

NPA 17

**START**

**REEL NO.**

**C-128**

GENERAL SUBJECT

GROUP I

PROCESSES FOR THE PURIFICATION OF GASES

GROUP II

BIOLOGICAL TESTS OF MISCELLANEOUS CHEMICALS

Reel No.

Source of Documents:

Griesheim Central I.C.  
Library

Folder Nos:

S14/II-B-9  
S28/X-D-1

S28/X-D-4  
S29/V-C-13

Filed by:

FIAT (Industry Branch)

Date:

REF. NO.

INDEX

- I. Processes for the purification of gases.  
Folder No. S14/II-7-9.
1. Das Sulfammon-Verfahren.  
The "Sulfammon" process. 1 - 52
  2. Kombiniertes Alkoxid Verfahren zur Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Destillationsgasen, insbesondere Kokereigasen.  
Combined "Alkoxid" process for the removal of ammonia and hydrogen sulfide gas from distillation gases, particularly coke gas. 53 - 56
  3. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases. 57 - 64
  4. Abscheidung schwacher gasförmiger Säuren aus Gasen.  
Separation of weak gaseous acids from gases. 65 - 69
  5. Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen.  
Separation of hydrogen sulfide from gases. 70 - 76
  6. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases. 77 - 84
  7. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases. 85 - 91
  8. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases. 92 - 99
- II. Biological tests of miscellaneous chemicals.
1. I.G. Farben, Pharmakologisches Laboratorium.  
Folder No. S28/X-D-1. 107 - 409
  2. I.G. Farben, Pharmakologisches Laboratorium.  
Folder No. S28/X-D-4. 470 - 507
  3. I.G. Farben, Chemotherap. Laboratorium.  
Folder No. S29/V-C-13. 508 - 915

TITLE PAGE

I. Processes for the purification of gases.  
Folder No. S14/II-B-9.

TITLE PAGE

1. Das Sulfammon-Verfahren.  
The "Sulfammon" process.

Frame Nos. 1 - 52

I. G. Höchst

An  
I. G. Farbenindustrie Akt.  
z. Hd. von Herrn Dr. Hartmann  
Ludwigshafen a. Rh.

Unsere Zeichen    Ihre Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen    Unsere Zeichen  
Stickst. Abtlg. 11.1.45  
Dr. Sae./Wg.

Betr.: Chemo-Trennverfahren

Als Anlage senden wir Ihnen den uns überlas-  
senen Akt über das Chemo-Trennverfahren mit  
besten Dank zurück.

STICKSTOFF ABTEILUNG

Anlage

K 0001 20000 21 1 44  
0-1-1930

001

I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

An  
Büro Sparte I

**Büro Sparte I  
Eingang:  
24. OKT. 1943**

*Handwritten signature*

Bei Zu-  
gang

Ihre Nachricht vom

Uhrzeit

Uhrzeit

Uhrzeit

Ludwigshafen a. Rh.

Aok/Op. 50  
8315

25. Oktober 1943

Betreff

Sulfamsonverfahren.

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über die Nachreinigung des auf dem Hydrierwerk Scholven nach dem Sulfamsonverfahren erhaltenen Ammoniakwassers.

Anlage

206

002

Herrn Dr. Bähr, Hochdruckversuche

Herrn Dr. Willfroth, Leupawerke

100-200-130





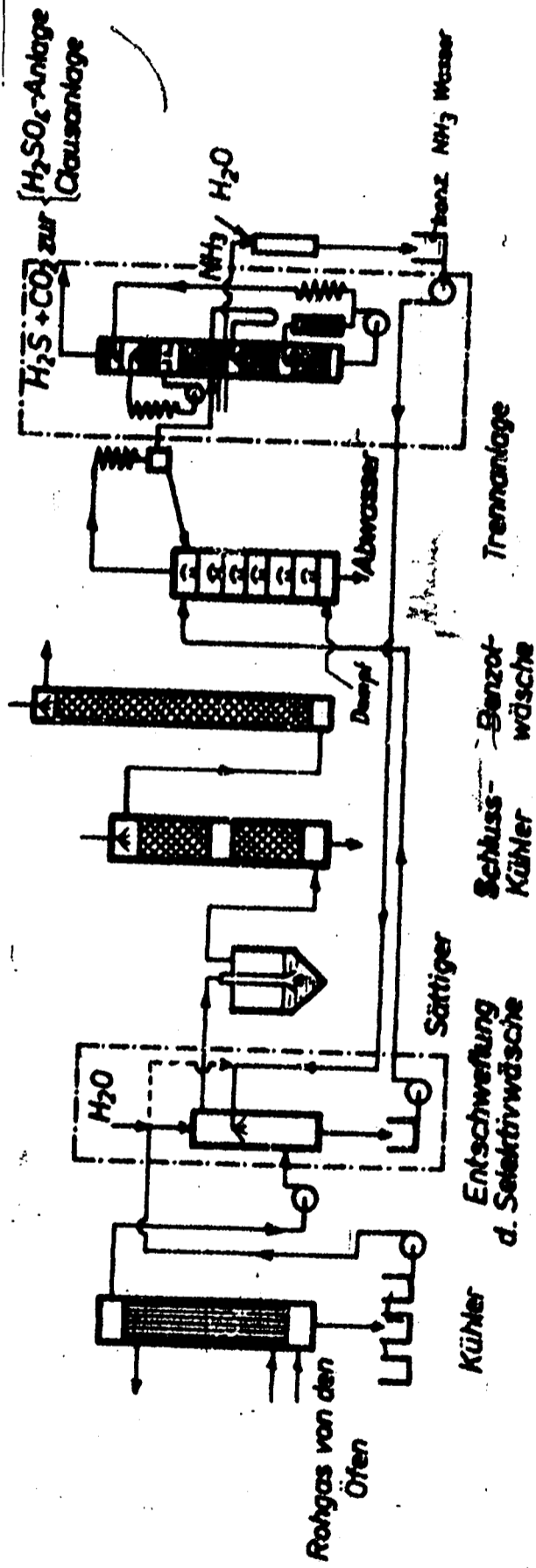


Handwritten text, possibly a list or notes, with a large handwritten 'A' or '1' at the top right.

Second section of handwritten text, appearing as a list or series of entries.

1150

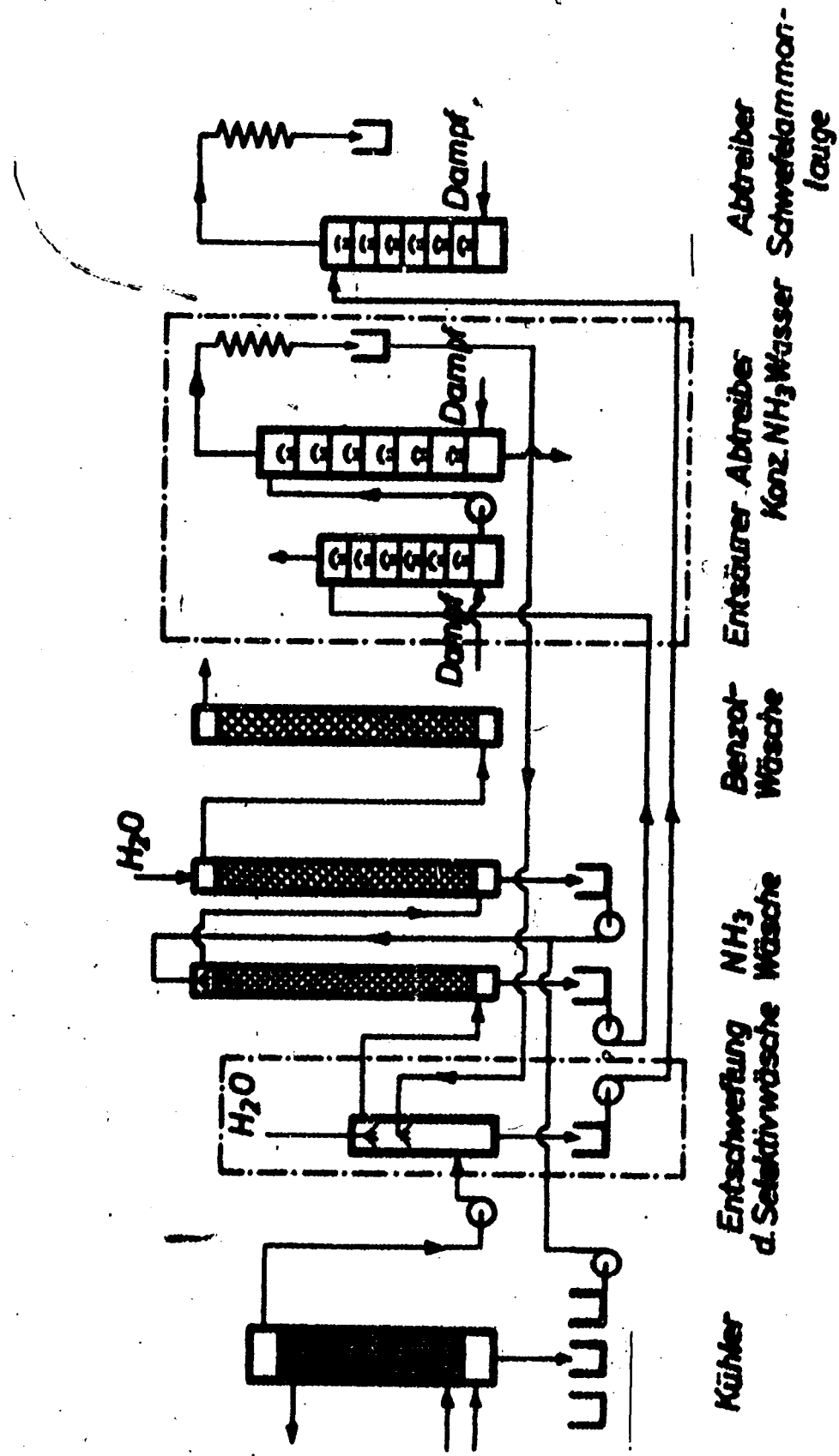
**Kokereigasentschwefelung nach dem Sulfammonverfahren  
beim halbdirekten Verfahren**



000



**Kokereigentschwefelung nach dem Sulfammonverfahren  
beim indirekten Verfahren**



008



110

Ergebnisse der Analysen des Zellsulfolins  
 vor und nach der Reinigung nach dem Ballmann-Verfahren  
 (Vergleich: S. 101)

	Relative Werte 1912-1917		Geringster Wert	
	max.	min.	Lfg. v. 1912-13	Lfg. v. 1914-15
NH <sub>3</sub> -gehalt	206,0	180,0	206,2	205,5
NH <sub>3</sub> -frei	203,6	176,0	203,7	203,3
Cl <sub>2</sub>	167,0	123,0	112,5	0,0
S als H <sub>2</sub> S	32,0	45,0	12,0	0,0
S als SO <sub>2</sub>	7,0	1,0	0,96	0,25
S als SO <sub>3</sub>	—	—	0,0	0,05
Cyan-gehalt	2,2	1,0	1,71	0,20
Cyan-frei	0,5	0,0	0,01	0,00
OPS	0,5	1,0	1,66	0,17
Phosphor	2,0	0,3	1,34	0,10
Pyridin	2,8	1,1	1,17	1,01
atherialischen	6,7	2,3	5,71	2,21

Abschrift

011

FL/Lr.Op/Lis.

Bochum-Dahlhausen, den 19. Juni 1943

Bericht über Untersuchungen an Sulfanol der Sulfammonanlage Schol  
von

In dem eingehenden Bericht des Herrn Dr. Leithe über die mit der Sulfammonanlage auf Scholven durchgeführten Untersuchungen wird darauf hingewiesen, daß bei Verarbeitung von Kokereiwasser der Abtrieb des Ammoniaks nicht auf 18 g/l gehalten werden konnte, sondern im Laufe der Versuchszeit von 22 Tagen stetig bis auf etwa 47 g/l anstieg. Abbildung 6 gibt diesen immer wieder schlechter werdenden Abtrieb sehr anschaulich wieder. Bei der Verarbeitung von Hydrierwasser konnte diese Veränderung nicht bemerkt werden. Die Erhöhung des Ammoniakgehaltes wird auf Bildung von Ammonium ~~chlorid~~ zurückgeführt, das als fixen Ammoniumsalz durch Dampf allein nicht abgetrieben werden kann. Voraussetzung für die Bildung von Rhodanid ist, daß sich ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel oxydiert, der sich dann mit dem vorhandenen Cyanwasserstoff zu Schwefel ansetzt. Beim Hydrierwasser, das keinen Cyanwasserstoff enthält, fällt naturgemäß diese Rhodanbildung weg. Es wurde jedoch gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß die Anlage gegenüber Überlastung empfindlicher wurde, d.h., daß das Ammoniak dann leichter nach oben durchschlug. Dieses Verhalten kann durch die Rhodanbildung nicht erklärt werden, da die Aufnahmefähigkeit der Lauge durch neutrale Salze nicht wesentlich beeinflusst werden dürfte. Die Aufnahmefähigkeit der Lauge kann nur dadurch herabgesetzt werden, daß noch andere basische Stoffe als Ammoniak ~~da durch Xylenol~~ abbinden und nicht mit abgetrieben werden, sodaß immer weniger freies Xylenol vorhanden ist, das Ammoniak festhalten kann.

