

C O S  
P O R I F I C A T I O N  
D A T A

Contains Items 25-a to

25-a

STICKSTOFF-ABTEILUNG Oppau  
Versuche Dr. Fr. Winkler  
Kohlenwasserstoff-Vers. Op. 198/339  
(Dr. Häuber)

Oppau, den 15. Novbr. 1949.

B E R I C H T

(Nr. 139)

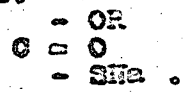
Über die Entfernung von Kohlenoxydsulfid aus Gasen.

Das aus der Saargaszerlegungsanlage (Op 451, Dr. Spoyerer) zur Verfügung stehende Athan enthält in wechselnden Mengen Schwefel. Eine Untersuchung des Schwefelgehaltes an 8 aufeinander folgenden Tagen hatte folgendes Ergebnis :

1.	8,7	mg S/m <sup>3</sup>	corr.
2.	80,9	" "	" "
3.	5,8	" "	" "
4.	75,0	" "	" "
5.	15,6	" "	" "
6.	256,9	" "	" "
7.	48,7	" "	" "
8.	69,7	" "	" "

Im Durchschnitt enthält das Gas demnach 67,4 mg S/m<sup>3</sup>. Der Schwefel liegt fast ausschließlich als COS vor, neben kaum nachweisbaren Spuren von H<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub>S.

COS ist bekanntlich seiner nur noch schwach sauren Eigenschaften wegen wesentlich schwerer aus Gasen zu entfernen als H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Wässrige und feste Alkalien sowie Erdalkalien sind unwirksam. Natriumkalk absorbiert zwar anfangs sehr gut, überzieht sich jedoch bald mit einer Schicht und wird dann unwirksam. Als beste Absorptionsmittel waren bisher Alkalialkoholate bekannt. Es bildet sich dabei alkythioalkoholensaures Alkali, z.B.



Die Alkoholate der niederen Alkohole kommen nicht in Betracht, wegen der hohen Dension der betreffenden Alkohole. Alkoholdämpfe ergeben bei der Athanspaltung Kohlenoxyd, dessen Anwesenheit bei der Polymerisation des Äthylens bekanntlich vermieden werden muß. Höhere Alkohole lösen zu wenig Alkali, und ihre mit Alkalimetall hergestellten höherprozentigen Alkoholate sind zu viskos.

Von Herrn Dr. Häuber und Dr. Winter wurde Anfang 1942 ein Verfahren zur Verwendung der Alkoholate von Halbüthern des Glykols, insbesondere des Äthylglykols, entwickelt. Diese Glykoläther zeichnen sich durch gutes Lösungsvermögen für Ätsalkalien und niedrige Viskosität der erhaltenen Lösungen aus. Es lassen sich aus ihnen durch Vakuumdestillation leicht die wasserfreien Alkoholate herstellen.

Löslichkeit von Ätznatron in verschiedenen Glykoläthern.

Je 150 g Methyl-Äthyl-Propyl-Butylglykol wurden mit 50 g Ätznatron (Retulac) bei Zimmertemperatur 3 Std. auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Vom Ungelösten wurde abgeseiht. Die Laugen enthielten dann :

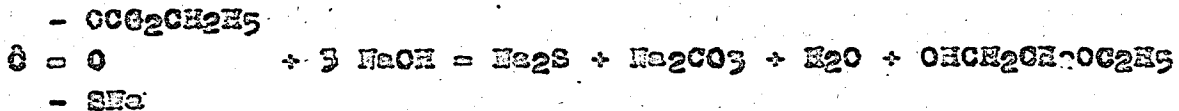
Methylglykollauge	16,96 % NaOH
Äthyl - "	14,60 % "
Propyl- "	12,40 % "
Butyl - "	10,08 % "

Die Methylglykollauge wurde für eine Verwendung im Betrieb nicht in Erwägung gezogen, wegen des niedrigen Siedepunktes des Methylglykols, ebenso nicht die Butylglykollauge, weil das Reaktionsprodukt zwischen CO<sub>2</sub> und Butylglykolnatrium sofort unlöslich ausfällt, und dadurch eine Verstopfung des Wäschers wahrscheinlich wäre.

Im Betrieb wurde von Mai bis Dezember 1942 zunächst eine Lösung von 5 Pfl. Ätznatron in 100 Pfl. Äthylglykol verwendet, später eine etwa 10%ige Lösung. Mit 70 Ltr. der etwa 5-%igen Lösung konnten 6000-6500 m<sup>3</sup> Frischethan entschwefelt werden, das unter 4-5 Atm Druck gefahren wurde, mit der etwa 10%igen fast die doppelte Menge. Dabei mußte das von dem Gasstrom mitgenommene Äthylglykol von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Bei einem täglichen Durchgang von 330-340 m<sup>3</sup> Gas wurden in dem nachgeschalteten Wäscher (Paraffinöl) etwa 250 m<sup>3</sup> Äthylglykol täglich festgestellt.

Die Lauge mußte ausgewechselt werden, sobald 10 cm<sup>3</sup> nur noch etwa 80 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> absorbierten, da dann das CO<sub>2</sub> durchzuschlagen begann. Die Prüfung auf CO<sub>2</sub> erfolgte mit ammoniakalischer Cadmiumacetatlösung (Golbfärbung).

