenn gleichzeitig auch die Konzentration des Schwefelwasserstoffes sehr weit herabgesetzt wird. Zu diesem Zweck wurde der Soda eine schwefelwasserstoffaufnehmende Masse in Form von Luxmasse zugefügt.

Hiernach verläuft die Reinreinigung zunächst in zwei Teilvorgängen: nämlich der Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff und der Schwefelaufnahme unter Sulfid-Bildung.

Später wurde von Schmalzfeld und Braun erkannt, dass sich die geringen Mengen Sauerstoff welche in den üblichen technischen Gasen enthalten sind, an der Reaktion teilnehmen, und den Sulfidschwefel zu Sulfatschwefel oxydieren. Man kann durch Zufügen der richtigen Mengen Sauerstoff diese Reaktion weitgehend vollständig verlaufen lassen, wobei als Endprodukt Na-Sulfat erhalten wird. Diese Oxydation stellt den 3. Teilvorgang der Schwefelreinigung dar.

Schliesslich muss eine wirksame F.R.-Masse genügend porös sein, um den Reaktions-Teilnehmern den Zutritt zu den inneren Teilen der einzelnen Körper zu ermöglichen. Es ist also notwendig, dass die Masse auf irgend-eine Weise aufgelockert wird.

In der jetzigen F.R.-Masse wird die Zersetzung, wie bekannt, von der Soda bewirkt während die Luxmasse als Schwefelaufnehmer und Sauerstoffüberträger dient. Die Auflockerung

wird teils durch die Struktur der Luxmasse bewirkt, teils durch, dass das Kristallwasser der Soda entweicht.

b.) Neue Möglichkeiten.

Nach Vorstehendem erhält man wirksame F.R.-Massen aus folgenden 4 Bestandteilen :

- 1.) Zersetzer, bildet Schwefelwasserstoff
- 2.) S-Aufnehmer, bildet Sulfid
- 3.) O₂-Überträger, bildet Sulfat
- 4.) Auflockerer, bildet Hohlräume.

Ich bin der Meinung, dass es nach diesen Erkenntnissen heute möglich sein wird, neue Massen zu entwickeln, zumal diese für die Reinigung von Gasen unter erhöhtem Druck bestimmt sind. Diese Entwicklung liegt aber wahrscheinlich nicht so sehr darin, dass man die Alkali-Carbonate durch andere Stoffe zu ersetzen sucht, wobei die Struktur der F.R.-Masse grundsätzlich die gleiche bleibt, sondern im Gegenteil darin, dass man die Schwefelaufnahme mittels Alkalien oder Erdalkalien auf andere Weise vollständig zu machen versucht, als lediglich mittels grossem Zusatz von Luxmasse.

Für die ersten Teilvergänge der Feinreinigung, nämlich die Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff, sind auch bis heute noch keine wirksameren Stoffe als die Alkalien bzw. deren Carbonate gefunden worden. Diese würden zweckmässig nach wie vor die Grundlage der Massen bilden.

Als Schwefelaufnehmer könnte man andere Oxyde versuchen wie z.B. Zinkoxyd oder auch Erdalkali. Es ist aber denkbar, dass man ohne besondere Schwefelaufnehmer auskommt, und dass der Schwefel von der Soda genügend schnell und vollständig aufgenommen wird, falls das Gas hinreichende Mengen Sauerstoff und die F.R.-Masse einen geeigneten Sauerstoffüberträger enthält. Dies gilt insbesondere für die Arbeiten unter erhöhtem Druck.

Als Sauerstoffüberträger kämen in Frage geringe Mengen von Fe, Co, Mangan, Vanadium, Arsen usw., welche jedoch im Gegensatz zur Luxmasse in sehr aktiver Form vorhanden sein müssen.

Die Auflockerung einer derartigen Masse könnte mittels Kieselgur erfolgen, wobei unter Umständen die ausgebrauchte Masse der Katalysator-Erzeugung verwendet werden könnte, wobei geringe, darin enthaltene Reste von Co von Vorteil sein

können.

Eine solche Masse würde also im wesentlichen aus Soda und Kieselgur bestehen, vermischt mit geringen Mengen sauerstoffübertragender Substanzen, wie z.B. feinverteiltes Eisen, gegebenenfalls unter Zusatz von Erdalkalien. Man kann vermessen dass eine derartige Masse aus einem Gas bei erhöhtem Druck und bei Gegenwart genügender Mengen Sauerstoff allen Schwefel herausnimmt, wobei die Soda in Na-Sulfat übergeht.

