

Eine neue Methode zur Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel in Gasen.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels in Gasen ist heute bei Syntheseverfahren verschiedener Art, vor allem bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch zu einer laufend auszuführenden, wichtigen Betriebsuntersuchung geworden. Für die Ausführung dieser Bestimmung sind seit Jahren die verschiedensten Wege vorgeschlagen worden, über die Roelen u. Feißt ¹⁾ eine ausführliche Übersicht gegeben haben. Zur Anwendung kommen wegen ihrer Zuverlässigkeit besonders die Methode Drehschmidt, ²⁾ bei der das Gas mit freier Flamme abgebrannt wird und die Methode nach Pfeiffer, ³⁾ bei der die Verbrennung am Platinkontakt erfolgt. Beide Wege führen zu einer Oxydation des Gasschwefels, der als Sulfat bestimmt wird. Die titrimetrische Bestimmung des Sulfats, die mehrfach vorgeschlagen ist ^{4) 5)}, liefert bei den kleinen Gehalten, um die es sich gewöhnlich handelt, nur ungenaue und zwar meistens zu hohe Werte infolge der Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung, sodaß die gewichtsanalytische Bestimmung als Bariumsulfat trotz der zeitraubenden Ausführung bis heute üblich ist. In den meisten Fällen erfordert eine derartige Analyse eine Zeitdauer von mindestens 6 - 8 Stunden, wodurch der Wert der Bestimmung für die Betriebskontrolle erheblich vermindert wird.

Da im Gegensatz zur Sulfatbestimmung die Sulfidbestimmung titrimetrisch genau und schnell ausführbar ist, sind mehrfach Vorschläge gemacht worden, an Stelle der Oxydation des Gasschwefels seine Reduktion zu Schwefelwasserstoff an Kontakten als Bestimmungsmethode zu verwenden (vergleiche Roelen u. Feißt l.c.). Beim Schwefelkohlenstoff ist von verschiedenen Seiten gezeigt worden, dass die glatte Reduktion mit Wasserstoff oder Wasserdampf zu H_2S über verschiedenen Kontakten wie Molybdänsulfid, Uransulfid, Platin usw. bei Temperaturen von 300-600° gelingt ⁶⁾. Über das Verhalten anderer organischer Schwefelverbindungen unter ähnlichen Bedingungen ist wenig bekannt ⁷⁾, abgesehen vom Thiofen, das selbst bei 900° noch teilweise unzersetzt bleibt. Um eine zuverlässige Aufspaltung des gesamten Gasschwefels zu erreichen, ist also selbst in Gegenwart von Katalysatoren eine recht hohe Temperatur erforderlich.

Eine störende Fehlerquelle bei Bestimmungsmethoden dieser Art über Kontaktmaterialien wird dadurch bedingt, daß auf den verschiedenen Katalysatoren erst im Laufe längerer Zeit sich im Gleichgewicht mit dem Schwefelgehalt des Gases ein erheblicher Schwefelungsgrad einstellen muß, bevor der austretende Schwefelwasserstoff dem ursprünglichen Gaschwefel entspricht. Es kommt so bei wechselnden Schwefelgehalten des Gases zu Schwefelaufnahmen und -Abgaben seitens des Kontaktes, welche die Analyse sehr unsicher machen. Diese bereits mehrfach beschriebene Beobachtung konnten wir bei Anwendung von Kontakten aus Platin und Molybdän auf Ton oder Quarzscherben selbst bei Anwendung sehr geringer Metallmengen bestätigen. Wir halten daher den Vorschlag, die Schwefelbestimmung nach Umwandlung zu H_2S an einem von außen geheizten, oberflächenreichen Kontakt auszuführen, für wenig zuverlässig.

Dagegen schienen uns die Voraussetzungen für eine brauchbare Umwandlung, nämlich sehr hohe Temperaturen und geringe Kontaktfläche, bei einer Arbeitsweise gegeben zu sein, auf die von Lusby in letzter Zeit hingewiesen wurde.⁸⁾ Nach diesem Vorschlag läßt sich an einer elektrisch zum Glühen erhitzten Platinspirale beim Durchleiten von wasserstoffhaltigen Gasen der Gasschwefel quantitativ in H_2S umwandeln. Wir konnten die Brauchbarkeit dieses Vorschlages im Verlauf zahlreicher Vergleichsuntersuchungen bestätigen. Dabei hat sich in unseren Arbeiten schließlich eine abgeänderte und, wie uns scheint, vorteilhaftere Arbeitsweise entwickelt, die sich als Betriebsmethode von kurzer Ausführungsdauer seit längerer Zeit bewährt.

Wir fanden, daß neben Wasserstoff noch die Anwesenheit von Wasserdampf vorteilhaft ist, weil dadurch die Spaltung des organischen Schwefels beschleunigt und der Gasdurchsatz gesteigert werden kann. Gleichzeitig vermindert der Wasserdampf die Kohlenstoffabscheidung bei Verarbeitung kohlenwasserstoffhaltiger Gase und bewirkt dadurch eine größere Schonung des Platindrahtes.