Die Äthylglykollauge blieb, solange noch kein CO<sub>2</sub> damit absorbiert war, auch nach längerem Stehen unverändert. Mit der Absorption von CO<sub>2</sub> sank die Aufnahmefähigkeit anfangs sehr rasch und später wesentlich langsamer ab. Es beruht dies wahrscheinlich auf einer Hydrolyse des entstehenden Thioarbonats nach folgender Gleichung :



Um den Einfluß des Wassergehaltes auf die Absorptionseffektivität und Haltbarkeit der Glykolätherlaugen festzustellen, wurden von Äthyl- und Propylglykol je 3 Lösungen hergestellt, die 0, 4,5 und 9 % Wasser enthielten. In je 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösungen wurden in einem 10 Kugelhohr die gleiche Menge CO<sub>2</sub> eingeleitet (1,017 Ltr.) und dann in Zeitabständen von jeweils 24 Stunden die Totalaufnahmefähigkeit der Laugen für CO<sub>2</sub> mit der in der Artometrie Nr. 102 z) beschriebenen Apparatur festgestellt. Trägt man die Anzahl cm<sup>3</sup> des von 10 cm<sup>3</sup> Lauge absorbierten CO<sub>2</sub> auf einer Ordinate, und das Alter der Lösungen in Stunden auf der Abszisse auf, so ergibt sich das Diagramm von Skizze 1. Man erkennt den starken Einfluß des Wassergehaltes auf die Haltbarkeit und Aufnahmefähigkeit der Laugen. Aber auch die wasserfreien, mit CO<sub>2</sub> behandelten Laugen weisen unterschiedliche Haltbarkeit auf. Die Äthylglykollauge ist viel beständiger als die Propylglykollauge.

z) Artometrie Nr. 102 v. 20.10.42. Dr. Raab-Dr. Hübner: -Bestimmung der Aufnahmefähigkeit einer Glykolätherlauge an CO<sub>2</sub>.

-/-

Ethere Ätheralkohole.

Die Nachteile der Glykoletherlaugen sind außer der raschen Abnahme der Aufnahmefähigkeit die immer noch zu hohe Flüchtigkeit der betreffenden Glykolether, sowie die Ausscheidung der Thioharbenate, wodurch eine Verstopfung der Waschtürme möglich ist. Es wurden deshalb noch andere höher siedende Ätheralkohole auf ihre Eignung untersucht. Dargestellt wurden die  $\Delta$ -Di-methyl-äthyl-propyl-Äther des Glycerins und  $\Delta$ -Dichlorhydrin und den betreffenden Natriumalkoholaten.

$\Delta$ - Dimethylglycerin	Sdp. 165 - 175°
$\Delta$ - Diäthyl - "	" 180 - 185°
$\Delta$ - Dipropyl- "	" 215 - 225°

Parzer wurde der Tetrahydrofurfurylalkohol (Sdp. 174°), der durch Hochdruckhydrierung von Furfurel entsteht, geprüft. Von diesen 4 Ätheralkoholen wurden durch Auflösen von 4,15 g Natrium in 100 g Alkohol die Alkoholate hergestellt. Sämtliche 4 Ätheralkohole waren den Glykoletherlaugen weit überlegen. Die mit COS entstehenden S-Thiokohlen säureester sind weit beständiger und sind löslich im Überschuss des betr. Ätheralkohole. Einer Anwendung in Großen steht vorläufig jedoch der hohe Preis dieser Verbindungen im Wege.

Regenerierung der verbrauchten Laugen.

Die Regenerierung der verbrauchten Laugen geschah durch rasches Abdestillieren im Vakuum und Rektifikation des Destillates. Aus der im Betrieb verbrauchten Äthylglykollauge wurden so 88 % Äthylglykol wiedergewonnen. Die hiermit hergestellte Äthylglykollauge zeigte die gleiche Aufnahmefähigkeit für COS, wie die mit reinem Äthylglykol hergestellte gleichen Alkaligehaltes.

Alkanolamine als Absorptionenmittel für COS.

Das Girdlorverfahren, nach welchem mit wässrigen, 30-50%igen Mono-Di- und Triäthanolaminlösungen H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> aus Gasen entfernt werden, hat in der U.S.A. bereits große Bedeutung erlangt. Das Verfahren geht bei den genannten Säuren sehr glatt, versagt jedoch mit diesen verdünnten Lösungen bei COS. Dagegen führten Versuche mit hochprozentigen wässrigen, sowie mit wasserfreien Alkanolaminen, insbesondere mit Methylalkanolamin, zu vollem Erfolg. Zunächst wurde die Absorptionseffektivität von Mono-Di- und Triäthanolamin für COS festgestellt.

	1 Mol absorbiert:	1 g absorbiert:
Monoäthanolamin	11 590 cm <sup>3</sup> corr.	190 cm <sup>3</sup> corr.
Di - "	5 280 " "	50 " "
Tri- "	1 440 " "	9,6 " "

Das Monoäthanolamin nimmt daher rund viermal so viel COS auf als Di- und rund zwanzigmal so viel als Triäthanolamin.

Ebenso wurden noch andere flüssige, wasserfreie Amine geprüft.

	1 g absorbiert:
Cyclohexylamin	202 cm <sup>3</sup> corr.
Benzylamin	75 " "
Äthylendiamin	136 " "
Butylamin	127 " "
o-Toluidin	0 " "

-/-

Das Cyclohexylamin nimmt daher noch mehr CO<sub>2</sub> auf als Monoäthanolamin, es wurde jedoch seiner größeren Flüchtigkeit wegen nicht in Betracht gezogen. Die Monoalkanolamine nehmen sichtlich genau 1/2 Mol CO<sub>2</sub> auf:

	gef.	ber. 1/2 Mol CO <sub>2</sub>
1 g Monoäthanolamin	190 cm <sup>3</sup> corr.	163 cm <sup>3</sup> corr.
1 g Monobutanolamin	127 " "	125 " "

Ferner wurde das Verhalten von in Trägersubstanzen aufgesaugten Alkanolaminen untersucht. Geprüft wurden A-Kohle, Bimsstein, Kieselgur, die mit 10 % Mono- Di- und Triäthanolamin getränkt waren. Es trat durchwegs eine wesentliche Verschlechterung der Aufnahmefähigkeit ein.