Es ist denkbar, dass Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien, welche mit sauerstoffübertragenden Zusätzen versehen sind, gegebenenfalls in Gemenge mit anflockernden Stoffen, noch schutzfähig sind.

III. Feinreinigung mit Lösungen und Umschlammungen.

Wie ich bereits oben erwähnte, sind die Carbonate der Alkalien bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als alle übrigen Katalysatoren zur Zersetzung organischer Schwefelverbindungen wirksam, nämlich bereits unter 100°C . Dieser Umstand veranlasst mich bereits im K.3.I. zu versuchen, ob nicht die Feinreinigung durch Waschen des Gases mit einer heissen Sodalösung erreicht werden könnte. Diese Versuche waren erfolglos. Es ist aber bekannt, dass z.B. bei dem Tetit-Verfahren, welches bekanntlich Schwefelwasserstoff mittels Pottasche auswäscht, organische Schwefelverbindungen ebenfalls zum Teil mit ausgewaschen werden. Die mangelnde Wirksamkeit dieser Arbeitsweise ist leicht erklärlich, da man an die obere Temperaturengrenze von $90 - 100^{\circ}\text{C}$ gebunden war.

Nunmehr ist aber die Reinigung von Gasen bei erhöhtem Druck vorgesehen. Es ist denkbar, dass in diesem Falle eine Auswaschung der organischen Schwefelverbindungen mit wässrigen Lösungen von Alkali-Carbonaten, denen gegebenenfalls geeignete Zusätze beigemischt werden, mit Erfolg ausgeführt werden kann, weil man unter Druck auch mit den wässrigen Lösungen ohne weiteres Temperaturen erreichen kann, wie sie für die Trockenmasse als genügend hoch festgestellt wurden. Schon bei gewöhnlichem Druck beginnt die Normal-Feinreinigungsmasse bei 170°C merklich wirksam zu werden und aus den neueren Versuchen ist bekannt, dass bei $10 - 20$ Atü die Feinreinigung bereits unterhalb von 200°C

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Molten

vollständig bewirkt werden kann. Bei 20 A Ü beträgt jedoch die Siedetemperatur des Wassers bereits 211°C. Bei diesem Druck ist man daher ohne weiteres in der Lage, bei Temperaturen von z.B. 170 - 180°C mit wässrigen Lösungen Gasauszuwaschen. Man könnte zunächst versuchen, Aufschlammungen von Feinreiner-Luxmasse in Sodallösungen als Waschflüssigkeit zu verwenden. Man könnte aber auch das Eisen in gefällter Form zusetzen, um es aktiver zu machen. Statt Fe könnten auch Verbindungen des Mangans, Co, Vanadiums zugesetzt werden, da sie bei dieser Arbeitsweise immer wieder gewonnen werden können. Man könnte auch lösliche, sauerstoffübertragende Verbindungen zusetzen wie z.B. Salze welche Arsen, Cer, Vanadium, Co, Mangan, Fe usw. enthalten.

Als Endergebnis der Reinigung müsste man eine Lösung von Na-Sulfat erhalten. Aus dieser könnte die Schwefelsäure mittels Kalkmilch entfernt werden.

Man könnte auch daran denken, das Gas zu waschen mit Kalkmilch, Aufschlammungen von Calcium-Carbonat unter Zusatz von sauerstoffübertragenden Stoffen sowie gegebenenfalls im Gemisch mit Soda.

Es ist ferner denkbar, dass man schwer flüchtige organische Stoffe als Lösungsvermittler zusetzt, damit die organischen Schwefelverbindungen leichter angreifbar sind. Hierfür kämen unter Umständen auch synthese-eigene Öle in Frage oder Produkte der Cxo-Synthese.

Die Auswaschung könnte man in Steigrohröfen oder wahrscheinlich sehr zweckmässig in Barmag-Kolonnen durchführen.

Es ist auch denkbar, die Feinreinigung in zwei Stufen zu bewirken, wodurch die Hauptmenge des Schwefels kontinuierlich durch Auswaschung und nur ein geringer Teil Rest wie bisher durch Trocken-Feinreinigung entfernt wird.

Ddr: Hg,