Die Bestimmung des Ammoniaks im abgetriebenen Xylenol wurde während der Versuche so durchgeführt, daß eine gewisse Menge Sulfanol mit überschüssiger Lauge versetzt und ausgekocht wurde. Dadurch wird naturgemäß nicht nur das freie, sondern auch das gebundene Ammoniak bestimmt, d.h., man erhält durch diese Bestimmung keinen Anhalt über die Wirkungsweise des Abtriebsteils der Trennkolonne, da, wie schon oben erwähnt, der Gehalt an freiem Ammoniak wesentlich für die Aufnahmefähigkeit des Sulfanols für Ammoniak ist. Um einen weiteren Anhaltspunkt für den Ammoniakgehalt des Sulfanols zu erhalten, sollten das freie Ammoniak und die fixen Salze mit Wasser ausgeschüttelt und bestimmt werden.

Bei einer am 8.4.43 gezogenen Probe wurden nach den beiden oben erwähnten Methoden folgende Werte gefunden:

mit Lauge ausgekocht:	34,85 g/l NH <sub>3</sub>
mit Wasser ausgeschüttelt:	18,52 g/l "
davon:	8,70 g/l freies NH <sub>3</sub>
davon:	7,82 g/l geb. NH <sub>3</sub>

Beim Ausschütteln mit Wasser findet man also bedeutend weniger Ammoniak als beim Auskochen mit Lauge, außerdem zeigt es sich, daß der Abtrieb des Sulfanols gut war, da nur 8,70 g/l freies NH<sub>3</sub> noch vorhanden waren. Eine Bildung von fixen Salzen hat bereits stattgefunden. Diese Untersuchung ließ die Vermutung a fkommen,



daß außer Ammoniak auch noch andere Basen an das Sulfanoll gebunden waren, die sich nicht so leicht wie Ammoniak abtreiben lassen, sich also im Laufe des Betriebes mehr und mehr in der Kreislauf anreichern.

Bekanntlich enthält das Ammoniakwasser der Kokereien Teerbasen, Pyridine, die z.T. im Abtreiber mit abgetrieben werden, durch die heißgehenden Sättiger hindurchgehen und aus den Abschwaben gewonnen werden können. Bei der Herstellung von Starkwasser werden sich die pyridinartigen Verbindungen mit kondensieren und müssen sich im Starkwasser wiederfinden.

Beim Versetzen des abgetriebenen Sulfanolls mit Lauge und vorsichtigem Erwärmen war neben Ammoniak deutlich Geruch nach Pyridin wahrzunehmen.

Nach diesen Vorprüfungen <sup>wurden</sup> systematische Untersuchungen auf Ammoniak und Pyridin in Wässern und Sulfanollaugen durchgeführt. Die Trennung von Ammoniak und Pyridin ist nicht ganz exakt durchzuführen, sodaß die ermittelten Werte gewissen Schwankungen unterworfen sind. Die Trennung von Ammoniak und Pyridin wurde wie folgt durchgeführt.

Man destilliert zunächst das mit starker NaOH versetzte Ammoniakwasser wie bei der Bestimmung des Ammoniaks in vorgelegte, genau gemessene, überschüssige Schwefelsäure, setzt zu dem Destillat Methylorange und titriert die überschüssige Säure zurück, bis die Lösung eben gelb geworden ist. Dieses neutralisierte Destillat wird erneut abdestilliert und zwar in neutral reagierendes Wasser. Das bei dieser Destillation erhaltene Destillat enthält alles Pyridin neben etwas NH<sub>3</sub>. Man setzt nunmehr einige Tropfen Phenolphthaleinsäure und titriert mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Entfärbung. Diese verbrauchte Säure zeigt nur das mit übergegangene Ammoniak an, da Pyridin sich gegenüber Phenolphthalein neutral verhält. Man gibt nun Methylorange zu und titriert auf schwache Rotfärbung, um das Pyridin zum bestimmen, 1 ccm verbraucht  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspricht 0,079 g Pyridin.

Um gleichzeitig den Ammoniakgehalt des Wassers festzustellen, versetzt man den erkalteten Rückstand der 2. Destillation mit überschüssiger NaOH und destilliert das NH<sub>3</sub> in vorgelegte  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Der Verbrauch an Säure, vermehrt um den bei der Titration des Destillates mit Phenolphthalein gefundenen Wert ergibt den Säureverbrauch für das im ursprünglichen Wasser vorhandene NH<sub>3</sub>.  
1 ccm  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,017 g NH<sub>3</sub>.

Ungenauigkeiten der Bestimmung liegen darin, daß die Trennung der Pyridine vom Ammoniak, vor allen wohl bei den höheren Teerbasen durch die Destillation nicht ganz exakt ist. Außerdem rechnet man mit dem Mol.Gew. des Pyridins, während das Ammoniakwasser eine ganze Reihe von Pyridinverbindungen enthält.

Bei den nach obiger Methode durchgeführten Untersuchungen (die Bestimmungen wurden stets doppelt durchgeführt) wurden folgende Werte gefunden:

	Pyridin g/l		NH <sub>3</sub> g/l	
Rohwasser angeliefert von Zeche Jacobi	12,6	12,6	170,7	177,9
Starkwasser von der Sulfammonanlage von 20.3.45	7,9	5,5	223,1	221,0

Man sieht, daß das Rohwasser beträchtliche Mengen Pyridin enthält. Ein wesentlicher Teil der Pyridine muß im Abtreiber mit abgetrieben werden, da sich im Starkwasser der Sulfammonanlage ebenfalls Pyridine finden. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, daß ein Teil der Pyridine im Sulfanoll hängen bleibt.

./.

Original Sulfanol vom 10.4.43  
 regeneriertes Sulfanol v. 8.4.43  
 regeneriertes Sulfanol v. 10.4.43  
 angereichertes " v. 10.4.43  
 Sulfanol a.d. Brüdensumpf v. 10.4.43

Pyridin g/l	NH <sub>3</sub> g/l
7,9	4,25
43,6	30,6
47,8	36,6
53,7	60,4
86,6	73,5

Das Original Sulfanol enthält wie die meisten Rohbenzole bereits geringe Mengen Pyridine. Im regenerierten Sulfanol ist der Pyridingehalt beträchtlich anstieg, von 8.-10.4.43 ist eine deutliche Zunahme festzustellen. Das angereicherte Sulfanol enthält einen höheren Anteil an Pyridinen als das regenerierte Sulfanol. Wie die Untersuchung des Wassers schon vermuten ließ, werden die mit dem Abtreiber Schweden ankommenden Pyridine zusammen mit dem Ammoniak von Sulfanol festgehalten und nur zum Teil in der Abtreiberstufe der Trennkolonne zusammen mit dem Ammoniak wieder abgetrieben. Die höchste Konzentration an Pyridinen findet sich in Sulfanol des Brüdensumpfes.

Um eine gute Trennwirkung zu erzielen, ist es üblich, das Sulfanol nur auf 50-60 g NH<sub>3</sub>/l anzureichern. Theoretisch werden hierdurch etwa 450 g Ilyenol abgetrieben. Das außerdem im angereicherten Sulfanol vorhandene Pyridin bindet nochmals etwa 80 g Sulfanol ab. Der Überschuss an ungebundenem Ilyenol vorwärts, wodurch die Trennschärfe herabgesetzt wird. Bei der Verarbeitung pyridinhaltiger Wasser geht dadurch also notwendig sein, die im Sulfanol sich anreichern Pyridine zu entfernen oder ihre Konzentration möglichst niedrig zu halten, damit die Trennschärfe der Anlage im Laufe des Betriebes nicht abgesetzt wird.

Man könnte zunächst daran denken, durch eine Wasserwäsche des gesamten oder nur eines Teils des Sulfanols die Pyridine auszuwaschen. Versuche in dieser Richtung brachten folgende Ergebnisse:

	Pyridine		NH <sub>3</sub>	
	in Wasser g/l	in Sulfanol g/l	in Wasser g/l	in Sulfanol g/l
regener. Sulfanol v. 8.4.43	12,6	42,0	23,5	6,9
regener. Sulfanol v. 10.4.43	12,7	42,6	28,8	9,3
anger. Sulfanol v. 10.4.43	11,7	48,9	83,7	9,3
Sulfanol aus dem Brüdensumpf v. 10.4.43	31,6	71,1	57,9	19,1

Man sieht, daß eine befriedigende Entpyridinung durch eine Wasserwäsche nicht erreicht werden kann, die Hauptmenge der Pyridine bleibt im Sulfanol zurück. Dagegen werden aus dem freien Ammoniak und die Ammonialsalze vom Wasser entfernt. Es würde deshalb zu einer Wäsche mit 15 facher Schwefelsäure überzugehen wobei sich folgende Verhältnisse einstellen:

113

	Pyridin im Waschmittel g/l ber. auf Sulfanol	Pyridin im Sulfanol g/l	im Waschmittel <sup>NR</sup> g/l ber. auf Sulfanol	im Sulfanol <sup>NR</sup> g/l
regener. Sulfanol v. 8.4.43	49,9	14,6	9,7	1,8
regener. Sulfanol v. 10.4.43	49,9	11,7	8,8	1,9
anger. Sulfanol v. 10.4.43	55,6	11,0	26,5	1,7
Sulfanol aus dem Brüden- sumpf v. 10.4.43	88,8	8,1	51,4	1,8
		10,4		2,1
	91,0	9,3	-	1,2
				1,3

Durch das Waschen mit Schwefelsäure tritt sofort eine gute und weitgehende Entpyridinierung des Sulfanols auf.

*Merkmale*

Um bei Verarbeitung von pyridinhaltigen ~~Reinwasser~~ <sup>Reinwasser</sup> die Aufnahmefähigkeit des Sulfanols konstant zu halten, wird es notwendig sein, mittels dünner Schwefelsäure die vom Sulfanol aufgenommenen Pyridine zu entfernen. Gleichzeitig werden die sich bildenden Ammonsalze mit ausgewaschen, so daß stets ein Sulfanol von gleichbleibender Beschaffenheit zur Verfügung steht. Zur Waschung muß entweder das Sulfanol von Zeit zu Zeit oder laufend ein Teilstrom herangezogen werden. Außerdem ist es erforderlich, das im Rücklauf anfallende Sulfanolkondensat, das besonders viel Pyridine enthält, vor seiner Rückgabe in den Kreislauf von Pyridin zu befreien. Die in der verbräunten pyridinhaltigen Schwefelsäure vorhandenen Pyridine können in bekannter Weise mittels Ammoniak gasfrei gemacht werden.

Abtg. K.-Lab.  
gez. Unterschrift

011

Versuche zur weiteren Reinigung des auf dem Hydrierwerk Scholven nach dem Sulfammonverfahren erhaltenen Ammoniakwassers. 015

Versuch anlage  
10.11.43

Nach Ansicht von Leuna (siehe Schr. Dr. Willroth v. 11.5.43 an Büro Sparte 1) bietet die Qualität des nach dem Sulfammonverfahren gereinigten Starkwassers hinsichtlich der Verarbeitung auf schwefelsaures Ammoniak über Gips oder auf Ammonnitrat mittels Salpetersäure keine Vorteile, da der Gehalt des lästigen Schwefelwasserstoffs immer noch zu hoch ist, und auch Phenol, Pyridin, Aetherlösliches sowie Cyan- und Rhodanverbindungen nicht genügend entfernt sind.

Ziel der nachstehenden Versuche war festzustellen, ob eine gänzliche oder ausreichende Entfernung dieser störenden Bestandteile durch weitere Nachreinigung möglich ist.

