

TITLE PAGE

21. Die Kohle-Aesche bei der Hydrierung.
Ash received as by-product of
hydrogenation.

Frame Nos. 80 - 88

275

4. Müller

80

Die Kohle - Asche bei der Hydrierung.

Im folgenden soll kurz angedeutet werden, welche Fragen berücksichtigt werden müssen, wenn man den Einfluß der Kohlenasche auf die Hydrierungsreaktion näher ^{suchen} untersuchen will. Weiter soll die unter Druckhydrierungsbedingungen auf Grund thermodynamischer Betrachtungen beständige Form der Aschebestandteile aufgesagt werden.

Wenn man an Hand von Versuchsergebnissen den Einfluß der Aschebestandteile studieren will, muß man wohl sicher unterscheiden zwischen Autoklaven und kontinuierlichen Versuchen. Bei Autoklavenversuchen ist die Asche-Konzentration im Reaktionsraum eine andere, als bei kontinuierlichen Betrieb, wo stets eine Ascheanreicherung vorhanden ist. Ferner kann der Einfluß der Aschebestandteile auf die Hydrierreaktion im kontinuierlichen Betrieb durch Betriebstechnische Verschiedenheiten beim Hydrieren verschiedener Kohle überdeckt sein.

Als hauptsächlichste Aschebestandteile kommen Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Kalium und Alkali in Frage. In welcher Form liegen diese Aschebestandteile unter Druckhydrierungsbedingungen vor? Das ist bei einem

H ₂	Partialdruck von	250	-	600	Atm
H ₂ O	"	"	6	15	"
H ₂ S	"	"	0,5	2,4	"
HCl	"	"	0,02-	0,075	"

und einer Temperatur von ca. 450° C.

Aufgrund der Harnst'schen Näherungsformel lässt sich abschätzen, welche Verbindungen der oben genannten Aschebestandteile unter obigen Bedingungen beständig sind. So errechnen sich z.B. die sich bei 1 Atm. H_2S Partialdruck über Na und Fe Chlorid sich einstellenden HCl Partialdrucke wie folgt:

Metall		
Temp. °C	Na	Fe
400 °C	10^{-7}	11(5)
500 °C	10^{-5}	32

x) bei 0,2 Atm. H_2S .

Weitere Werte siehe Zusammenstellung Dr. Donath v.11.12.31. 48101.

So ergibt sich, dass bei Gegenwart von:

O₂ und S, Kieselsäure und Aluminium als Sauerstoffverbindungen Eisen als Sulfide und die Alkalien als Chloride vorliegen.

Bei Gegenwart von:

O und S, nur das Eisen in Form seines Sulfides vorliegt, während bei Kalium, Aluminium die Sauerstoffverbindungen die beständigeren sind.

Das heißt nun aber nicht, daß unter allen Umständen nur obige Verbindungsform unter Hydrierungsbedingungen vorliegt. Sicherlich wird in manchen Fällen das betr. Element in einer Verbindungsform vorliegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug sein wird um 100 %igen Umsatz zu erreichen.

Ohne Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit, soll nun an Hand eines Beispiels untersucht werden, wieviel von im Reaktionsraum vorhandenen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff von den Aschebestandteilen gebunden werden kann. Als Beispiel ist Gelsenberg-Kohle gewählt. Die Aschebestandteile sind

in Prozenten auf Trocken-Kohle angegeben folgende:

Fe_2O_3	0,86%
Al_2O_3	0,78%
$\text{CaO}+\text{MgO}$	0,1 %
Alkali	0,06%

Außerdem enthält die Kohle ca. 0,15% Cl auf HK.

a) Wenn nun das gesamte mit der Kohlenasche eingehende Eisen in solcher Form vorliegt, daß es mit dem Schwefelwasserstoff reagieren kann, so könnte von dem Eisenrund $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Schwefel gebunden werden.

Betrachtet man nun das Alkali, so errechnet sich, daß in diesem speziellen Falle das gesamt Alkali der Asche (selbst wenn ges. Alkali als Na gesetzt wird) nicht ausreichen würde, um das mit der Kohle eingehende Cl zu binden.

Wie werden nun diese Verhältnisse geändert bei Zugabe verschiedener Kontakte?

1) Zugabe von 1% Eisensulfat auf Kohle.

Dadurch wird die Eisensulfid-Konzentration im Reaktionsraum erhöht. Weiter wäre die Möglichkeit gegeben, daß das Kalzium ein Teil des Sulfat Schwefels bindet. Eine 100% Reduktion des Sulfat Schwefels dürfte nicht immer stattfinden, da im Reaktionswasser SO_4 -Ionen gefunden wurden. Auch findet sich in Hydrierrückständen von Braunkohlen CaSO_4 . Weiter wurde von Dr. Simon festgestellt, daß CaSO_4 nur in Gegenwart von Cl reduziert wird und dann zu CaCl_2 .