Auch die Anwendung von festen organischen Basen als Absorptionsmittel war erfolglos. Es wurden geprüft: Hexamethylentetramin, Dicyandiamid, Guanidin, Trimatrium-Triäthanolamin (das sich beim Vermischen von Triäthanolamin mit starker Natronlauge in feinen Nadeln abscheidet) ferner Mononatrium-Triäthanolamin.

Im Betrieb wird das Äthangas durch 2 Glockenkolonnen von je 3500 mm Höhe und 150 mm  $\phi$  gefahren. Sie enthalten je 10 Böden und werden mit je 12 ltr. Äthanolamin beschickt. Es werden damit rund 450 m<sup>3</sup> Äthangas täglich entschwefelt. Das Äthanolamin wird zweckmäßig in Sommer in reinem Zustand und im Winter mit 10 % Wasser verdünnt verwendet, um das Einfrieren zu verhindern.

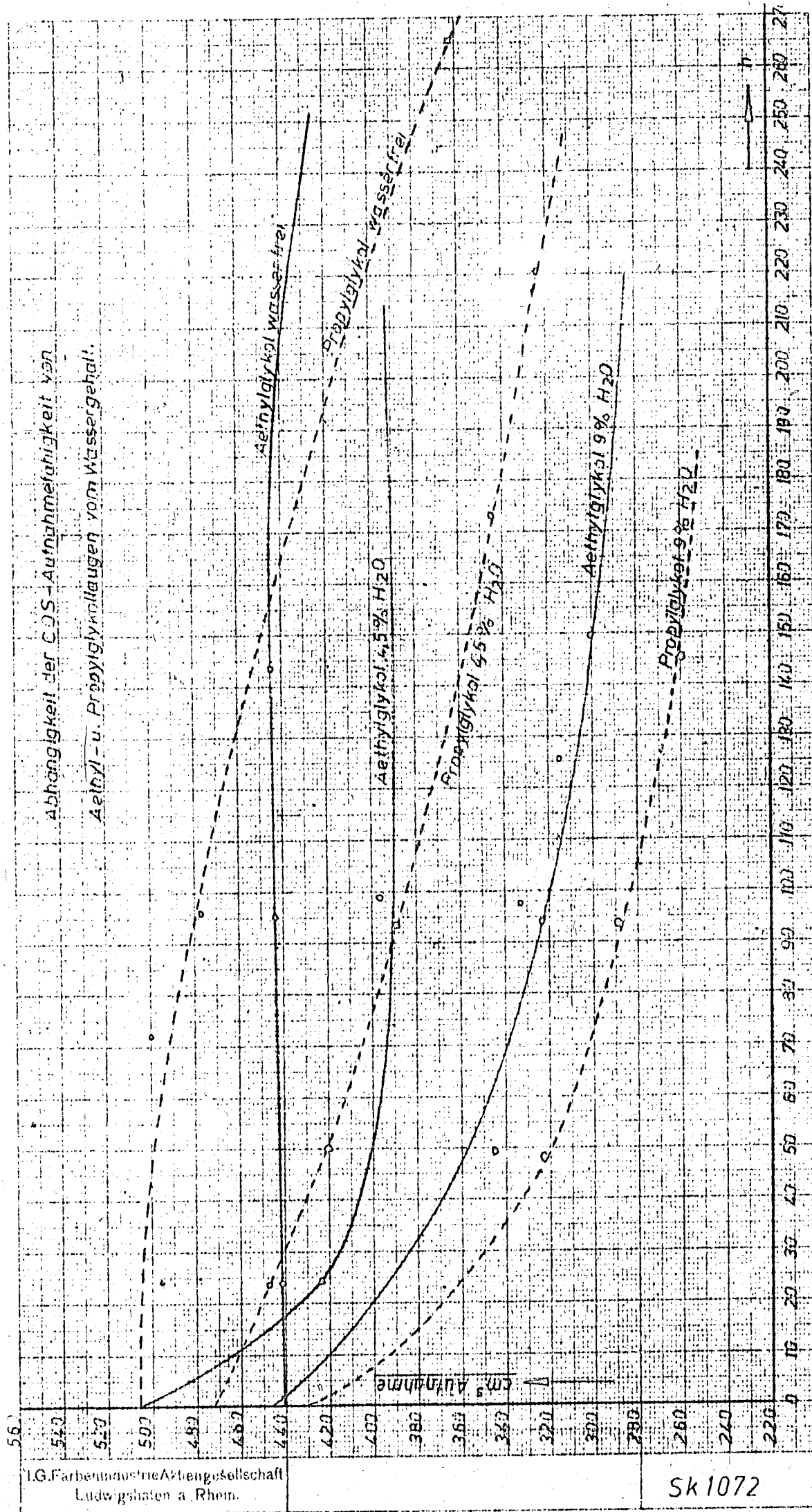
B.P. des reinen Äthanolamins	+ 10,5°
" " " 95%igen "	+ 16
" " " 90%igen "	- 7°

Es wurde dann noch die Verwendung des Monobutanolamins in Erwägung gezogen, da dessen Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 1/3 so hoch ist, als der des Äthanolamins (s. Skizze 2). Auch der niedrige B.P. des Butanolamins ( $\leq - 40^\circ$ ) schien sehr vorteilhaft. Es zeigte sich jedoch bei einem Betriebsversuch, daß Butanolamin nicht so gut absorbierte, als das Äthanolamin. Immerhin wird es möglich sein, durch Verlängerung der Verweilzeit auch das Butanolamin verwenden zu können, sofern sich bei strenger Kälte Schwierigkeiten mit dem Äthanolamin ergeben.