Die Apparatur ist aus der beiliegenden Skizze zu ersehen. Die Versuche wurden im Laboratoriumsmaßstab ausgeführt. 500 ccm Starkwasser aus der Sulfammonanlage Scholven wurden in der Stunde in einem 2 Liter fassenden Dreihalskolben mit aufgesetzter Kolonne auf 100° erhitzt. Das Starkwasser lief kontinuierlich zu und das entgaste Wasser kontinuierlich ab. In dem auf der Kolonne sitzenden Kugelkühler erfolgte eine Kühlung des Ammoniakgases bis 50°, in dem nachgeschalteten Kühler bis 25°. Sodann trat das Ammoniakgas zwecks Reinigung in verschiedenen Türme und Waschflaschen ein.

1. Versuch.

Das Ammoniakgas passierte der Reihe nach einen Trockenturm mit M-Kohle (Magerkohle durch Flammengase aktiviert, von Dr. Fritz Winkler), eine Energiewaschflasche nach Müller mit Paraffinöl zwecks Abtrennung des Pyridins, eine Energiewaschflasche mit 20%iger Natronlauge zur Absorption des Schwefelwasserstoffs und schließlich einen zweiten M-Kohleturm. In den beiden nachgeschalteten Woulff'schen Flaschen wurde das gereinigte Ammoniakgas in Wasser gelöst. Die Analyse des erhaltenen Ammoniakwassers ist in der beiliegenden Tabelle in der Rubrik 2 zu ersehen. Zum Vergleich ist in der Rubrik 1 die Analyse des nicht-gereinigten Wassers eingetragen.

Man erkennt, daß Cyan- u. Rhodanverbindungen, Phenol und Schwefelwasserstoff praktisch vollkommen entfernt sind, dagegen konnte Pyridin um etwa zur Hälfte beseitigt werden. Auch der aetherlösliche Anteil ist noch zu hoch.

2. Versuch.

Auf die Waschflasche mit Paraffinoel wurde verzichtet. Sonst wurde keine apparative Veränderung getroffen. Aus den Zahlen der Rubrik 3 ist festzustellen, daß der erzielte Reinigungsgrad auch ohne Paraffinoel wie bei Versuch 1 war. Die Hälfte des Pyridins ging in das Ammoniakwasser.

3. Versuch.

Die Reihenfolge und Füllung der Waschflaschen und Türme war wie folgt: 2 Energiewaschflaschen mit 20%iger Natronlauge, 2 Energiewaschflaschen mit Paraffinoel, 2 Türme (500 mm hoch) mit Eisenoxydmasse, 2 Türme mit K-Kohle (Grudekoks durch Wasserdampf aktiviert bei Rotglut). Rubrik 4 zeigt, daß Schwefelwasserstoff, Cyanverbindungen, Rhodanverbindungen, Phenole vollkommen entfernt sind. Der Pyridingehalt ist auf 0,029 g/Liter gesunken, während ursprünglich 2,41 g/Liter vorhanden waren.

4. Versuch.

Die Versuchsanordnung war wie bei Versuch 3, jedoch ohne Eisenoxydtürme. Rubrik 5 zeigt dieselbe Analyse wie Rubrik 4. Man sieht, daß auf die Eisenoxydtürme verzichtet werden kann.

Ein weiterer Versuch um zu entscheiden, ob auch das Paraffinoel zu entbehren wäre, konnte nicht mehr ausgeführt werden, da durch den Fliegerangriff in der Nacht vom 23./24.9.43 der vorhandene Vorrat an Starkwasser aus der Versuchsanlage Scholven vernichtet wurde.

Anlage.

Uppau, den 22.10.43  
Ack/Op. 50

*Uppau*

	1 Starkwasser vor der Reinigung g/l	2 Starkwasser nach der Reinigung mit M-Kohl, n-Paraffinöl g/l	3 Starkwasser nach der Reinigung mit M-Kohl, n-Paraffinöl, P-Male g/l	4 Starkwasser nach der Reinigung mit M-Kohl, n-Paraffinöl, P-Male g/l	5 Starkwasser nach der Reinigung mit M-Kohl, n-Paraffinöl, P-Male g/l
Gesamt-NH <sub>3</sub>	238,00	263,00	120,60	206,5	229,5
CO <sub>2</sub>	0,20	0,25	0,44	0,06	0,04
H <sub>2</sub> S	0,20	0,00	0,00	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Gesamt-GH	0,07	0,00	in 200 cm nicht nachweisb.	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
GH <sub>3</sub>	0,03	< 0,001	< 0,001	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Phenole	1,12	< 0,001	Spuren	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Pyridin	2,41	1,07	0,74	< 0,001	< 0,001
Aetherlöslichen	0,25	0,06	nicht bestimmt	0,029	0,029
				0,006	0,006

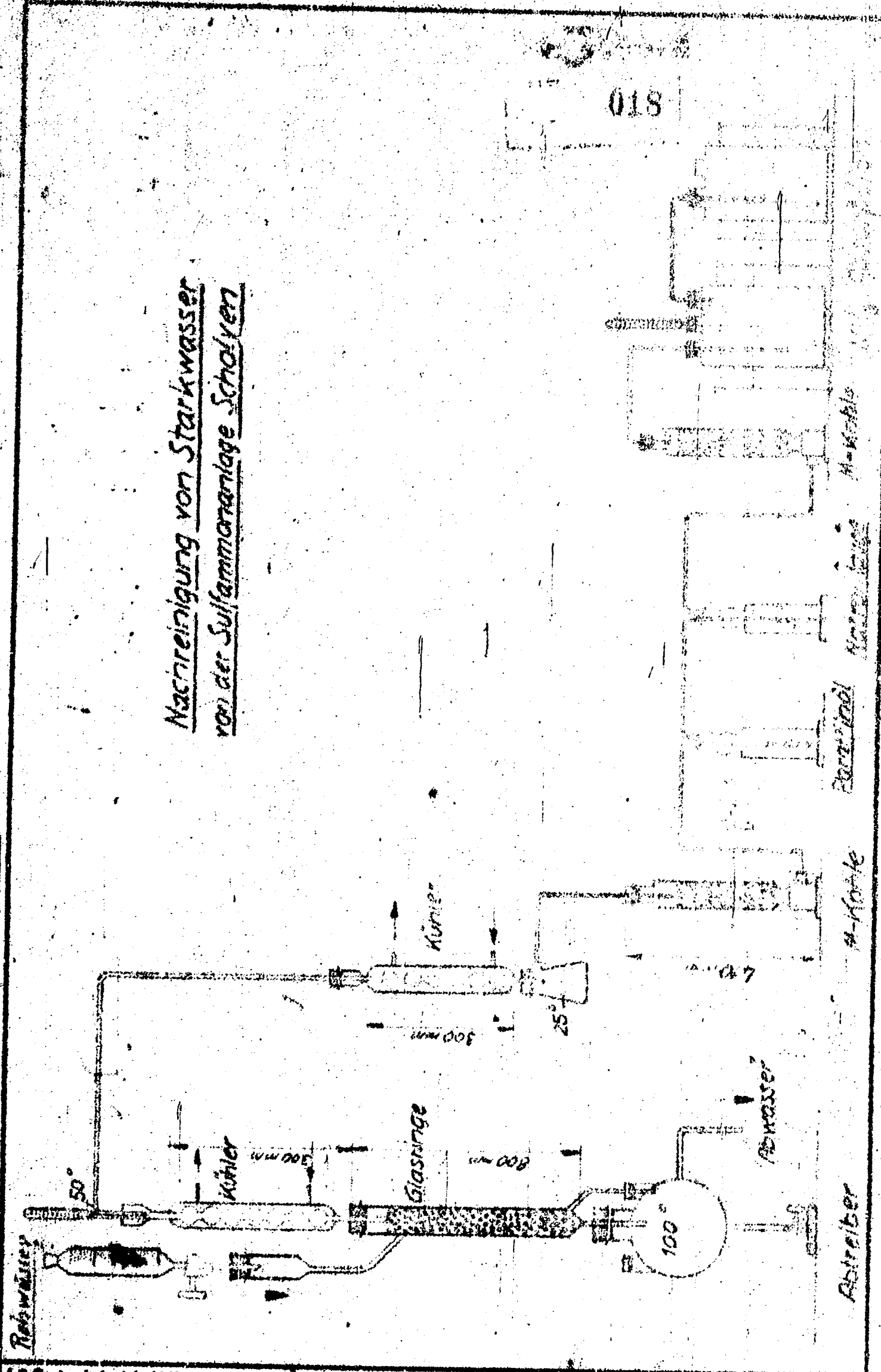
durch Ausschütteln des NH<sub>3</sub>-Wassers mit Aether

*W. W.*

017

018

Nachreinigung von Starkwasser  
von der Sulfammonanlage Schöfelen



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

DM-Farbstoff 4 (270 x 297)

Dr. 21/2.

Industrieamt, den 24. März 1944.

019

Cyano-Druckverfahren, Festanlage Ferdinands-Nordbahn.  
Besichtigung der Cyanverarbeitungsanlage bei  
der Lokerei Bonn der Staatsbahnen in Herlen.  
21./22.3.1944.

Teilnehmer die Herren

- Dir. Dr. Lacker, Ferdinands-Nordbahn, Betriebsdirektor unter, Staatsbahnen,
- Dr. Peters,
- Dr. André,
- Dr. Rath,
- D. I. Mülders,
- Dr. Birk,
- Dr. G. Otto & Co., Bochum, Holland,
- I. G. Ludwigshafen.

Bei der in Bonn befindlichen Cyanverarbeitungsanlage Ferdinands-Nordbahn sollen die Cyanverbindungen bereits aus den Abtreiberdümpfen in Form von Kaliumferrocyanid abgeschieden werden. Da nach Ansicht von Dr. Lacker das Kaliumferrocyanid in dem Rotektorat besser abzusetzen ist als Rhodan ammonium, das ebenfalls bei der Reinigung der Abtreiberdümpfe gewonnen werden könnte. Auf der Lokerei Bonn der Staatsbahnen ist eine Anlage zur Gewinnung von Cyan aus Säurehochsulfen in Betrieb und die Firma Dr. G. Otto & Co. will die dort gemachten Erfahrungen als Konstruktionsunterlagen für die auf der Ferdinands-Nordbahn zu errichtende Anlage benutzen.

Der Zweck der Reise war nun, durch eine Besichtigung festzustellen, ob die dort in Betrieb befindliche Anlage so weit entwickelt ist, daß eine ähnliche Anlage - ohne einen Fehlschlag befürchten zu müssen - in die Cyanverarbeitungsanlage Ferdinands-Nordbahn eingebaut werden kann.

Die Anlage verarbeitet Abschwaben eines Ammoniumsulfatsäure, wobei diese durch einen Turm geleitet werden, der mit Eisenabfällen, wie Drehspänen, gefüllt ist, die mit einer Pottaschelösung im Kreislauf verfahren werden. Das Cyan wird von dem Eisen und der Pottaschelösung abgeschieden unter Bildung von Ferrocyanid, eine Reaktion, die bei der Ausarbeitung des Alkaliverfahrens bereits vor der Polysulfidmethode im Jahre 1934 Anwendung gefunden hat und in unserer Anmeldung D. S. 6172 niedergelegt wurde. Die Pottaschelösung reagiert auch allmählich mit Kaliumferrocyanid an und wird in dem Kristallisor abgezogen und das dabei anfallende Salz wird in einer Zentrifuge abgeschleudert. Die Säureabfälle werden im Verlauf von 8 Tagen durch das Cyan aufgearbeitet, um



turn wird alle 8 Tage nachgefüllt. Die Chlorausbeute beträgt rund 90 %. Als Material dient für den in den Kreislauf der Lauge eingeleiteten Erhitzer Gusseisen, für die Pumpen Ferroillit und für/andere Teile Schmiedeeisen. Diese Materialien haben sich in der Anlage seit dem Jahre 1937 bewährt.

Bei dem Betrieb ist zu beachten, daß bei der Abstellung der Anlage die Leitungen nicht mit Lauge gefüllt sind, weil sonst beim Abschleusen Salz auskristallisiert, wodurch beim Wiederschmelzen Rohrverstopfungen auftreten und Überhitzungen vorkommen.