2) Zugabe von 1,5% Laxmasse.

Die Laxmasse setzt sich im wesentlichen zusammen aus ca. 54% FeO_3 , 8% Al_2O_3 , 5% Na_2O , 9% TiO_2 und 4,4% Schwefel.

Für unser Beispiel bedeutet die Zugabe von 1,5% Luxmasse (auf Kohle bezogen) Verdoppelung der Eisenmenge. Angenommen das gesamte Eisen reagiert mit Schwefel zu Sulfid, so wären ca. 2/3 des verfügbaren Schwefel an Eisen gebunden.

Weiter bewirkt die Zugabe von Luxmasse wie aus deren Analyse hervorgeht eine Erhöhung der Alkali-Konzentration im Ofen. Es errechnet sich nun, daß diese Alkalimenge zusammen mit dem Alkali der Kohlenasche ausreichend sein würde um das Cl der Kohle zu binden (selbst bei der Annahme, daß das gesamte Alkali aus Kalium besteht). Nach Beobachtungen im 1,5 Ltr. Ofen scheint dies auch zuzutreffen.

- 3) Stellt man dieselben Überlegungen an für den Fall der Zugabe von 1% Eisensulfat + 1,5% Luxmasse + 0,3% Natriumsulfid so errechnet sich eine Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration von ca. 20 - 40% im Reaktionsraum je nach Reduktion des Sulfat Schwefels. Die ^{im} Reaktionsraum anwesende Eisenmenge, als Fe_2O_3 gerechnet, ist um mehr als 100% höher als bei alleiniger Anwesenheit des Eisens aus der Kohlenasche. Durch diese Eisenmenge könnten ca. 75% des vorhandenen Schwefels als FeS gebunden werden.

Da sich für das vorliegende Beispiel bei Zugabe von 1,5% Luxmasse rechnerisch ergibt, daß das vorhandene Alkali ausreichend sein müsste um alles mit der Kohle eingehende Cl zu binden, so müsste dies bei zusätzlicher Zugabe von 0,3% Na_2S erst recht der Fall sein.

Versucht man an Hand von Versuchsunterlagen, die in 1,5 Ltr. Ofen erhalten werden sind, einen Einfluss der Aschebestandteile,

also Fe, Al, Mg und Alkali auf die Hydrierergebnisse festzustellen, so zeigt sich, daß die vorhandenen Ergebnisse bis jetzt so stark streuen, (Vergl. Tabellen I-III) daß es nicht möglich ist eine Gesetzmäßigkeit mit Sicherheit feststellen zu können. Lediglich ergibt sich, daß beim Fahren mit Fe Kontakt bei 600 Atm. höherer Fe Gehalt der Asche (berechnet a.T.K.) bessere Leistung und Vergasung bewirkt. (Tabelle III). Dabei darf nochmals darauf hingewiesen werden, daß bei kontinuierlicher Fahrweise, fahrtechnisch bedingte Verschiedenheiten, beim hydrieren verschiedener Kohlen, einen wahrscheinlich bestehenden Einfluß der Bestandteile der Kohlenasche auf die Hydrierergebnisse, überdecken können.

ges. Cettinger.

In den folgenden Tabellen sind die Asche-Prozente bzw. die Bestandteile der Asche in % auf Trocken-Kohle den mit den entsprechenden Kohlen erhaltenen Hydrierergebnisse gegenüber gestellt:

I. 250 Atm. H₂
Kat. SnO₂ + Cl₂

% C/Reinkohle	81,5	81,38	84,39	83,22	84,74	81,45	81,3
% Asche a.T.K.	2,4	2,93	3,45	3,67	3,82	3,86	6,8
% Asphalt	8	7,1	11	6,8	8	7,1	8,9
% Vergasung	22	20	24	23,5	25	20	19
Leistung	0,215	0,22	0,16	0,20	0,19	0,22	0,18

% C/Reinkohle	83,22	81,5	81,38	81,3	81,45	84,74	84,39
% Fe ₂ O ₃ a.T.K.	0,36	0,44	0,55	0,72	0,75	0,76	0,77
% Asphalt	6,8	8	7,1	8,9	7,1	8	11
% Vergasung	23,5	22	20	19	20	25	24
Neuleistung	0,2	0,215	0,22	0,18	0,22	0,19	0,16

