

A. 47

000002

3446-30/501-24

Labormethodenbestimmungen.

Miscellaneous

F. Hoff

A

Oberhausen-Holtten, den 14. Mai 1940
F/Hat.

000063

Betrifft: Feinreinigung des Synthesegases und
Schwefelbestimmungsmethoden.

Das Synthesegas für das Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahren darf einen Gesamtschwefelgehalt von maximal $0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ aufweisen. Wünschenswert ist ein noch geringerer Gehalt. Diese Reinheit kann nach den bisherigen Erkenntnissen und unter Wahrung wirtschaftlicher Bedingungen durch folgendes Verfahren erreicht werden:

Eine Kontaktmischung bestehend aus 33 % Na_2CO_3 und 66 % Luxmasse (Lautamasse, Raseneisenerz) ist in der Lage, bei Temperaturen von 180 bis 360° den im Synthesegas bzw. Wassergas befindlichen organischen Schwefel vollständig bzw. unter $0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ zu entfernen.

Die Kontaktmasse wird durch Zusammenmischung der beiden Bestandteile unter Zugabe von Wasser gut vermischt, zu einem Brei angerührt, dann unter gleichzeitiger Trocknung in Stückform von rund $10 - 30 \text{ mm}$ gebracht. Diese Masse kann ohne weitere Vorbehandlung in diesem Zustande sofort zur Reinigung verwendet werden.

Die Gasreinigung wird in folgender Apparatur durchgeführt:

Das Synthesegas bzw. das Wassergas wird in einem Gaserhitzer, der meistens mit Restgas der Synthese betrieben wird, auf die gewünschte Reaktionstemperatur von $180 - 360^\circ$ gebracht. Es muss dafür gesorgt werden, dass ein Sauerstoffgehalt von $0,15 - 0,2\%$ im Gas vorhanden ist. Das so vorgewärmte Gas durchstreicht die Reinigermasse, die in zwei hintereinander geschalteten Türmen mit einem Fassungsvermögen von rund 100 t sich befindet. Die

Normalbeaufschlagung eines solchen Reinigersystems beträgt 20.000 - 25.000 m³/h. Wird neue Reinigermasse in Betrieb genommen, so wird bei 180° die Reinigung begonnen und so gesteigert, dass nach den als Anlage 1) und 2) beigelegten Schwefelbestimmungsmethoden nach dem 2. Reinigerturm der Gesamtschwefelgehalt unter 0,2 g/100 m³ gehalten wird. Es ergibt sich hierbei je nach den örtlichen Gaserzeugungsmethoden eine bestimmte Temperaturfahrkurve, deren Einhaltung eine genügende Gasreinheit garantiert. Es ist selbstverständlich, dass der 2. Turm aufgrund der Strahlungsverluste bei einer niedrigeren Temperatur die Reinigung durchführt als der 1. Turm. Da aber die Hauptmenge des Schwefels im 1. Turm von der Masse aufgenommen wird, ergibt sich im Dauerbetrieb die Notwendigkeit, den ersten Turm früher auszuwechseln und mit neuer Masse zu beschicken als den 2. Turm. Es wird daher, wenn die vollständige Aufsättigung des Turmes erreicht ist, der nachgeschaltete Turm als erster geschaltet und die neu eingefüllte Kontaktmasse als 2. Turm betrieben. Es ergab sich hierbei, dass dann die schon vorbeladene Masse des ersten Turmes bei über 180° nach betriebsmässigen Erfahrungen bei ungefähr rund 240° gefahren werden muss. Bei dieser Betriebsweise können folgende Mittelwerte für die Reinigung des Wassergases bei der Ruhrbenzin A.G. gegeben werden:

Schwefelwasserstoffgehalt:

Organischer Schwefelgehalt:

Vor der Reinigung

Vor der Reinigung

0,2 - 2,0 g/100 m³

15 - 20 g/100 m³

Nach dem 1. Turm

Nach dem 1. Turm

unter 0,1 g/100 m³

2 - 5 g/100 m³

Nach dem 2. Turm

Nach dem 2. Turm

unter 0,05 g/100 m³

0,05 - 0,2 g/100 m³

Betriebsmässig kann die Reinigermasse mit 10. % ihres Gewichtes mit Schwefel aufgeladen werden. Hieraus ergibt sich eine mittlere Betriebszeit für einen Turm in zweiter und erster Schaltung unter Zugrundelegung der obengenannten Daten von rund 4 Monaten.

Beim Betrieb hat sich ferner ergeben, dass bei zu schneller Steigerung der Temperatur unerwünschte Nebenreaktionen des Gases an der Feinreinigermasse eintreten. So wurde Kohlenoxydzerfall mit Kohlenstoffabscheidung und Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen beobachtet. Es ist daher notwendig, die Temperaturführung genau einzuhalten.

Da der organische Schwefel an der Reinigermasse zuerst eine Umwandlung in Schwefelwasserstoff erleidet, der fernerhin mit Sauerstoff in Sulfat verwandelt werden muss, sodass also der organische Schwefel als Sulfat-Schwefel gebunden nach der Reinigung in der Masse vorliegt, ist es erforderlich, den hierzu nötigen Sauerstoff durch den oben schon angeführten Sauerstoffgehalt des Gases von 0,15 - 0,2 % ebenfalls genauestens einzubringen. Tritt Sauerstoffmangel ein, so verlässt ein Teil des organischen Schwefels als Schwefelwasserstoff die Feinreinigung.

Ferner hat es sich als wichtig erwiesen, dass durch gleichmässige Körnung der Masse ein gleichmässiger Gasdurchgang in allen Schichten gewährleistet wird.

Als Anlage liegen Beschreibungen zweier Schwefelbestimmungsmethoden bei, von denen die Verbrennungsmethode (Brennstoffchemie 15, S. 187 (1934)) als Schiedsanalyse anzusehen ist.