In Heerlen werden monatlich 3 bis 3,5 to Kaliumferrocyanid gewonnen, das zu 100.- Rm./100 kg guten Absatz findet. Die Produktion ist in Holland größer als die Produktion der Staatminen erreicht. Das Verfahren ist nicht patentiert. Die Firma Dr. C. Otto & Co. will mit den Staatminen eine Vereinbarung treffen, das eine Benutzung des Verfahrens im Rahmen des Chemotrennverfahrens lizenziert wird. Die I.G. ist hierbei unbeteiligt. Sollte das Verfahren für die Zwecke der I.G. einmal benutzt werden, so würde sich die I.G. wegen der Benutzung mit den Staatminen in Verbindung setzen.

Die Anlage macht einen guten Eindruck und läuft ohne Schwierigkeiten. Die Schicht wird einmal etwas Lauge abgesaugt und das Salz auskristallisieren lassen und abgeschleudert.

Die Beteiligten hatten den Eindruck, daß das Verfahren soweit durchgebildet ist, daß es ohne weiteres für den gewerblichen Zweck eingesetzt werden kann.

Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die in Heerlen verarbeiteten Abwadendämpfe frei von Ammoniak und Wasserdampf sind, während bei der Chemo-Trennanlage ein Dämpfegemisch zur Verarbeitung gelangen soll, das erhebliche Mengen  $NH_3$  und Wasserdampf enthält. Da die Firma Otto die Gewährleistung für diesen Teil der Anlage übernommen hat, wäre es zweckmäßig, wenn die Firma Dr. C. Otto & Co. nochmals Einzelversuche machen bei der Chemo-Trennanlage zu erwartenden Dämpfegemischen durchführen läßt.

021

MU.

Das Chemo-Franverfahren.

Abschlussbericht.

von Dr. Kurt Schenk, Göttingen

Zusammenfassung  
der wichtigsten Betriebsergebnisse.

- 1.) Die Trennung eines im normalen Abtreibevorgang gewonnenen  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ -Dampfesgemisches in ein zur Weiterverarbeitung geeignetes  $\text{H}_2\text{S-CO}_2$ -Gas und reines Ammoniakgas ist gelungen.
- 2.) Der Reinheitsgrad beträgt sowohl für das  $\text{H}_2\text{S-CO}_2$ -Gas als auch für das  $\text{NH}_3$ -Gas etwa 99 Vol. %.
- 3.) Die Betriebskosten für den Abtrieb des  $\text{NH}_3$ -Wassers und die Zerlegung des Dampfesgemisches betragen etwa 5 Pfz/kg  $\text{NH}_3$ . *ohne Kapitalkosten*
- 4.) Korrosionen sind innerhalb der Anlage nicht beobachtet worden. Es wurde festgestellt, daß  $\text{M}_2\text{A}$  und V17F für den Betrieb des Dampfkühlers als Baustoff nicht geeignet sind, während Aluminium den Anforderungen genügt.

Abschlußbericht über die Ergebnisse der  
Versuchsanlage auf dem Hydrierwerk "Scholven"-  
Buer.

1.) Allgemeines.

Die innerhalb der Starkwasseranlage des Hydrierwerkes Scholven in Gelsenkirchen-Buer errichtete Chemotrenn-Anlage diente dem Zweck, das von Dr. Bähr, I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen entwickelte Verfahren zur Zerlegung eines im normalen Abtreibevorgang aus Ammoniakwässern gewonnenen  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ -Dampfesgemisches in ein zur Weiterverarbeitung geeignetes  $\text{H}_2\text{S-CO}_2$ -Gasgemisch einerseits und Rein-Ammoniakgas andererseits zu prüfen und die Anwendungsmöglichkeit für den Großbetrieb zu untersuchen. Die Versuchsanlage stellte eine Teilstufe des "Sulfammon-Verfahrens" dar, bei dem der Schwefelwasserstoff mit einer Ammoniaklösung und das Ammoniak mit Frischwasser aus Gasen entfernt wird, um beide Gasbestandteile in einem Verfahrensgange nach dem Chemotrenn-Verfahren in reiner Form zu gewinnen.

Die Montage der Versuchsanlage "Scholven" hatte durch notwendig gewordene Instandsetzungsarbeiten an den von der Kokerei Auguste Victoria in Huls aus einer gleichen Anlage angelieferten Apparaten, durch Beschaffung neuer Einzelteile in Sondermaterial, durch Anschaffung neuer Pumpen usw. eine unerwünschte Verzögerung erlitten, so daß erst im Januar 1942 mit der Durchführung der Versuche begonnen werden konnte. Im ersten Versuchsabschnitt wurde die Abwicklung der Versuche dadurch merklich beeinflusst, daß die Chemotrenn-Anlage einen Abtreiber nachgeschaltet war, der infolge Fehlens einer Reserveeinrichtung neben dem Versuchsbetrieb die laufende Betriebs-Produktion an Ammoniakwasser zu erledigen hatte, so daß sich trotz des größten Entgegenkommens seitens des Hydrierwerkes Betriebsunterbrechungen nicht vermeiden ließen.

Hinsu kam die außerordentliche Beeinflussung der Untersuchungen durch höhere Gewalt (Fliegeralarm, Leutenangel usw.), die Stillstände und Unterbrechungen und als Folge davon häufige Betriebsstörungen verursachten. Aus der Vielzahl der Ergebnisse sind deshalb drei Hauptabschnitte des Versuchsbetriebes gesondert zu behandeln und für die Beurteilung des Verfahrens herausziehen, während alle übrigen ermittelten Zahlen in der Gesamtbewertung Berücksichtigung finden.

Grundsätzlich sind die auf der Anlage Auguste Victoria angewendete Anordnung und Betriebsweise beibehalten worden, nur wurden aus Gründen des Platzbedarfes und auch zum Studium dieser Schaltung Trenn- und Abtreibekolonne übereinander angeordnet, wobei das Sulfannol über einen Syphonverschluß zum Unterteil geführt wurde. Dieser selbsttätige Ablauf des Sulfannols hat sich im Falle "Scholven" nicht bewährt, weil bei der wechselnden Zusammensetzung des Rohwassers ein gleichbleibender Betriebszustand infolge Veränderung der Druckverhältnisse in den beiden Kolonnen nicht erreicht werden konnte, so daß aus diesem Grunde und aus anderen Überlegungen heraus der Ablauf des Sulfannols über eine Pumpe geführt wurde. Unter Berücksichtigung dieser und aller weiteren beobachteten günstigsten Voraussetzungen wurde die nachfolgend geschilderte und in Abb. 1 dargestellte Betriebsweise gefahren.

## 2.) Betriebsweise.

Das im Betriebe anfallende Ammoniakwasser wird in normaler Weise durch Einblasen von direktem Dampf in einen Abtreiber 1) abgetrieben und das dabei entstehende  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ -Dampfegemisch einem Dampfkühler 2) zugeführt, wo es durch direkte Berührung mit über eine Pumpe 3) und Kühlelemente 4) im Kreislauf geführten Ammoniakwasser auf  $50^\circ\text{C}$  herabgekühlt wird. Das dabei infolge der Wasserdampfkondensation anfallende Ammoniakwasser wird über eine Abwägleitung 5) auf den Abtreiber zurückgeführt. Das gekühlte Gas-Dampfegemisch gelangt in die Trennkolonne 6), wo es mit "Sulfannol" behandelt wird, das bei

Einhaltung geeigneter Temperaturen das Ammoniak aus dem Gas-Dämpfegemisch herausnimmt, während  $H_2S$  und  $CO_2$  nicht aufgenommen werden. Zu diesem Zweck wird regenerierte Waschlösung mittels Pumpe 7) über Kühlelemente 8) auf den Kopf der Trennkolonne 6) gegeben, wo sie über einen Verteilerboden (oder mittels anderer Verteilereinrichtungen) gleichmäßig auf den Kolonnenquerschnitt verteilt und mit dem aufsteigenden Gas-Dämpfegemisch über Füllkörpern in innige Berührung gebracht wird. Um eine gute Auswaschung des Ammoniaks und eine weitgehende Beladung des Sulfanols, sowie eine Abführung der Reaktionswärmen zu ermöglichen, wird die Waschlösung aus einem Zwischensumpf abgezogen und über Pumpe 9) und Kühlelemente 10) in mehrfacher Menge ungepumpt, um dann in den mit einem Heizelement versehenen Sumpf der Trennkolonne abzulaufen, wo sie auf einer Temperatur von etwa  $70^\circ C$  gehalten wird.

Über die Ablaufleitung und Pumpe 11) gelangt das mit Ammoniak beladene Sulfanol in die Abtriebkolonne 12), um hier, mittels Pumpe 13) über den Umlaufhitzer 14) in mehrfacher Menge ungepumpt, auf eine Temperatur von  $125^\circ C$  gebracht zu werden. Dabei gibt das Sulfanol das Ammoniak zum größten Teil wieder ab, so daß es für die Wiederaufgabe auf den Oberteil der Trennkolonne 6) über Pumpe 7) und Kühlelemente 8) abgezogen werden kann.

Das  $H_2S-CO_2$ -Gas gelangt über die am Kopf der Trennkolonne 6) angeschlossene Leitung über eine Schwefelsäure-Tauchung 15) an die Betriebsstelle zur Gewinnung von elementarem Schwefel. Das Ammoniak-Gas wird nach Austritt aus der Abtriebkolonne in einem direkten Kühler 16) mit über Pumpe 17) und Kühlelemente 18) im Kreislauf geführten  $NH_3$ -Wasser gekühlt und zur Entfernung etwa noch vorhandener Reste an  $CO_2$  und  $H_2S$ , sowie zur Rückgewinnung etwa mitgerissenen Sulfanols gewaschen. Für die Gewinnung des Gases stehen dann z.B. folgende Wege offen:

- a) Das Ammoniak wird, wie in der Anlage "Scholven" einem Strahlapparat 19) zugeführt, um in Frischwasser gelöst als reines Starkwasser in gewünschter Konzentration gewonnen zu werden.

Zu diesem Zweck wird das Wasser über Pumpe 20) und Kühlelemente 21) unter stetigem Zulauf von Frischwasser im Kreislauf geführt, wobei die Produktion über eine Abzweigleitung 22) abfließt.

b) Das Ammoniak kann über Aetznatron oder Kalk getrocknet und, in einem Kompressor verdichtet, entweder einem Druckkesselwagen zugeführt, oder durch eine direkte Leitung der Verbrauchsstelle zur Weiterverarbeitung übergeben werden. Die Einbaumöglichkeiten des Verfahrens in den Großbetrieb sind in den von Dr. Bähr zusammengestellten Abb. 2 - 4 wiedergegeben.

### 3.) Versuchsergebnisse.

#### a) Verarbeitetes Rohwasser.

In dem ersten Teil der Betriebsuntersuchungen kamen die auf dem Hydrierwerk Scholven aus der Kohle- und Benzolphase anfallenden Ammoniakwässer zur Verarbeitung. Die Zusammensetzung dieses Rohwassers ist in der Zahlentafel 1 enthalten. Entsprechend den vorliegenden Betriebsbedingungen zeigte das Wasser keine gleichbleibende Konzentration der Einzelbestandteile. Die laufend durchgeführten Analysen ergeben folgende Werte

NH <sub>3</sub>	30 - 75	g/l	im Mittel	45	g/l
CO <sub>2</sub>	15 - 35	"	"	25	"
H <sub>2</sub> S	12 - 24	"	"	15	"
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2 - 5	"	"	3,5	"

Um die Möglichkeit einer Anwendung des Chemotrenn-Verfahrens auch für die Verarbeitung von Kokereiwässern untersuchen zu können, wurde zum Abschluß der Versuche Ammoniak-Starkwasser von der Kokerei Jakobi, Oberhausen, verarbeitet und zu diesem Zweck durch Vermittlung der D.A.V.V. in Kesselwagen zum Hydrierwerk gebracht, wo es über einen Lagertank der Chemotrenn-Anlage stetig zugeführt wurde. Dieses Starkwasser hat im Gegensatz zum Hydrierwasser einen wechselnden Gehalt an Cyanwasserstoff und seinen Verbindungen. Die mittlere Zusammensetzung des Wassers wurde aus den Wagenproben der Kokerei, des Versuchsbetriebes und des Hauptlaboratoriums, entsprechend den Aufzeichnungen

in Zahlentafel 2, ermittelt zu

NH <sub>3</sub>	192,3 g/l
CO <sub>2</sub>	145,2 "
H <sub>2</sub> S	35,7 "
HCN	1,3 "
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	3,4 "

Um eine ordnungsmäßige Abrechnung über Anlieferung und Abgabe an Ammoniak aufstellen zu können, sind in Zahlentafel 3 Mengen und Analysen des an das Hydrierwerk weitergegebenen Starkwassers zusammengestellt, während in Zahlentafel 4 der während des Versuchsbetriebes entstandene Verlust an Ammoniak ermittelt und nachgewiesen ist. Dieser Ammoniak-Verlust ist dadurch entstanden, daß in den ersten Versuchstagen infolge ungenauer Eichung der Mengen-Meßscheibe für Rohwasser die Anlage überlastet wurde, so daß Ammoniak in beachtlicher Menge mit dem H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Gas abging. (In den ersten 4 Tagen wurden 11400 kg NH<sub>3</sub> durchgesetzt und 5300 kg an das Hydrierwerk abgegeben, so daß in dieser Zeit ein Verlust von 6100 kg NH<sub>3</sub> entstanden ist. Der nicht nachweisbare, d.h. im Laufe der Untersuchungen entstandene Verlust beträgt somit nur 7059-6100 = 959 kg NH<sub>3</sub>, d.h. auf die insgesamt durchgesetzte Menge bezogen etwa 1,3 %).

b) Dämpfkühler.