Seit Dezember 1942 arbeitet das Verfahren im Betrieb vollkommen störungsfrei. In einem z.Zt. noch laufenden Dauerversuch wurden bisher in 470 Betriebsstunden mit 24 ltr. Äthanolamin 9 330 m<sup>3</sup> Äthangas restlos entschwefelt, ohne daß ein Nachlassen des Absorptionsvermögens festzustellen wäre, und ohne daß bisher frisches Äthanolamin nachgefüllt wurde. Über die Verwendungsdauer des Äthanolamins im Betrieb, sowie über die Regenerierung des verbrauchten Äthanolamins soll später berichtet werden. -

Anlagen: 2 Skizzen.

Skizze 1

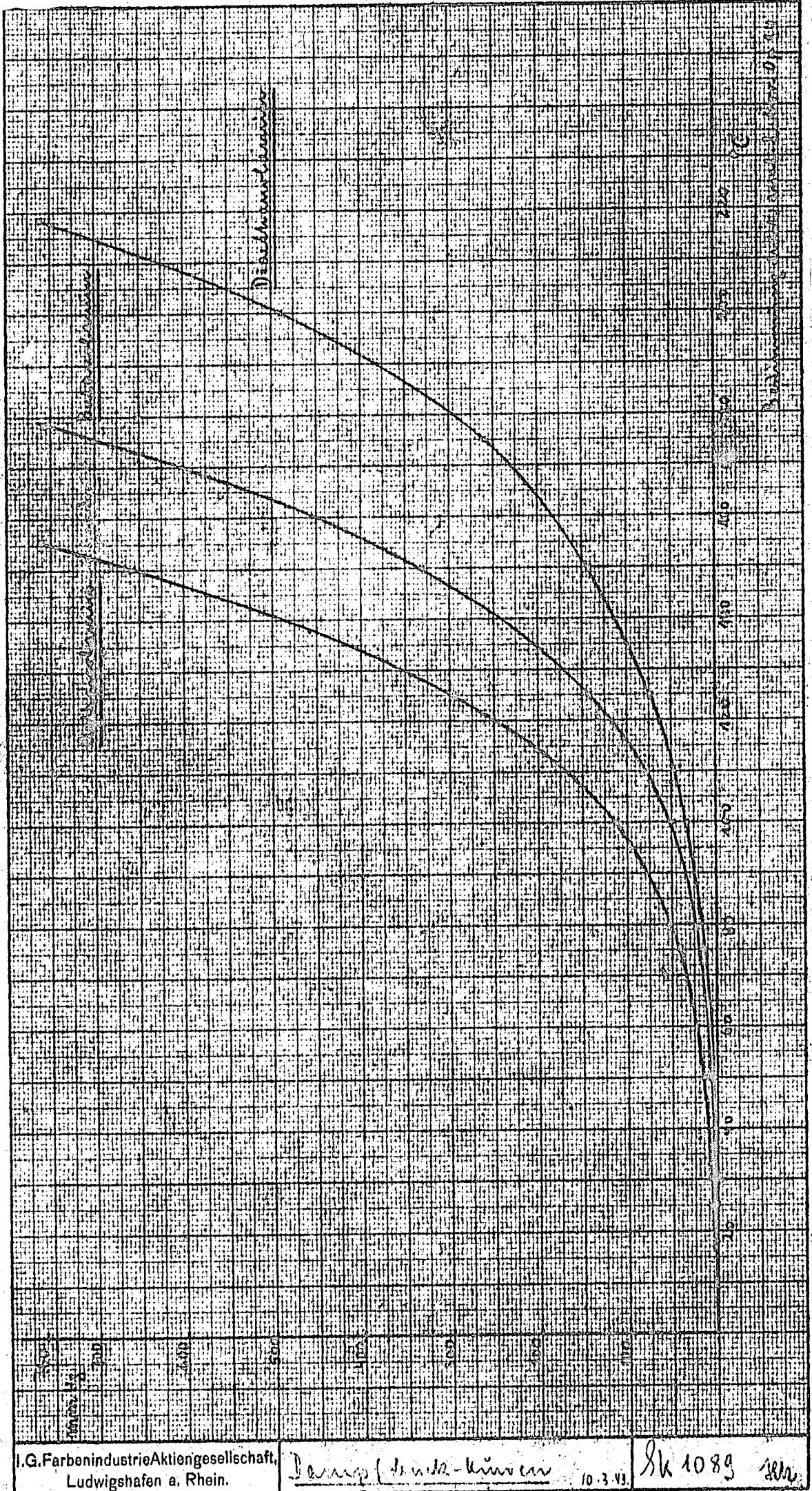


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

D.P. Form. A 4 T (20 x 207 mm)

