

Besprechungsbericht.  
-----

Betr.: Entschwefelungs-Vorfahren der Sachtloben A.-G.  
(Szenbathy-Vorfahren / D.P.-Ann. S.117 702.)

Ort: Mo. 431

Zeit: 21. April 1939.

<u>Anwesend die Herren:</u>	Dr. Uebler,	Sachtloben
	Dr. Augsten,	Lomna
	Dr. Wenzel,	"
	Dr. Rybor,	"
	Dr. Kubbior,	"

Herr Dr. Uebler gab eine ausführliche Darstellung über das in Brackdorf ausgearbeitete Entschwefelungs-Vorfahren. Er schilderte dessen Entwicklung, Arbeitsweise und Anwendungsmöglichkeiten. Er gab dabei einen Überblick über die Vorteile des Vorfahrens und über die Schwierigkeiten, die sich bei seiner Durchführung ergaben. Anschließend wurde über die Fortführung der Versuche, über die Patentslage und die Grundlagen für einen etwaigen Vertrag zwischen I.G. und Sachtloben gesprochen.

1.) Entwicklung des Vorfahrens.

An der Sulfur-Chemie A.-G., die später von Sachtloben aufgenommen wurde, war Herr Dr. v. Szenbathy, Budapest, als Aktienar und Mitarbeiter stark beteiligt. Die gemeinsamen Interessen betrafen zunächst ein Vorfahren zur Herstellung von  $H_2S$  aus Schwefeloxiden (D.P. 528 502). Später wurde das vorliegende Entschwefelungs-Vorfahren entwickelt, für dessen brauchbare technische Ausgestaltung in Brackdorf zwischen der Sulfur-Chemie und den Braunkohlenwerken Brackdorf in Mai 1935 ein Vertrag geschlossen wurde. Bei den Versuchen in Brackdorf stellte sich heraus, daß das Vorfahren in seiner ursprünglichen Form, wie es in der D.P.-Ann. S.117 702 niedergelegt ist, zumindest für Braunkohlen-Schwelgase nicht brauchbar war. Die Versuche haben erst neuerdings nach Aufwendung "großer Summen" zum Erfolg geführt. Herr Dr. v. Szenbathy wird in Juli ds.Js.

als Mitarbeiter aus der Firma Sachtloben ausscheiden. Das gemeinsam entwickelte Entschwefelungs-Vorgehen verbleibt in alleinigen Besitz der Firma Sachtloben.

## 2.) Arbeitsweise des Vorgehens.

Das Vorgehen beruht in Endeffekt auf der Umsetzung von  $2\text{H}_2\text{S} + 1\text{SO}_2$  zu  $3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  in einer Thiosulfatlösung, wobei ein gut filtrierbarer Schwefel erhalten wird.

Das Vorgehens-Schema geht aus der anliegenden Skizze hervor. Bezüglich seiner Einzelheiten sei auf die Aktennotiz der Herren Dr. Angsten/Dr. Eyboz vom 7.2.1959, sowie auf die D.P.-Ann. S.117 702 verwiesen.

Das Schwefeldioxyd kann entweder durch Verbrennung von Schwefel oder einem Drittel des in den Gasen enthaltenen Schwefelwasserstoffs erhalten werden, nachdem man vorher die beiden übrigen Drittel Schwefelwasserstoff ausgewaschen hat. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Verbrennung kommt natürlich nur für Abgase in Frage, vor allem (wie Herr Dr. Uebler betonte) für Clausofen-Abgase (!). Solche Versuche mit Clausofen-Abgasen wurden in Seltskirchen durchgeführt.

Das richtige Verhältnis von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{SO}_2$  muß natürlich auf längere Sicht genau stimmen, da sich sonst der Schwefelgehalt des gewaschenen Gases entsprechend erhöht. Kleine Schwankungen in diesem Verhältnis werden jedoch von der Lösung aufgefangen. Auf Anfrage bemerkte Herr Dr. Uebler hierzu, daß bei geringem Schwefelgehalt des Gases Abweichungen von 100-150 % vom stöchiometrischen  $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ -Verhältnis ohne weiteres aufgefangen werden; bei höherem Schwefelgehalt machen sich u.U. schon Abweichungen von 10% störend bemerkbar. Da die Größe des Waschlauge-Einsatzes, von der sich stets nur ein kleiner Teil in der Apparatur im Kreislauf befindet, für die Pufferwirkung bestimmend ist, kann man diese durch Erhöhung des Laugeeinsatzes vergrößern. Die Konzentration der Waschflüssigkeit, die bei den Versuchen in Bruckdorf etwa 10% betrug, spielt hierbei keine Rolle.