Sowohl bei der Verarbeitung des Hydrierwassers als auch beim Kokereiwasser haben sich, unter Berücksichtigung d. in Abschnitt Korrosionsuntersuchungen angegebenen Beobachtungen, keine Schwierigkeiten in der Fahrweise gezeigt. Das zur Kühlung im Umlauf befindliche Wasser reichert sich entsprechend den vorliegenden Betriebsbedingungen mit den Einzelbestandteilen der Dämpfe an, so daß sich etwa folgende mittlere Zusammensetzung für das vom Dämpfkühler auf den Abtreiber zurückgeführte Wasser ergibt.

	<u>Hydrierwasser</u>	<u>Kokereiwasser</u>
NH <sub>3</sub>	180 g/l	218 g/l
CO <sub>2</sub>	65 "	156 "
H <sub>2</sub> S	50 "	35 "



Bei den niedrigen Temperaturen ist darauf zu achten, daß die zur Kühlung der Dämpfe umlaufende Ammoniaklösung nicht zu stark herabgekühlt wird, da in dem vorliegenden System  $\text{NH}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  genau begrenzte Konzentrationsverhältnisse gelten für die Fälle, in denen in Abhängigkeit von der Temperatur Salzausscheidungen eintreten, die die Kühlelemente verstopfen. So trat bei folgender Zusammensetzung und  $25^\circ\text{C}$  Temperatur Kristallbildung ein, während bei  $30^\circ\text{C}$  keine Salze zu beobachten waren.

$\text{NH}_3$	=	270 g/l
$\text{CO}_2$	=	205 g/l
$\text{H}_2\text{S}$	=	118 g/l

Im übrigen können für diese Fälle die von Klempt zusammengestellten Unterlagen, von denen für eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  die Bedingungen in Abb. 5 dargestellt sind, herangezogen werden.

Um innerhalb des Chemotrenn-Verfahrens möglichst keine Kondensatausscheidungen zu erhalten, empfiehlt es sich, im Dampfkühler möglichst eine Austrittstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  einzuhalten und diese Temperatur nicht zu überschreiten. Bei höheren Temperaturen wird unnötig viel Wasser in die Trennanlage geschleppt, das zu Druckschwankungen und Salzausscheidungen führt. Die verbindende Leitung zwischen Dampfkühler und Trennkolonne wird zweckmäßig beheizt, um Salzausscheidungen durch Kondensatbildung auszuschließen.

c) Trenn- und Abtreibekolonne.

Zur Trennung der Abtreibedämpfe findet "Sulfannol", ein Gemisch höher siedender Phenole, Anwendung. Die Analysen des angelieferten Sulfannols sind in der Zahlentafel 6 zusammengestellt, während das Verhalten des Waschmittels im Betrieb aus dem Untersuchungsbefund in Zahlentafel 7 zu entnehmen ist. Im wesentlichen unterscheiden sich Braunkohlen- und Steinkohlen-Produkt in der Farbe. Das Steinkohlen-Sulfannol zeigt eine violette Farbe, im Gegensatz zur braunen Farbe des Braunkohlen-Erzeugnisses. Ein geringerer Unterschied liegt im spezifischen Gewicht und Moleku-

lsgewicht. Wesentlich ist, daß bei Mischung solcher Produkte mit Asphaltausscheidungen zu rechnen ist. (Gleiche Teile Steinkohlen-Produkt mit 0,0% Asphalt mit gleichen Teilen Braunkohlen-Produkt mit 0,13 % Asphalt gemischt, ergab sofort 1,02 % Asphalt = 20 mal mehr als Ausgangs-Produkte. Ber.Kohlenlabor.11.6.42) In gleicher Weise treten Verdickungen durch Ausscheidungen ein bei zu hoher Erhitzung der Lauge, die sich absetzen und den Wärmeübergang an den Heizeinrichtungen beeinträchtigen. (Bei 1/2-stündigem Erhitzen der Betriebslauge auf 160°C war der Anteil an benzimmlöselichen von 11,4 auf 37,6 % gestiegen. Ber.Kohlenlab.11.6.42) Mit einer zunehmenden Höhe der Ammoniakbeladung ist bei niedrigen Temperaturen eine Abnahme der Viskosität zu beobachten;

ohne NH<sub>3</sub> 3,4 °E bei 20°C  
65 g NH<sub>3</sub>/l 2,2 °E " 20°C

Für einen störungsfreien Betrieb der Trennkolonne ist die Einhaltung bestimmter Temperaturen unbedingt erforderlich und zwar ist der Betrieb so zu führen, daß vom Eintritt des Dämpfegemisches in die Trennkolonne (55°C) bis zum Austritt des H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Gases am Kopfe der Kolonne (25-30°C) ein gleichmäßiger Temperaturabfall vorliegt, der mit den Temperaturen des Kreislauf-Sulfanolls und der regenerierten Lauge eingehalten und auch geregelt werden kann. Bei Austrittstemperaturen des H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Gases über 30-40°C ist mit Ammoniakverlusten zu rechnen. Die Temperatur des Sumpfes der Trennkolonne wird so eingestellt, daß die ablaufende Waschlösung eine Temperatur von 70°C hat.

In der Abtriebkolonne wird die Temperatur auf 125°C (130°C) gehalten. Dabei gelingt ein Abtrieb des NH<sub>3</sub> bis etwa 18 g NH<sub>3</sub>/l, so daß im allgemeinen mit einer Belademöglichkeit von 60-18 = rd. 45 g/l zu rechnen ist. Bei der Verarbeitung von Kokereiwasser trat insofern eine Schwierigkeit ein, als der Abtrieb des Ammoniaks nicht auf 18 g/l gehalten werden konnte, sondern im Laufe der Versuchszeit nach Abb.6 stetig bis auf etwa 47 g NH<sub>3</sub>/l anstieg. Hier

liegt Rhodanbildung vor, so daß das  $NH_3$  nicht abgetrieben wird und eine langsame Anreicherung an gebundenen Ammoniak eintritt. Dieser Nachteil ist dadurch zu beheben, daß man einen kleinen Teil der umlaufenden Maschlochung abzweigt und mit Wasser wäscht, wie es in der Versuchszeit am 17. Betriebstage kurze Zeit geschehen ist, wodurch die Aufnahmefähigkeit wieder um mehr als 50% gesteigert wurde. Eine andere Möglichkeit, die auch sonst weiteren Nutzen bringt, liegt in der vorherigen Entfernung des Cyans und seiner Verbindungen (s. später).

d) Brüdenwascher.

Um eine Nachwaschung und Kühlung der Ammoniakdämpfe zu erreichen und außerdem das infolge ungünstiger betrieblicher Voraussetzungen mitgerissene Sulfannol aufzufangen, wird das  $NH_3$ -Gas mit gekühltem  $NH_3$ -Wasser im Brüdenwascher gewaschen. Dabei wird eine geringe Menge  $NH_3$ -Wasser aus der Krzeugung zugeführt, das nun in einem Scheider von dem gleichzeitig abgezogenen Sulfannol getrennt werden muß. Es ist zu berücksichtigen, daß beide Stoffe in ihrem spezifischen Gewicht nicht weit auseinander liegen und die günstigsten Temperaturen berücksichtigt werden müssen, wie nachfolgende Gegenüberstellung ergibt:

Temp.	Sulfannol + $NH_3$ -Wasser	Sulfannol ohne Wasser	Wasser
20	0,976	1,014	0,952
25	0,977	1,009	0,960
30	0,977	1,004	0,960
35	0,976	1,003	0,987
40	0,974	0,999	0,993
45	0,974		
50	0,973		

7,5 % gelöst. Wasser

Der Temperaturkoeffizient beträgt somit 0,0005 - 0,001 je  $1^\circ C$ . Die Lösung wird mit zunehmender Temperatur schwerer, weil bei höheren Temperaturen das ungebundene  $NH_3$  ausgetrieben wird und sich das spez. Gewicht dadurch dem Wert 1 nähert. Für eine gute Trennung Sulfannol vom Wasser ist also maßgebend die Temperatur und die  $NH_3$ -Konzen-

tration. Das Sulfanoll im Scheider unterscheidet sich von dem Betriebsulfanoll nur in seiner Siedeanalyse. Da aber im wesentlichen die niedrig siedenden Anteile enthalten sind, ist für eine restlose Rückführung in den Trennkreislauf zu sorgen.

e) H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Gas

Die Trennung des Dämpfegemisches in der Trennkolonne ist bei Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen möglich, so daß mit einem Reinheitsgrad von etwa 99 Vol.-% H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> zu rechnen ist (s. Zählent. 1+2). Diese Gaszusammensetzung genügt den Anforderungen des Großbetriebes. Falls eine vollständige Entfernung der Restgehalte an NH<sub>3</sub> erforderlich ist, muß eine Schwefelsäure-Tauchung vorgesehen werden, durch die das Gas vor der Weitergabe an die Verarbeitungsstelle geführt wird.

f) NH<sub>3</sub>-Gas

Die Zusammensetzung des gewonnenen Starkwassers ist in den Zahlentafeln 1 und 2 enthalten, und zwar wurden als Mittelwerte gefunden bei der Verarbeitung von

	<small>Nach der Chlorwasserstoff- Hydrierwasser</small>	<small>Kokersiw.</small>	<small>Kokersiw.</small> Starkwasser	<small>Kokersiw.</small> Scholven
NH <sub>3</sub>	185 g/l	220,9 g/l	177 g/l	272 g/l
CO <sub>2</sub>	1,9 "	1,2 "	90 "	165 "
H <sub>2</sub> S	5,4 "	1,8 "	30 "	90 "
HCN		0,1 "		

Diese Werte lassen sich wesentlich verbessern, wenn die Apparatur unter Verwendung der gewonnenen Erkenntnisse weiter verbessert wird. Hierzu gehört vor allem die Ausbildung des Brüdenwaschers, der zweckmäßig Tauchstufen erhält, die gegebenenfalls mit NaOH-Lösung beschickt werden, um das NH<sub>3</sub>-Gas zu trocknen und nachzureinigen. Außerdem ist zu empfehlen, den Strahlapparat gegen einen normalen Waschapparat auszutauschen, um eine gleichmäßige Abnahme des NH<sub>3</sub>-Gases aus der Abtriebkolonne zu gewährleisten. Der Unterschied des gewonnenen Starkwassers gegenüber dem auf

dem Hydrierwerk in der normalen Starkwasseranlage anfallenden  $NH_3$ -Wasser ist in der obigen Gegenüberstellung dargelegt. Die an Leuna abgegangenen Kesselwagen ergeben folgende Analysen:

*Analysen  
mit Leuna*

$NH_3$	gesamt	g/l	206,5	227,0
$NH_3$	frei	"	203,3	226,0
$CO_2$		"	0,0	0,0
S	als $H_2S$	"	0,51	1,24
S	" $S_2O_3$	"	0,25	0,20
S	" $SO_3$	"	0,03	-
Cyan	gesamt	"	0,80	0,06
Cyan	frei	"	0,00	0,02
CNS.		"	0,17	0,34
Phenole		"	0,40	0,29
Pyridin		"	1,21	1,03
Atherlösliches		"	2,14	2,18

Die im Starkwasser von Leuna gefundenen Anteile an Phenol liegen im Gegensatz zu den in Zahlentafel 8 aufgezeichneten Werten sehr niedrig. Legt man diese Zahlen als Durchschnittswert mit 0,35 g Phenol/l zugrunde, so entspricht das bei 217 g  $NH_3$ /l einem Phenolabgang auf dem Kreislauf der Trennanlage von 0,0016 kg Phenol je kg Ammoniak. Diese Feststellungen bedürfen noch weiterer Beobachtungen, da gerade bei diesen Bestimmungen sehr starke Unterschiede auftraten.

g) Korrosionsversuche.