Die Bestimmung erfolgt in einem Gerät, das in wesentlichen aus einem die Platinspirale enthaltenden Bergkristallrohr besteht.^{x)} Das Gas strömt zunächst durch eine mit Wasser gefüllte, im Wasserbad auf ca. 80 - 90° geheizte Schott'sche Frittenwaschflasche, belädt sich dabei mit genügend Wasserdampf und tritt dann unmittelbar daran anschließend durch einen seitlich angebrachten Einleitungsstutzen in das ca. 30 cm lange, waagrecht angeordnete Quarzrohr, durch dessen Länge die Platinspirale gespannt ist. Durch einen zweiten, mit Wasser gekühlten Ableitungsstutzen gelangt das Gas in eine Abscheide-

^{x)} Herstellerfirma: Platinschmelze G. Siebert. - 3 -
Hancu.

flasche für Wasserkondensat und wird danach in einer geeigneten Vorlage, z. B. einem 10-Zugrohr mit Cadmiumacetatlösung gewaschen.

Für die Platinspirale genügt ein 0,3 - 0,5 mm starker Draht von 1 m Länge, der zu einer Spirale von 15 mm Windungsdurchmesser aufgewickelt wird. Die beiden Enden des Drahtes werden an starke Elektroden angeschlossen, die mit Quarzschliffkappen beiderseits in das Quarzrohr eingeführt sind. Durch diese Anordnung ist die Einrichtung bei gelegentlichen Ausbesserungen der Spirale und für die Säuberung des Rohres von abgeschiedenem Kohlenstoff leicht zugänglich. Der Stromanschluß erfolgt zweckmäßig über einen Regulierwiderstand. Die Wahl der Platindrahtstärke in den oben angegebenen Grenzen richtet sich nach den zur Verfügung stehenden Verhältnissen. Zur Einstellung der erforderlichen Glüh-temperatur des Drahtes, die mit einem optischen Pyrometer bei ca. 1300° gemessen wurde, erfordert ein 0,5 mm Draht ca. 14 - 15 Amp. und 35 Volt, für den 0,3 mm Draht genügen 8 - 9 Amp. und ca. 60 Volt. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen übereinstimmend, doch neigt der dünnere Draht eher zum Durchbrennen. Bei Auswahl der zur Verfügung stehenden Platinqualitäten konnten wir die von Mylius veröffentlichte Beobachtung bestätigen ⁹⁾, daß der Reinheitsgrad des Platins für die Kohlenstoffabscheidung am Quarzrohr von Einfluß ist. Bei Verwendung von chemisch reinem Platin läßt sich die Rohrwand bei der Analyse kohlenwasserstoffhaltiger Gase viel sauberer halten als mit technisch reinem Platin. Durch stärkere Kohlenstoffabscheidung wurde zwar die Schwefelbestimmung nicht gestört, der dunkle Beschlag hindert aber die Beobachtung der Glüh-einstellung.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird nach Anheizen des Wassers in der vorgeschalteten Waschflasche das zu analysierende Gas ohne Beheizung der Spirale durch die ganze Apparatur geleitet, bis diese luftfrei ist; erst dann wird der Strom unter Bedienung des Regulierwiderstandes eingeschaltet und gleichzeitig der Stand der Gasuhr abgelesen. Beim Einschalten des Stromes ist zu beachten, daß wegen des geringen Widerstandes des Platins in kaltem Zustand im ersten Augenblick die Stromaufnahme sehr hoch werden kann und dabei Gefahr für das Durchbrennen des Drahtes besteht, falls nicht mit einem Regulierwiderstand erst nach allmählich einsetzendem Glühen die volle Strombelastung eingeschaltet wird. Der Gasstrom wird auf 50-80 Liter je Stunde eingestellt und solange am Glühdraht entlang geleitet, bis in der vorgelegten Cadmiumacetatlösung genügend Sulfid für die Titration ausgefallen ist. Dann kann nach Ausschalten

der elektrischen Heizung der Gasstrom abgestellt werden. Eine Filtration des Sulfidniederschlages hat sich nicht als nötig erwiesen.

Zur Kontrolle der gefundenen Schwefelwerte wurden von der gleichen Gasprobe parallel Gesamtverbrennungen mit freier Flamme in der Aparatur von Roelen - Feißt ausgeführt. Ausserdem wurde der aus unserem Gerät austretende Gasstrom nach Absorption des gebildeten Schwefelwasserstoffs zur Prüfung auf unzersetzten Gasschwefel nachträglich verbrannt. Zur Anwendung kamen Kokereigas und Synthesegas mit Gehalten von 0,1 bis 20 g organischem Schwefel je 100 m³. Mehr als hundert solcher Vergleichsbestimmungen, von denen eine Auswahl in der Zahlentafel I wiedergegeben ist, zeigten, daß mit der neuen Arbeitsweise richtige Werte gefunden werden.