Als Waschflüssigkeit dient eine Lösung von Natriumthiosulfat, die durch

Einleitung von  $\text{SO}_2$  und anschließendes heftiges Rühren unter gleichzeitiger Einleitung von  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  "aktiviert" wird. Die Vorgänge bei dieser Aktivierung, die den Kernpunkt des Verfahrens darstellt, sind, wie Herr Dr. Uobler angibt, sehr umstritten. Während Herr Dr. v. Szebathy glaubt, daß für die Aktivierung der Lauge die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  nicht erforderlich ist, und daß sich aus Thio-sulfat und  $\text{SO}_2$  unter dem Einfluß einer heftigen Rührung eine Anlagerungsver-bindung von Sauerstoff an Thio-sulfat unter Freisetzung von Schwefel bildet, sind die Sachbearbeiter von Sachloben, die festgestellt haben, daß für die Aktivierung die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  erforderlich ist, der Ansicht, daß es sich um Umsetzungen handelt, die über das Tri- und Tetrathionat gehen. Unaufgeklärt bleibt dadurch jedoch die Tatsache, daß sich bei der Aktivierung das Verhält-nis von Schwefel zu Alkali in der Lösung nicht ändert, während der Jodverbrauch bei der Titration zurückgeht und, wie Herr Dr. v. Szebathy festgestellt hat, bis auf Null absinken kann. Eine Erklärung und Formulierung dieses Vorganges war bisher nicht möglich. --- In Bruckdorf wurde bei der Aktivierung so gefah-ren, daß der Jodverbrauch (ausgedrückt in cem  $\frac{\text{N}}{10}$  Jodlösung für 2 cem der Wasch-flüssigkeit) von 20 auf 16 zurückging, wobei der Wert 16 von Herrn Dr. Uobler als "starke Aktivierung" bezeichnet wird (Diese Zahlenangabe steht in Wider-spruch mit denen auf der anliegenden, von Herrn Dr. Uobler überreichten Skizze, auf der Jodsahlen von 12,0 bzw. 13,2 genannt sind.).

Bei der Reinigung von Schwelgas (!) ist als wichtigster Faktor, von dem der Verlauf des ganzen Verfahrens und die Beschaffenheit des erhaltenen Schwefels abhängig ist, die genaue Einhaltung des  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes von 3,8 (Freiheit: 3,5 - 4,0, gemessen mit Lyphan-Papier) erforderlich. Bei Unterschreitung des  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes, die auch bei der Behandlung anderer Gase nicht zulässig ist, geht die Auswaschung herunter und tritt Schädigung der Lauge durch Sulfatbildung ein. Eine Überschreitung des genannten  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes ist nur bei Schwelgasen unzulässig. Man erhält dann nämlich einen schlecht filtrierbaren, klebrigen Schwefel. Die Ur-sache hierfür wird (nach dem auftretenden Geruch usw.) in der Bildung von Mor-

Kaptonen gesucht, die auf in Schwelgas vorhandene ungesättigte organische Verbindungen zurückgeführt wird. Aus diesen Grunde muß auch bei Schwelgasen eine Temperaturgrenze von höchstens 45°C eingehalten werden. Und hiermit ist weiter die Bedingung verknüpft, daß bei der Aktivierung kein H<sub>2</sub>S-Überschuß vorhanden sein darf.

Bei der Behandlung anderer Gase, die die störenden organischen Verbindungen nicht enthalten, kann man mit dem  $p_H$ -Wert bis auf 6 heraufgehen. Hierdurch ist es dann auch möglich bei höherer Temperatur zu fahren. In diesem Falle ist es allerdings erforderlich, einen Schwefelwasserstoff-Überschuß anzuwenden. Man muß dann also den Nachteil in Kauf nehmen, daß der überschüssige Schwefelwasserstoff mit dem gewaschenen Gas verloren geht.