% C/Reinkohle	81,5	84,39	81,38	84,74	81,45	83,22	81,3
Al ₂ O ₃ a.T.K.	0,55	0,91	0,93	1,03	1,15	1,40	2,50
% Asphalt	8	11	7,1	8	7,1	6,8	8,9
% Vergasung	22	24	20	25	20	23,5	19
Neuleistung	0,215	0,16	0,22	0,19	0,22	0,20	0,18

% C/Reinkohle	83,22	81,38	81,45	84,74	84,39	81,5	81,3
% CaO+MgO a.T.K.	0,17	0,20	0,25	0,27	0,33	0,35	0,55
% Asphalt	6,8	7,1	7,1	8	11	8	8,9
% Vergasung	23,5	20	20	25	24	22	19
Neuleistung	0,20	0,22	0,22	0,19	0,16	0,21	0,18

% C/Reinkohle	81,38	81,5	83,22	84,74	84,39	81,45	81,3
% Alkali a.T.K.	0,05	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,19
% Asphalt	7,1	8	6,8	8	11	7,1	8,9
% Vergasung	20	22	23,5	25	24	20	19
Neuleistung	0,22	0,21	0,20	0,19	0,16	0,22	0,18

II. 600 Atm. H₂
 Kat. SnO₂ + O₂

% O Reinkohle	82,0	88,23	87,62	83,12	86,72	81,3	82,56
% Asche a.T.K.	2,4	2,84	4,17	4,83	5,13	6,8	7,45
% Asphalt	8	8	12	3,5	7,5	9	9,7
% Vergasung	20,5	22	22	20,5	17,5	15,5	21,1
Neuleistung	0,28	0,28	0,25	0,31	0,32	0,27	0,22
% O Reinkohle	87,6	88,23	82	86,7	81,3	82,56	83,12
% Fe ₂ O ₃	0,31	0,43	0,44	0,58	0,72	1,0	1,14
% Asphalt	12	8	8	7,5	9	9,7	3,5
% Vergasung	22	22	20,5	17,5	15,5	21,1	20,5
Neuleistung	0,25	0,28	0,28	0,32	0,27	0,22	0,31
% O Reinkohle	82	88,23	83,12	87,6	86,7	82,56	81,3
% Al ₂ O ₃	0,55	0,85	1,22	1,47	1,76	1,95	2,5
% Asphalt	8	8	3,5	12	7,5	9,7	9
% Vergasung	20,5	22	20,5	22	17,5	21,1	15,5
Neuleistung	0,28	0,28	0,31	0,25	0,32	0,22	0,27
% O Reinkohle	83,12	86,7	87,6	82	88,23	81,3	82,56
% CaO+Mg O	0,14	0,20	0,23	0,35	0,37	0,55	1,23
% Asphalt	3,5	7,5	12	8	8	9	9,7
% Vergasung	20,5	17,5	22	20,5	22	15,5	21,1
Neuleistung	0,31	0,32	0,25	0,28	0,28	0,27	0,22
% O Reinkohle	82	88,23	87,6	83,12	86,7	81,3	82,56
% Alkali	0,08	0,08	0,10	0,13	0,16	0,19	0,22
% Asphalt	8	8	12	3,5	7,5	9	9,7
% Vergasung	20,5	22	22	20,5	17,5	15,5	21,1
Neuleistung	0,28	0,28	0,25	0,31	0,32	0,27	0,22

% C/Reinkohle	84,9	83,2	86,76	82,39
% Asche a.T.K.	2,9	4,8	5,1	8,8
% Asphalt	9	8	13	5
% Vergasung	25	21	26,5	18
Leistung	0,22	0,31	0,24	0,27
<hr/>				
% C/Reinkohle	84,9	86,76	82,39	83,2
% Fe ₂ O ₃ a.T.K.	0,44	0,58	1,05	1,14
% Asphalt	9	13	5	8
% Vergasung	25	26,5	18	21
Leistung	0,22	0,24	0,27	0,31
<hr/>				
% C/Reinkohle	84,9	83,2	86,76	82,39
% Al ₂ O ₃ a.T.K.	0,73	1,22	1,76	3,13
% Asphalt	9	8	13	5
% Vergasung	25	21	26,5	18
Leistung	0,22	0,31	0,24	0,27
<hr/>				
% C/Reinkohle	83,2	84,9	86,76	82,39
% CaO+Mg O a.T.K.	0,14	0,16	0,2	0,21
% Asphalt	8	9	13	5
% Vergasung	21	25	26,5	18
Leistung	0,31	0,22	0,24	0,27
<hr/>				
% C/Reinkohle	84,9	82,39	83,2	86,76
% Alkali a.T.K.	0,04	0,025	0,13	0,16
% Asphalt	9	5	8	13
% Vergasung	25	18	21	26,5
Leistung	0,22	0,27	0,31	0,24