An einzelnen Stellen innerhalb der Anlage waren Korrosionsproben eingebaut worden, um das Verhalten der verschiedensten Materialien im Dauerbetrieb zu beobachten. Die Ergebnisse sind in der Zahlentafel 9 für Hydrierwasser und Zahlentafel 10 für Kokereiwasser zusammengestellt. Im allgemeinen sind, auch nach einem Untersuchungsbericht der I.G.-Ludwigshafen vom 23.3.43, keine Korrosionen festgestellt worden. Die an den einzelnen Stellen vorgesehenen Baustoffe haben sich bewährt. Jedoch traten bei der Verarbeitung von Kokereiwasser starke Angriffe an den Materialproben im Kreislauf des Dampfkühlers ein, und zwar sind sowohl Gußeisen, als auch  $V_2A$  und  $V_{17}F$  als nicht korrosionsfest befunden worden, während Aluminium den Anforderungen genügt. Dieser Einfluß ist auf die

Anwesenheit von Cyan zurückzuführen, sodaß die Überlegung berechtigt ist, ob nicht ein Weg gefunden werden kann, das Cyan nicht erst aus dem  $H_2S-OO_2$ -Gas mittels einer Kaltwasserwäsche zu entfernen, sondern schon aus den Abtreibedämpfen möglichst nutzbringend auszuwaschen. Diese Frage wird in einem besonderen Bericht behandelt. Es sei bereits darauf hingewiesen, daß durch eine Waschung der Dämpfe hinter dem Dämpfekühler mit einer Schwefellösung das Cyan als Rhodanid abgebanden werden kann. Eine andere Möglichkeit ist gegeben durch die Einschaltung des Staatslinien-Otto-Verfahrens, wobei die Abtreibedämpfe über Eisensphänen mit Soda oder Pottaschelösung gewaschen werden, um das Cyan als Natrium- oder Kaliumferrocyanid zu gewinnen und so ein verkaufsfähiges Erzeugnis zu erhalten.

h) Verbrauchszahlen und Betriebskosten.

Die Versuchsanlage war an allen infrage kommenden Betriebspunkten mit Meßeinrichtungen ausgerüstet, sodaß eine einwandfreie Ermittlung der günstigsten Betriebsbedingungen als auch der tatsächlichen Verbrauchszahlen möglich war. Die festgestellten Betriebsdaten sind in der Zahlentafel 12 eingetragen und für die Bestimmung der voraussichtlichen Betriebskosten je kg  $NH_3$  verwertet. Daraus ergibt sich, ohne Berücksichtigung der Amortisation und Instandsetzungsarbeiten, ein Verarbeitungspreis von etwa 5 Pfg/kg  $NH_3$ .

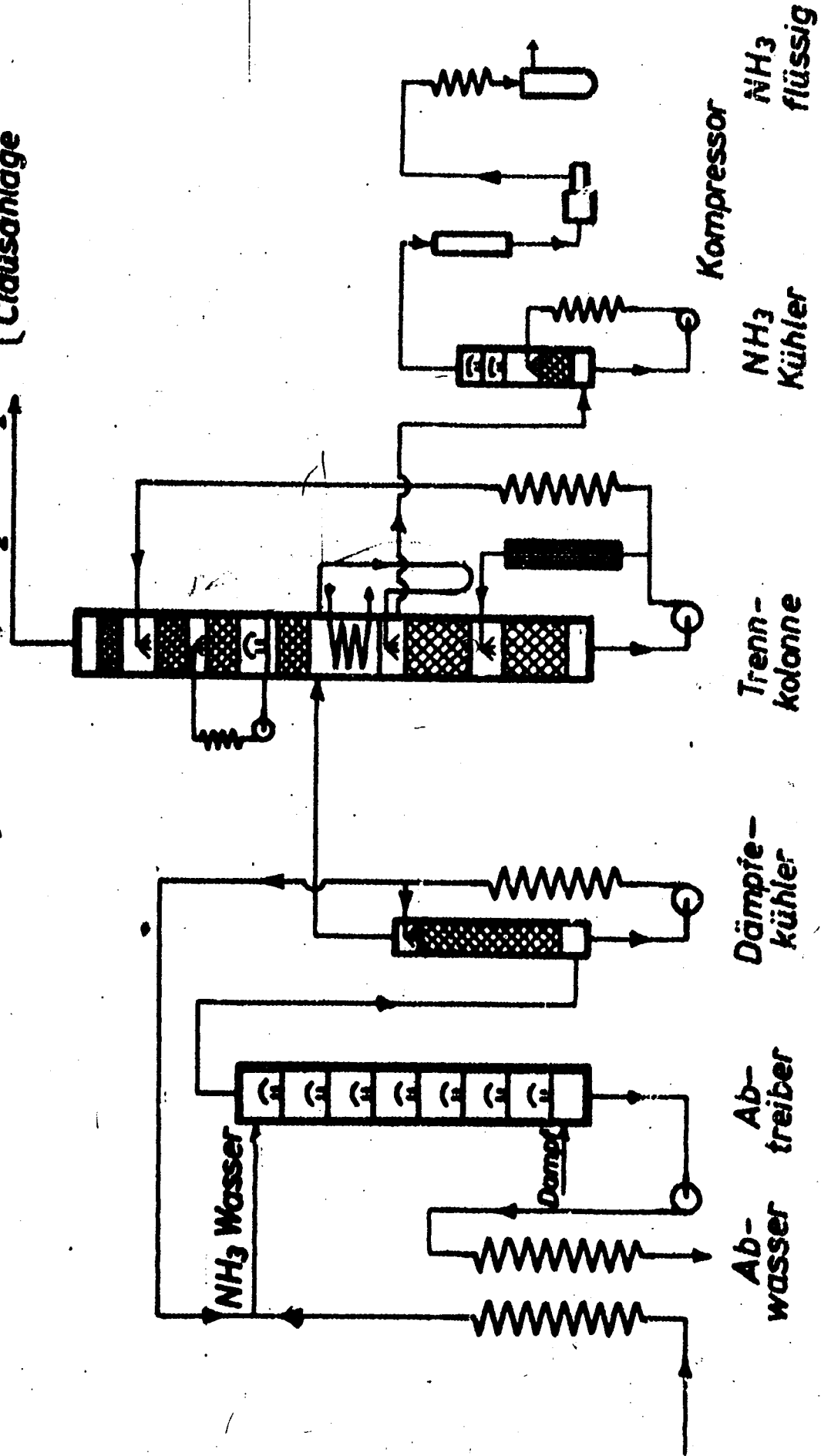
*Klein*

**Trennkolonne für NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S bzw. CO<sub>2</sub> Gewinnung  
aus Kokerei- und Hydrierwasser**

(Chemotrenn-Verfahren)

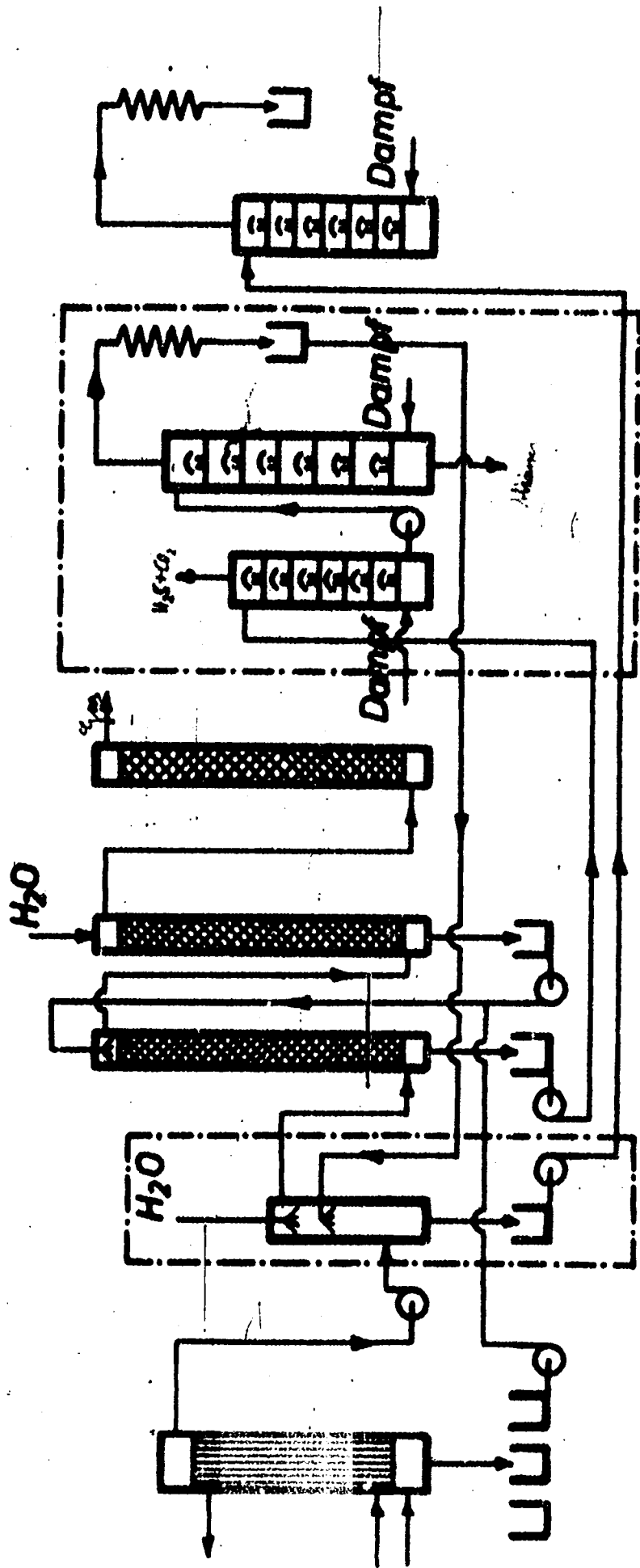
Abb. 2.

H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> zur  
{ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anlage  
Clausanlage



**Kokereigasentschwefelung nach dem Sulfitammonverfahren  
beim indirekten Verfahren**

Abb. 3.