Für manche Fälle bereitet die Temperatureinstellung Schwierigkeiten. Man muß hier unterscheiden zwischen: 1.) (an H<sub>2</sub>S) hochkonzentrierten Gasen, 2.) H<sub>2</sub>S - reichen Gasen und 3.) H<sub>2</sub>S - armen Gasen. Nur bei den H<sub>2</sub>S - reichen Gasen, wie z.B. in Brackdorf, soll die Umsetzungswärme gerade ausreichen, ohne Überschreitung einer Temperatur von 45°C das Reaktionswasser in der Aktivierungsstufe zu verdampfen, das sodann in einem anschließenden Kühler kondensiert wird. Während aber bei hochkonzentrierten Gasen die Unterbringung der Umsetzungswärme Schwierigkeiten bereitet, kann es bei geringem Schwefelgehalt des Gases erforderlich sein, von außen Wärme zuzuführen, um das Reaktionswasser zu verdampfen. Besondere Schwierigkeiten können sich in den Fällen ergeben, wo zur Verdampfung des Umsetzungswassers Temperaturen von über 45° erforderlich sind. Dies ist, wie oben ausgeführt, nur da möglich, wo das zu waschende Gas keine störenden organischen Verunreinigungen enthält, und wo man H<sub>2</sub>S-Verluste in Kauf nehmen kann.

### 3.) Einzelheiten des Verfahrens.

In Beantwortung von Fragen teilte Herr Dr. Uebler noch folgendes mit:

Die Kontrolle des Verfahrens wird durch Bestimmung des  $p_H$ -wertes, des Jodverbrauches und der Dichte der Lösung ausgeübt.

Die Einstellung des richtigen  $p_{\text{H}}$ -Wertes der Waschflüssigkeit erfolgt durch Regelung des Verhältnisses von zugeführtem  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , und diese ihrerseits durch die Menge des erzeugten  $\text{SO}_2$ .

In Brackdorf wurde eine Umsatzung von 90% erzielt.

Ein Ölgehalt des Gases stört nicht.

Die Verweilzeit des Gases im Wäscher beträgt 1,2 Minuten. Daher sind Strüder-Wäscher ungeeignet. Nachdem sich Strüder-Wäscher und Raschigtürme auf Grund von Versuchen als ungeeignet zeigten, wurde in Brackdorf ein eigener Wäscher entwickelt, der einem Strüder-Wäscher ähnlich sieht, jedoch anstelle der rotierenden Scheiben eine Anzahl Schaufeln besitzt. Das horizontale Wäscherrohr ist zu einem Drittel mit Lauge gefüllt. Die Waschung erfolgt im Gleichstrom. Der Energiebedarf des Wäschers ist 1 kWh auf 1 m<sup>3</sup> Wascherraum.

Die Versuche in Brackdorf wurden mit einer Gasmenge von 3 m<sup>3</sup>/h durchgeführt. Die Leistung der Kleinapparatur betrug 600 lit./h bei einem Wäscherinhalt von 12 Liter.

Die Lösung kann nicht, oder allenfalls im Vakuum, eingedampft werden. Die aktivierte Lösung ist labil, darf also nicht längere Zeit ruhig stehen bleiben, da sie sich andernfalls zersetzt. Dagegen ist die Lösung zwischen Waschstufe und Aktivierung vollkommen stabil. Der Thio-sulfatverlust beträgt etwa 3%, berechnet als Soda auf den gewonnenen Schwefel. Davon entfallen etwa 2% auf Laugeverlust bei der Schwefelfiltration und etwa 1% auf  $\text{SO}_2$ -Bildung bei der  $\text{SO}_2$ -Erzeugung. Daß die letztere Verlustquelle nicht größer ist, wurde durch Erfahrungen der LUEGI genau bestätigt. Die Thio-sulfatverluste können in Form von Soda wieder ersetzt werden.

Der abfiltrierte Schwefel enthält etwa 60% Wasser. Das erste Wasch- bzw. Verdrängungswasser wird ins Verfahren zurückgeführt.