Sk 1072

Skizze 2



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

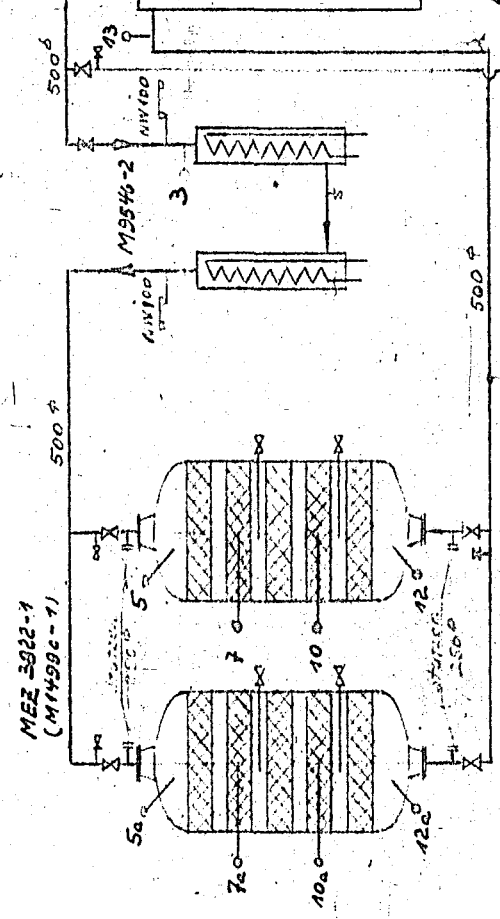
Dampfdruckkurven

10.3.43

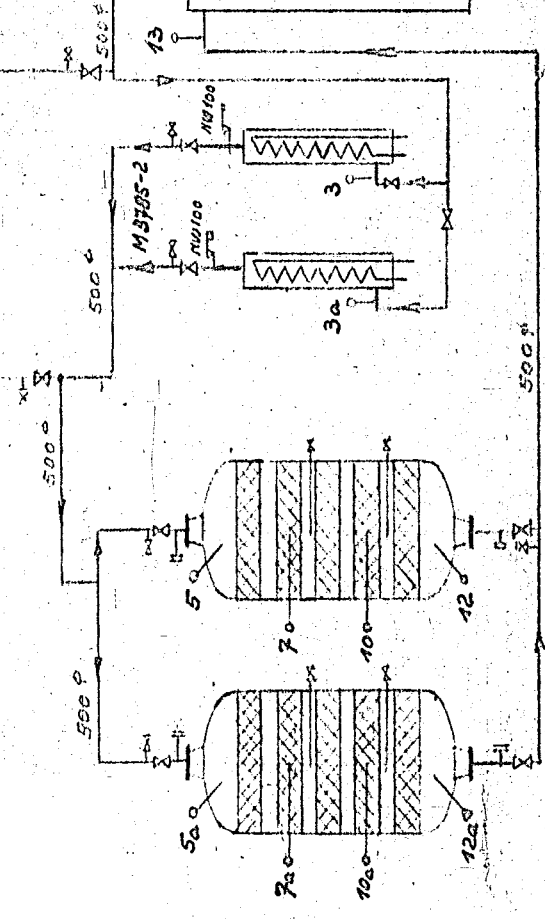
Sk 1089

Zugehörige Zeichnungen	Zeich. Nr.
Dampfschemata	M 4142-B
Dampfleitungen	M 4887-1
Fundamente	M 940 B22
Gasleitungs-Anschlüsse	M 10839-2
Aufstellung	M 3947-1

Anlage Ost (neu)