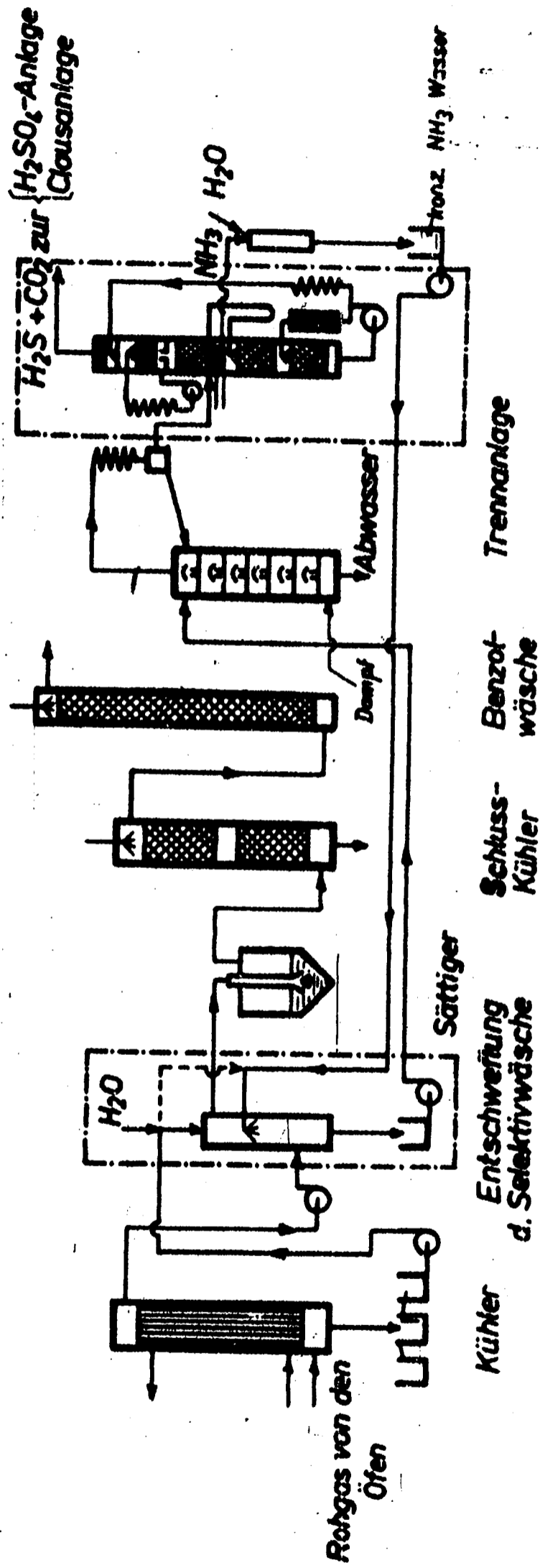


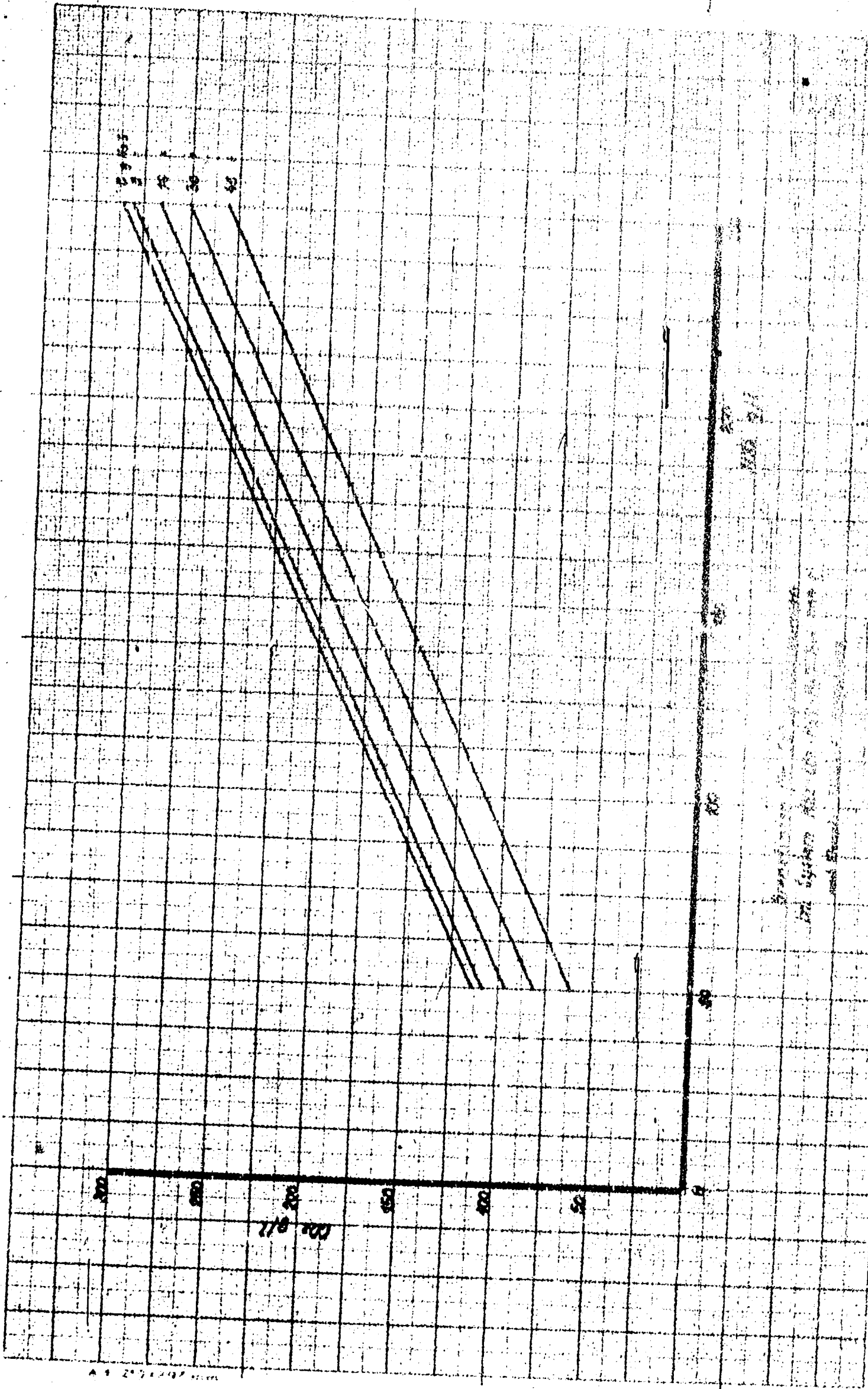
- Kühler
- Entschwefelung d. Selektivwäsche
- NH<sub>3</sub> Wäsche
- Benzol-Wäsche
- Benzol-Abtreiber
- Entsäuerer
- Konz. NH<sub>3</sub> Wasser
- Abtreiber Schwefelammon-lauge



**Kokereigenschwefelung nach dem Sulfammonverfahren  
beim halbdirekten Verfahren**

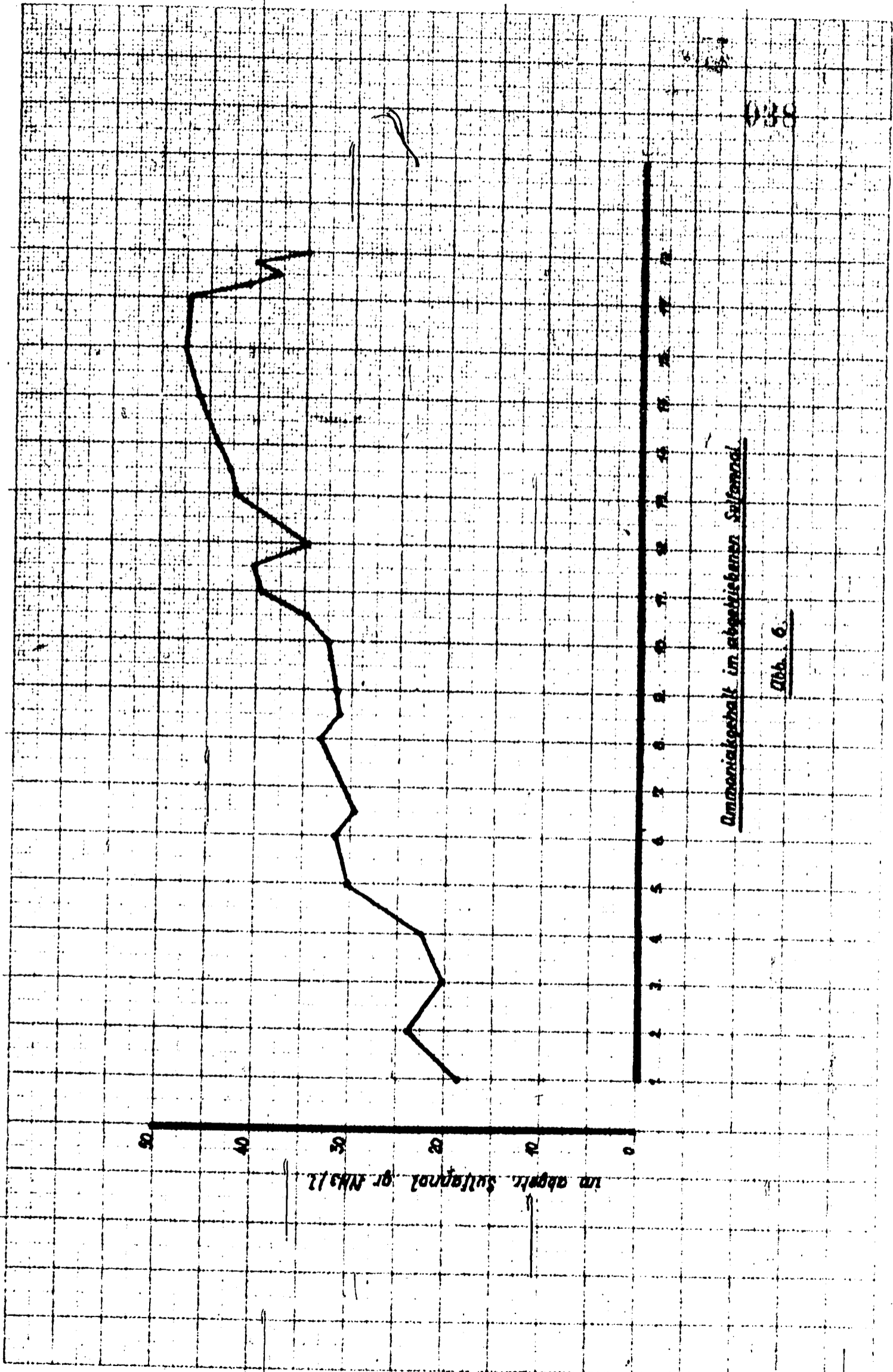
*Abb. 4.*





100  
 150  
 200  
 CON. 0.11

A 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



Ammoniakgehalt im abgibt. Sulfignol. Sulfignol.

Abb. 6.

Zahlentafel 6.

Versuche mit Kokereistarkwasser  
Ermittlung des Ammoniakverlustes

039

1.) Anlieferung von Kokerei Jakobi

Verwiegung: 22 Waggon 395570 kg  
spez. Gewicht 1,06 g/cm<sup>3</sup>

$$\frac{395570}{1,06} = 373180 \text{ Liter}$$

$$373180 \cdot 192,31$$

$$= 71763 \text{ kg NH}_3$$

2.) Ablieferung an Hydrierwerk

a) 35 Tanks mit 242,8 m<sup>3</sup>  
242,8 · 220,9 = 53635 kg

b) Im Rohwassertank verblieben = 3104 "  
= 56739 kg

3.) Ablieferung an I.G. Farbenindustrie

a) Wag. 520439 20380 kg  
 $\frac{20380}{0,900} = 22644 \text{ Ltr.}$   
22644 · 233,8 = 5295 kg

b) Wag. 514088 10420 kg  
 $\frac{10420}{0,904} = 11526 \text{ Ltr.}$   
11526 · 221,9 = 2558 kg

c) Probesendungen 500 Ltr. = 110 kg

$$= 64702 \text{ kg NH}_3$$

Verlust  $\frac{7059 \text{ kg NH}_3}{\text{=====}}$

Der bei der Durchführung der Versuche  
entstandene Verlust beträgt somit

$$\frac{7059 \text{ kg NH}_3}{\text{=====}}$$

$$= 9,8 \%$$

Zahlentafel 8

Phenol-Bestimmungen.

No.	Rohwasser g/l	abgetr. Wasser g/l	Dampfgekühler g/l	Brüdenwascher g/l	Starkwasser g/l
1	2,4	1,60		22,7	0,82
2	1,3	0,82		19,5	
3	5,8	5,20		15,8	5,30
4	3,4	2,92	24,2		1,50
5	4,1				2,86
6	2,5				2,40
7	2,1				1,30
8	1,9				1,80
	2,94	2,62	24,2	1,95	2,28

Zahlentafel 9.

Korrosionsversuche  
im Betriebsabschnitt mit Hydrierwasser

Versuchszeit: 14.10.42 - 25.2.43

Gruppen Nr.	Einbaustelle	K.Nr.	Art	Größe cm <sup>2</sup>	Betriebsstunden	Gewicht beim Einbau g	Gewicht beim Ausbau g	Abnahme in der Versuchszeit
1	Trennkolonne-Eingang (Regenerierte Lauge)	758	V 17 P	43,6	1356	27,186	27,186	0
		208	Guß Eisen	45,1		39,096	0,052	
		722	V2A	46,-		44,980	0	
		723	V4A	46,-		43,549	0	
3	Oberer Kreislauf vor dem Kühler	137	Aluminium	45,4	1165	19,199	18,825	0,374
		727	Aluminium Kesselblech	46,-		39,495	0,192	
		758	Aluminium V 17 P	47,2		17,778	0,372	
		722	V2A	41,7		28,526	0	
23a	Dampfe-Kühler Umlauf	723	V2A	46,5	788	41,645	41,595	0,050
		740	V4A	42,8		44,620	0	
		208	Sicfomal Gußeisen	46,1		44,197	0	
		208	Gußeisen	42,4		38,499	0,101	
23b	Dampfe-Kühler Umlauf	137	Aluminium	43,8	788	16,440	16,170	0,270
		208	Gußeisen	46,8		38,327	0,133	
		722	V2A	47,4		40,848	0	
		758	V 17 P	42,6		26,996	0	

Zahlentafel 70.