Zahlentafel I

Gasart	Strömungs- geschwindigkeit l/Std.	L Gas ange- wandt.	g S/100m ³ durch Ver- brennung nach Roelen u. Feißt.	g S/100m ³ als H ₂ S im neuen Gerät gefunden	g S/100m ³ unzersetzt hinter dem neuen Gerät	Verlust
Sy-Gas	66	66	0,65	0,71		
"	50	210	0,54	0,51	0,02	4
"	84	336	0,84	0,91	0,02	2
"	109	227	0,89	0,80	0,09	10,8
"	110	165	0,52	0,45		
"	106	318	0,52	0,48	0,04	10,0
"	48,5	48,5	13,3	13,0	0,0	0,0
"	52	52		14,5	0,58	3,6
"	101	101		12,7	1,2	8,6
Kokereig.	60	45		6,9	0,0	0,0
"	59	20		8,2	0,58	6,6
"	98	98	6,4	6,1	0,7	10,3

Die Abweichungen zwischen den beiden verglichenen Methoden sind durchweg nicht höher, als es den von Roelen und Feißt angegebenen Fehlergrenzen für ihre Verbrennungsmethode entspricht. Die Zahlentafel I lässt ferner erkennen, daß unabhängig vom Schwefelgehalt der Verlust an unzersetztem Gasschwefel bei Durchsätzen von 100 l/Std ungefähr 10% und bei 50 l/Std 0-3% beträgt. Die Wahl der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich

daraus je nach den Ansprüchen, die man die Genauigkeit oder an die Kürze der Bestimmungsdauer stellt.

Dass der austretende Schwefelwasserstoffgehalt ohne Verzögerung dem ursprünglichen, umgesetzten Gasschwefel entspricht und Schwefelungsvorgänge bei der kleinen Oberfläche des Drahtes keine Rolle spielen, konnte durch abwechselnde Aufgabe von Gasen mit 15 g Schwefel und 0,4 g Schwefel bewiesen werden. Es ist daher möglich, schnell wechselnde Schwefelgehalte in Gasen schrittweise zu verfolgen.

Die bei Kokereigas gewonnenen Resultate deuten bereits darauf hin, daß am Glühdraht auch die schwer zersetzbaren Schwefelverbindungen (z.B. Thiophen) erfaßt werden. Zur näheren Prüfung der Frage, ob der Thiophenschwefel in H_2S übergeht, ließen wir Alkohollösungen mit bekanntem Thiophengehalt im Wasserstoffstrom verdampfen und führten den Gasstrom durch das neue Gerät. Zahlentafel II zeigt, daß die Ergebnisse auch für Thiophenschwefel innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze gut übereinstimmen.

Zahlentafel II.

Strömungsge- schwindigkeit des H_2 L/Std.	Angewandte Menge Thiophen =S. mg	Thiophen-S- Gehalt des g/100 m ³	Thiophen-S als H_2S gef. mg	% Fehler	
85	26,3	10	5,9	9,2	-8
55	13,2	5	5,9	4,8	-4

Gleichzeitig zeigen diese letzten Versuche, daß die Apparatur zur Schwefelbestimmung in Benzinen nach der Arbeitsweise von ter Meulen ¹⁰⁾ an Stelle des von aussen geheizten, mit Platinasbest gefüllten Ofens brauchbar ist.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, daß mit Hilfe der bekannten Schwefelwasserstoffsreiber, die hinter das neue Gerät an Stelle der Cadmiumacetatvorlage geschaltet werden können, sich eine kontinuierliche Kontrolle des Gehaltes an organischem Schwefel in Synthesegasen ausführen lässt.

Literaturnachweis

- 1) Roelen u. Feißt, Brennstoff-Chemie, 10, (1934) 187
- 2) Drehschmidt, Chem. Ztg. 11, (1887) 1382
- 3) Pfeiffer, Lunge-Berl (1911) Bd. 3, 294
- 4) Wilson, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 5, (1933) 20
- 5) Roelen u. Feißt l.c.
- 6) Bunte u. Lorenz, G.W.F. 75, (1932) 765 u. 787
Neumann u. Altmann, Z. Elektroch. 37, (1931) 173 u. 766
Winkler-Brunck, 5. Aufl. 150
- 7) Moldawski u. Kumari, C. 1935 II, 515
- 8) O.W. Lusby, Am. Gas. Assoc. Proceed. 1936, 752
- 9) Mylius u. Hüttner, Z. f. anorg. Ch. 95 (1916) 257
- 10) ter Meulen, Rec. trav. chim. Pays-Bays 41 (1922) 112

Treibstoffwerk Rheinpreussen, Laboratorium
den 15.3. 1938.

Grimme