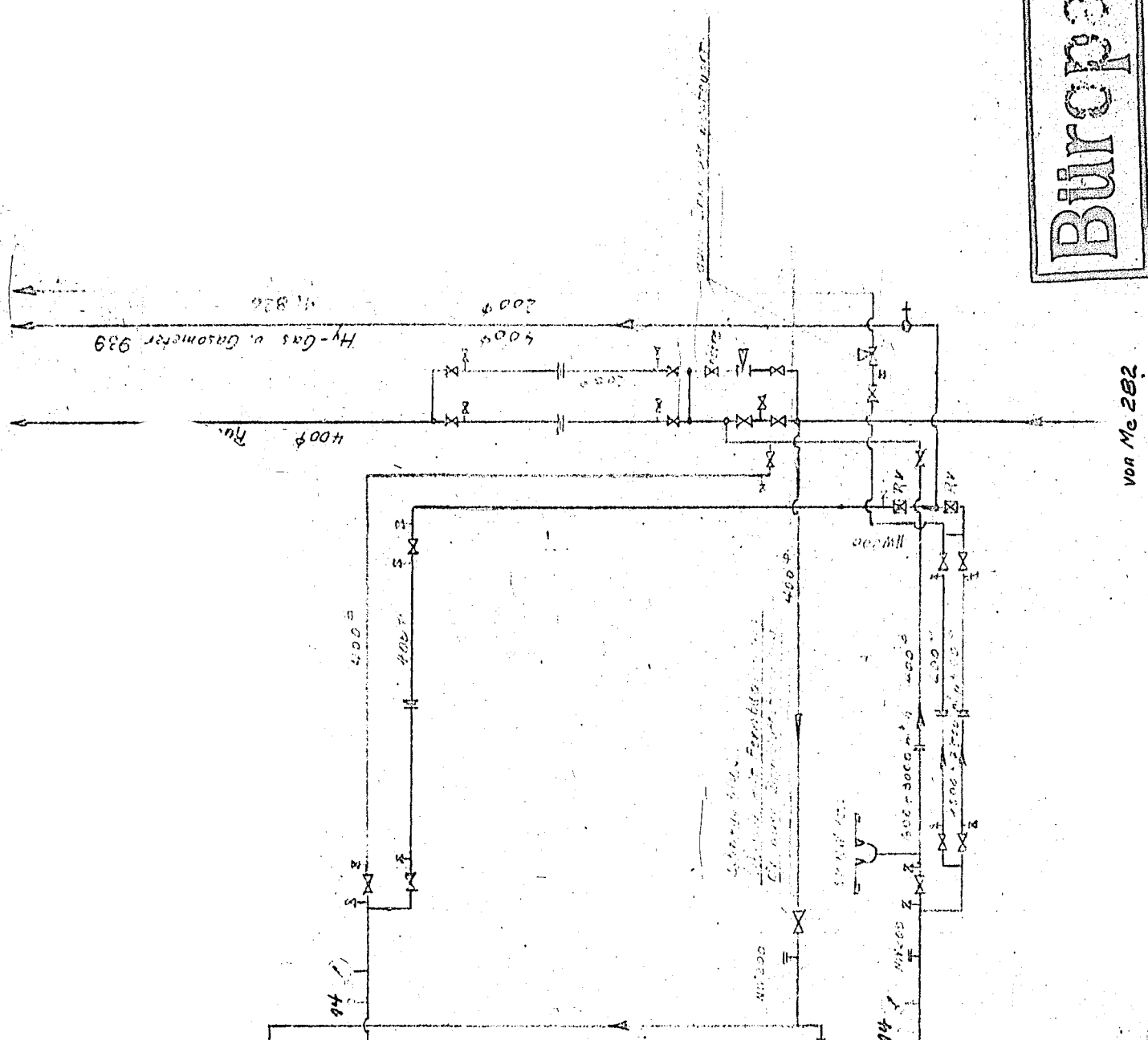
Anlage West



- o Thermometer registrierend
- o Thermometer Insturkation
- o Thermometer (Hühner)
- o Thermograph
- o Manometer
- o Sicherheitsventil

Saiten verbleiben  
 Anlage Ost: hinterminnlich gestrichelt  
 Anlage West: parallel gestrichelt (wie Filled)  
 o Thermometer geändert 14.11.22  
 o Zu-u. Abgang 14.11.22  
 o 27.10.42  
 o Umschaltung 17.11.25, geändert

Bau-Nr. 10324  
 Bau-Nr. 10324



**Büroause**

Teil	Stück	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Mod.- od. Lager-Nr.	Gewicht	Erstellung
							13. Aug. 1943

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.  
 Maschinentechnische Abteilung.

M 7747 C (M) - 4

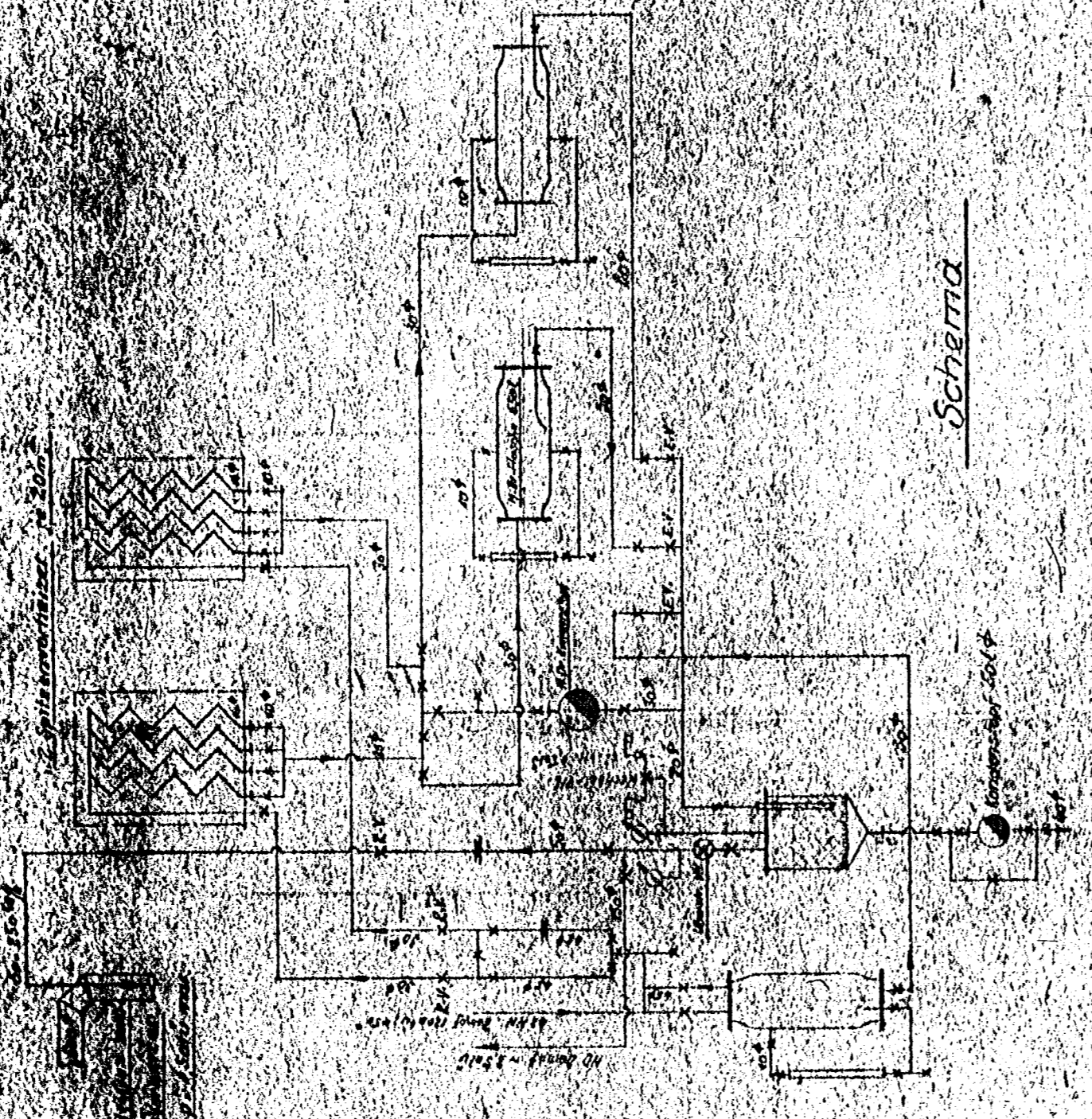
Maßstab:	Betriebsdruck: ... at	Kontf.:	Normsprüff.:	Genehmigt:
Datum:	Konstr.:	Kontf.:	Normsprüff.:	Genehmigt:
Erstellt für:	Probdruck: ... at			
Ersetzt durch:				

Bei Übernahme dieser Zeichnung verbleibt das in der Zeichnung angedeutete Zubehör. Die Zeichnung ist für die Ausführung der Anlage zu verwenden. Die Zeichnung ist für die Ausführung der Anlage zu verwenden.