Als Baustoff für die Waschapparatur kommt gummiertes oder verbleites Eisen in Frage. Die Lösungsbottiche können aus Holz oder Eisen mit Ausmauerung hergestellt werden.

4.) Kosten.

Die Kosten des Verfahrens konnten bisher nur in geringerer Annäherung geschätzt werden. Herr Dr. Uebler lehnte daher jegliche Angaben ab. Über die Verbräuche sagte er nur, daß für eine Tonne Schwefel an Energie 150 kWh und an Rohstoffen 30 kg Soda aufzuwenden sind.

5.) Weitere Vorünche.

Louisa wünscht, vor evtl. Aufnahme der Großversuche nochmals das Verfahren in der kleinen Apparatur vorgeführt zu sehen. Diese befindet sich nicht mehr in Bruchdorf. Wie Herr Dr. Uebler sagte, reist die Firma Sachtleben mit dieser Apparatur von Ort zu Ort. Die Apparatur läßt sich jedoch schnell aufstellen. Es wurde vereinbart, daß die kleine Apparatur in der ersten oder zweiten Woche im Mai in Bruchdorf 2 oder 3 Tage gefahren werden soll. Danach will sich Louisa entscheiden, ob es an der Durchführung des Großversuches interessiert ist.

6.) Patentlage und Vortragsentschluss.

Auf Anfrage von Louisa bemerkte Herr Dr. Uebler, Sachtleben sei bereit, das Verfahren einschließlich des Patentbesitzes an die I.G. sowohl in einer Teillizenz, nämlich für die Ausübung in Bruchdorf, zu überlassen, oder auch nur ausschließlichen Benutzung vollständig zu verkaufen. Über die Bedingungen könne er sich nicht äußern; dies sei Sache der Konfleute von Sachtleben. Über die von Sachtleben bisher gemachten Aufwendungen für das Verfahren und die sich daraus evtl. ergebenden Forderungen bemerkte Herr Dr. Uebler, daß es sich um erhebliche Summen (von Sachtleben aus gesehen) handle. Hierna wurde von Louisa darauf hingewiesen, daß das Verfahren durch die Sättigung des deutschen Schwefelmarktes stark an Wert verloren habe. Sachtleben dürfte daher nicht ohne weiteres auf Ausgleich seiner unter anderen Voraussetzungen gemachten Aufwendungen rechnen. Weiter wurde von Louisa darauf hingewiesen, daß die Patentbearbeiter der I.G. die D.P.-Anm. S.117 702 für sehr schwach ansehen, und daß die I.G. weiter, wenn eine Einigung mit Sachtleben Schwierigkeiten bereiten sollte, den Patentstreit durch sämtliche Instanzen führen würde. (Auf die Anmeldung S. 117 702 wurde inswi-

schon in der ersten Instanz ein Patent erteilt.)

Da Herr Dr. Uebler erwähnt hatte, daß das Verfahren, so wie es in der Anmeldung S. 117 702 niedergelegt ist, nicht dem neuesten Stande der Erkenntnisse entspricht (vor allem hinsichtlich des einzuhaltenden  $p_H$ -Wertes!) wurde von Leuna gefragt, ob diese neuen Erkenntnisse auch bereits in Patentanmeldungen niedergelegt sind. Dies wurde von Herrn Dr. Uebler bejaht.

Herr Dr. Uebler fragte, ob die I.G. bereit wäre, Sachtlohn eine schriftliche Zusicherung zu geben, von der von ihm gegebenen sehr eingehenden Darstellung des neuesten Standes der Erkenntnisse keinen Gebrauch zu machen? Diese Frage wurde von Leuna bejaht.

§ Herren Dir. Dr. v. Staden

OI. Sabel  
Dr. Augsten  
OI. Göppinger  
Dr. Jeltsch  
Dr. Menschick  
Dr. Grimm  
Dr. Braus  
Dr. Wenzel  
Dr. Kah  
Dr. Eyber  
Dr. Elbel  
DI. Sommer  
Dr. Kubbier  
Pat.-Abt. Lu.  
Patentbüro Me.  
A.W.P. Me.

# Schwefelgasentschwefelung:

Versuchsanlage der Fa. Sachtleben in Bruchdorf