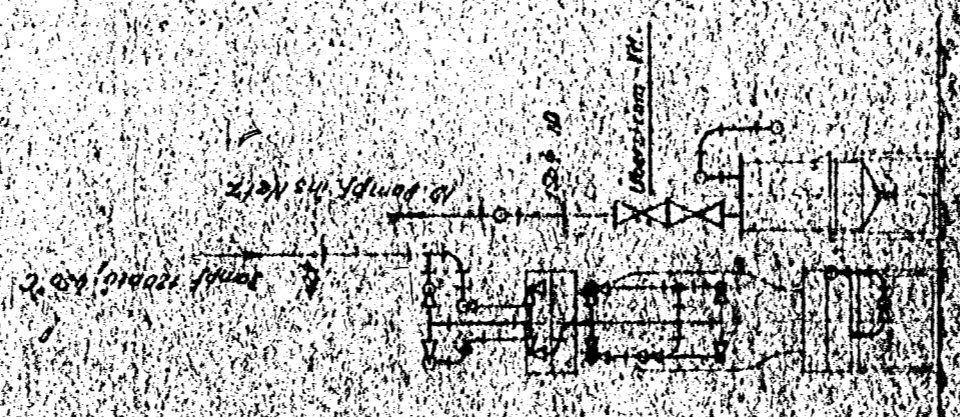
Gas ...



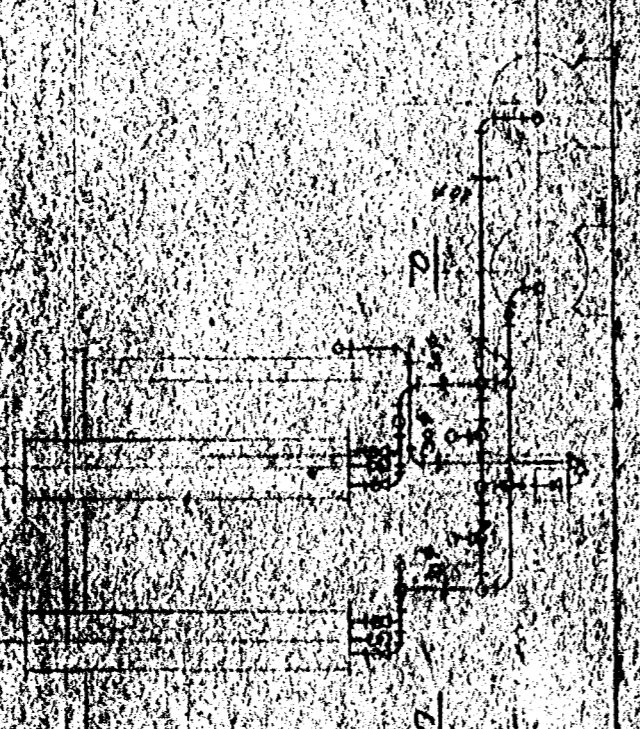
Zug N.



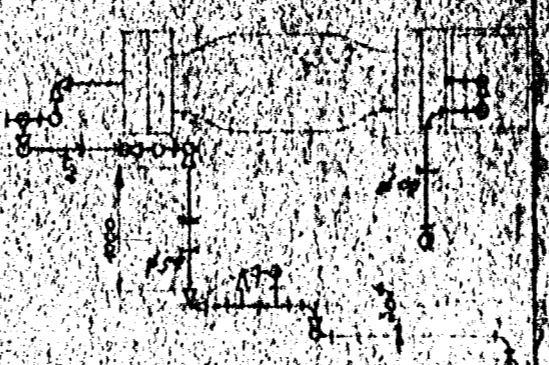
Schema



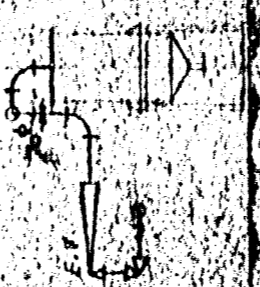
Ansicht A



Schnitt a-b



Schnitt c-d



Schnitt e-f

Schnitt g-h

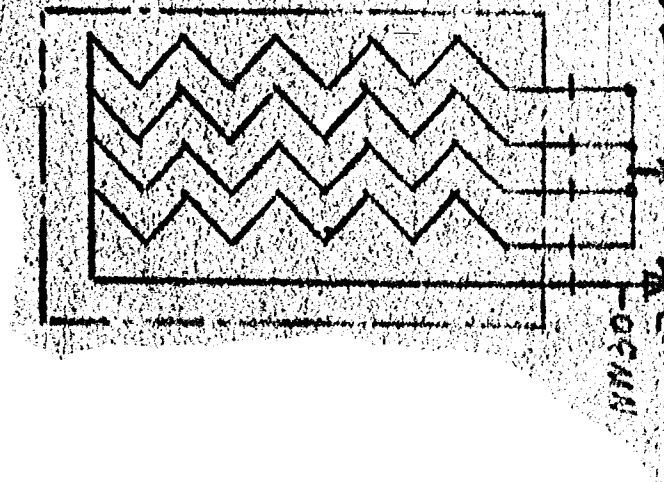
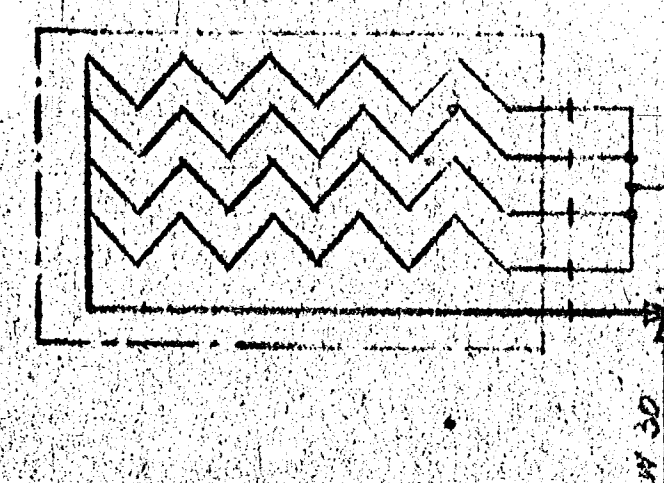
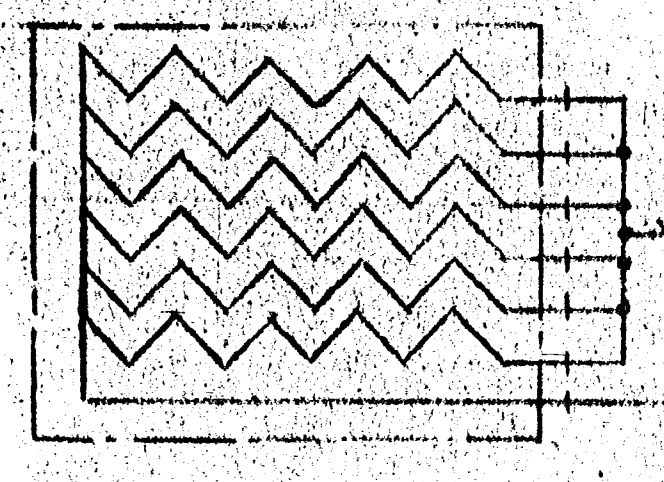
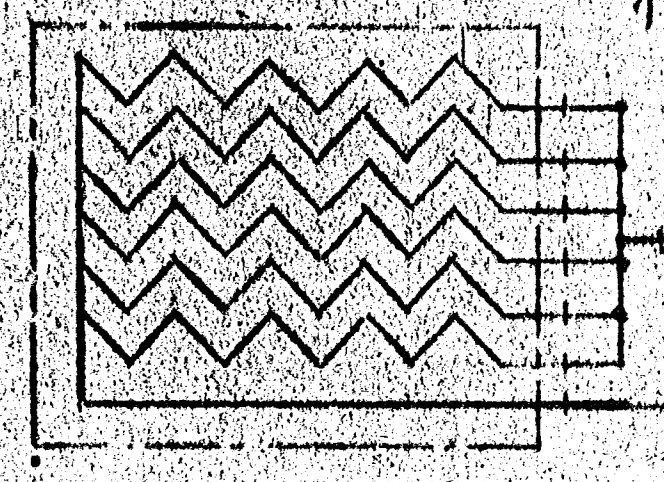


Schnitt i-j

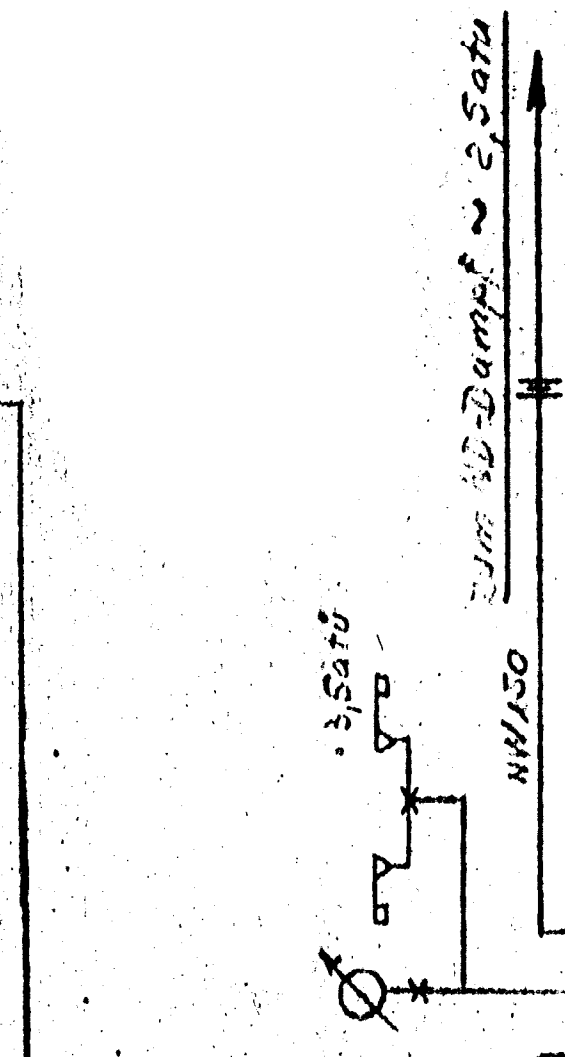
25-R

Anlage Ost (neu)

Anlage West



Sammelleiter NW 30



**Blutpause**

ventil zum Bedienungsstand.

Entspannungsstück mit Düse 2 mm (M 4722-1)

Überhängeventil (Produktventil)

Überhängestück

Sammelleiter

NW 2 20mm 120 bis 150°

30. März 1942

2. a. Stellung der Ventile geändert 28. 3. 42 Dr.

Techn. Büro Ho 887

M 4722-1