Korrosionsversuche

in Betriebsbechnitt mit Kokereis  
Starfueher.

Versuchszeit: 22.3.43 - 15.4.43

Gruppen Nr.	Einbaustelle	K.Nr.	Art	Größe cm <sup>2</sup>	Betriebs- stunden	Gewicht beim Einbau g	Gewicht beim Ausbau g	Abnahme in der Versuchszeit
1	Trennkolonne Eingang (regenerierte Lauge)	758	V 17 F	43,6	443	27,186	27,1900	0
		208	Gusseisen	45,1	"	39,096	38,4760	0,620
		722	V20	46,-	"	44,980	44,9860	0,002
		723	V2A	46,-	"	43,549	43,5540	+0,005
		137	Aluminium	45,4	"	18,829	18,7750	0,054
727	Kesselblech	46,-	"	39,303	38,5380	0,765		
3	Oberer Kreislauf vor dem Kuehler	137	Aluminium	47,2	450	17,406	17,3600	0,044
		758	V 17 F	41,7	"	28,526	28,5290	0
		722	V2A	46,5	"	41,595	41,6470	+0,052
		723	V2A	42,8	"	44,620	44,6220	0
		740	Sifromal	46,1	"	44,197	44,2012	+0,004
208	Gusseisen	42,4	"	38,398	38,3260	0,072		
23a	Dampfe-Kuehler Umlauf	137	Aluminium	43,8	435	16,170	15,8210	0,349
		208	Gusseisen	46,8	"	38,194	35,9750	2,219
		722	V2A	47,4	"	40,848	39,6450	1,203
		758	V217 F	42,6	"	26,996	19,0210	7,975

Zahlentafel 11.

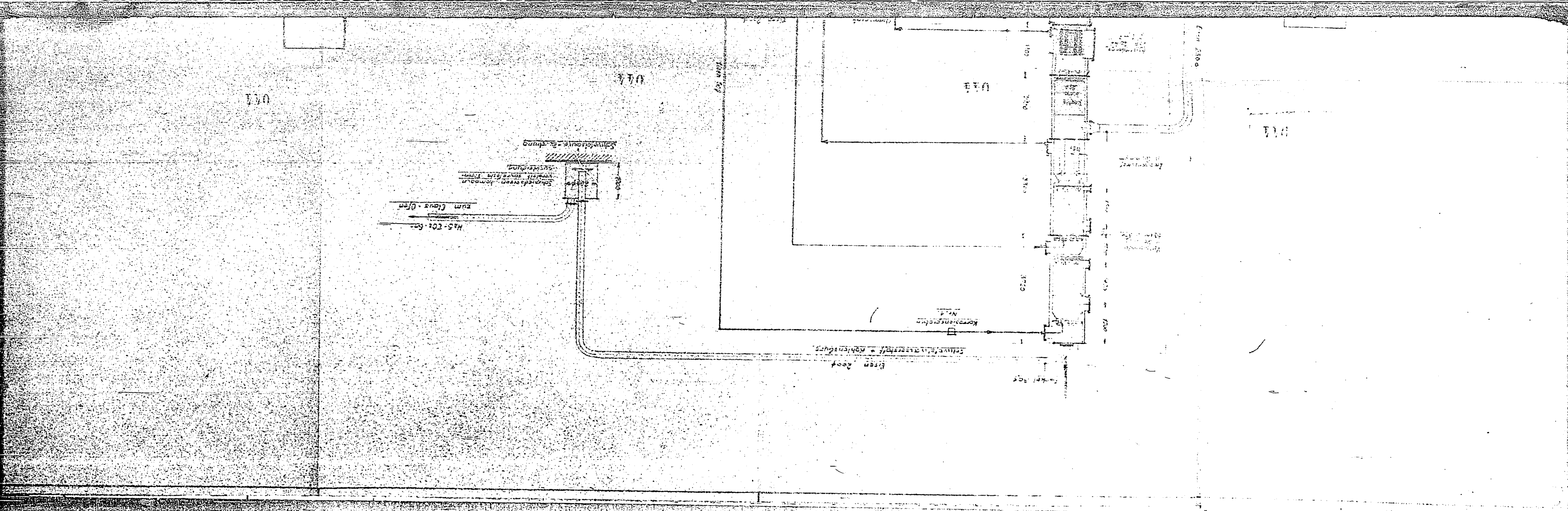
Verbrauchszahlen und Betriebskosten.

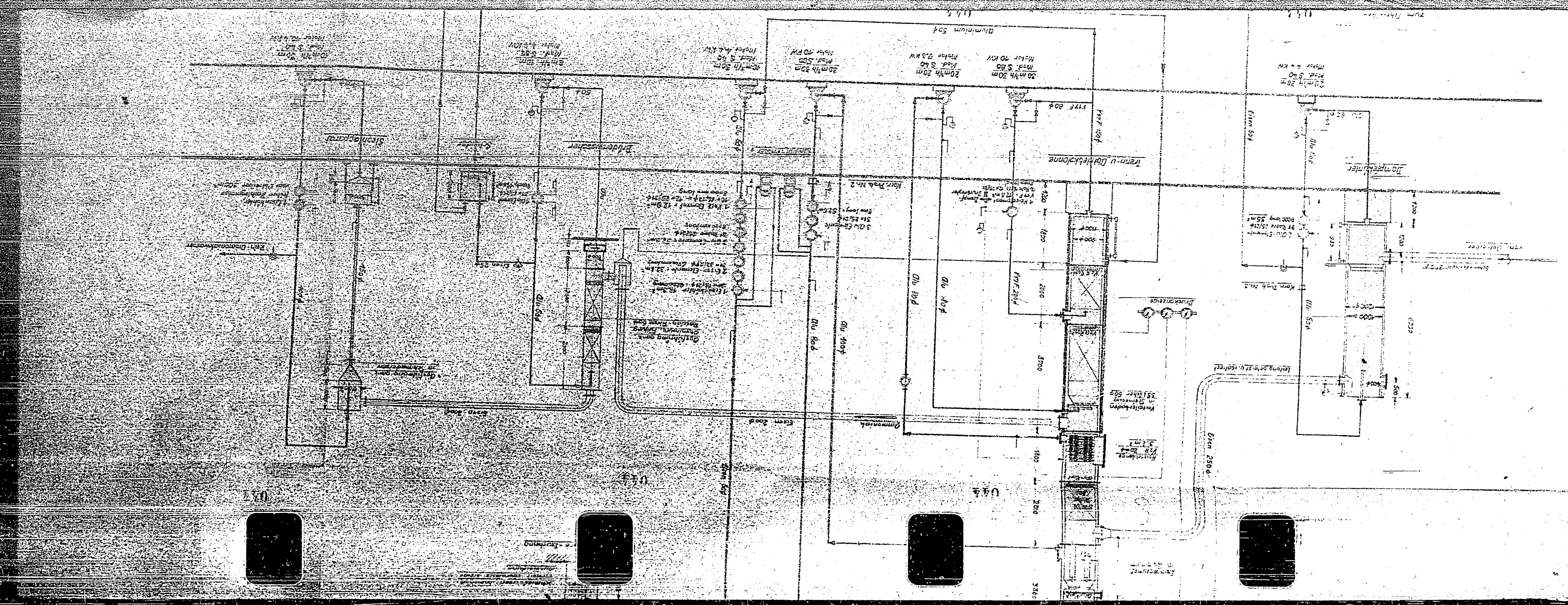
043

Kostenart	Einheitswert RM	Verbrauch je kg NH <sub>3</sub> /N	Kosten je kg NH <sub>3</sub> RM
1) Dampf für Abtreiber für Trennkolonne	kg 0,003 kg 0,003	6,5 3,5	0,030 0,012
2) Pumpenenergie	kWh 0,020	10,0	0,030
3) Kühlwasserverliss	m <sup>3</sup> 0,050	0,25	0,005
		0,01	0,001
4) Sulfanoll-Verbrauch etwa 4x Füllung / Jahr = 4x6 = ca. 25 m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> 500,-	0,000012	0,036
5) Lohnstunden = 2 Mann	h 1,35	0,008	0,006
Betriebskosten			0,042
			0,011
			0,053

Anmerkung: Die Dampfkosten liegen ungünstig, weil der vorhandene Abtreiber infolge der gegebenen Leistung der Chemo-Trennanlage schlecht belastet und ausserdem nicht isoliert war.





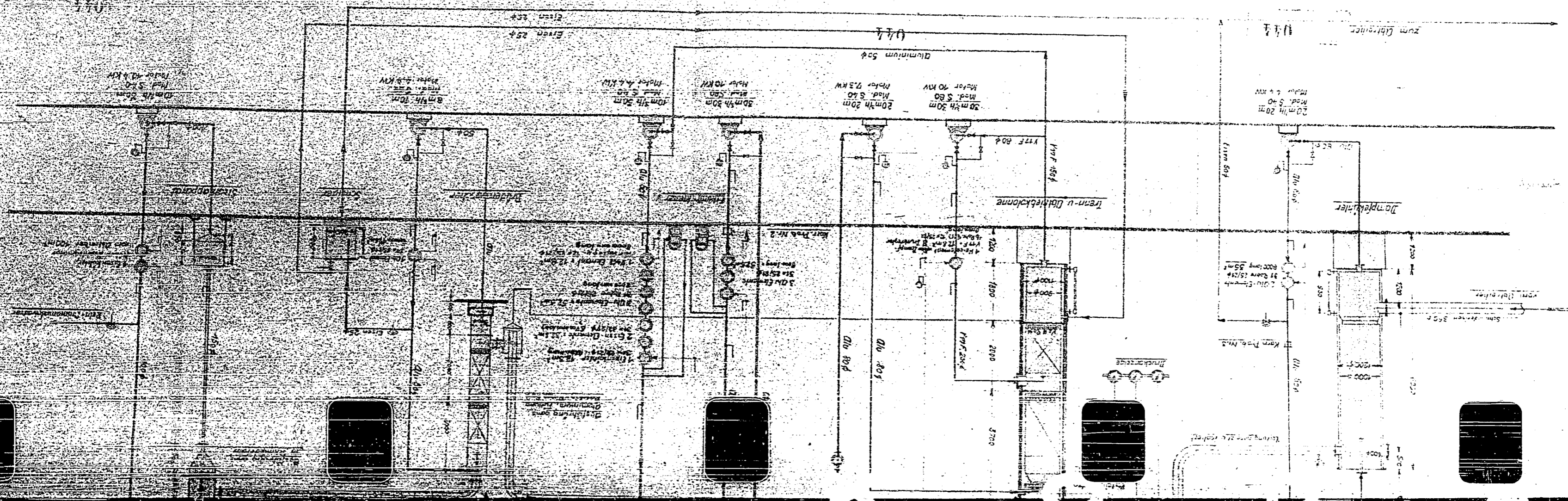


Chemo-Trennverfahren - Dr. Bahr

Versuchsanlage - Schalen

Abb. 1

Dr. C. G. v. ...



K

045

Zahlen  
Versuche mit  
von der Koke

Datum	Wasser			Dampfzähler			Brüdenwascher			Tankproben			
	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	HCl g/l
26.3.				136	79	--	145	0,0	--	192	3,10	5,10	
27.3.							196	17,3	34,2				
28.3.										220	0,40	1,80	
30.3.										231	0,24	1,70	
31.3.				161	92	--	192	12,2	31,2	117	5,90	1,70	
1.4.	0,34	0,24	0,00	185	120	34,8	232	86,2	18,4	167	0,00	0,80	
31.3.				168	160	31,2	219	70,2	10,2	202	0,16	0,12	
1.4.										204	0,00	2,00	
2.4.	1,00		1,20	253	81	46,2	248	28,4	5,1	247	0,32	0,62	
				270	205	118,0				192	0,45	1,10	
3.4.	0,17	0,20	0,15	221	231	30,6	190	56,2	11,2	204	0,52	2,20	0,01
	0,20	0,10	0,15	190	168	24,0	190	42,0	12,1	196	0,90	4,20	
4.4.				204	220	42,2	263	54,8	36,6	202	0,54	1,90	
				209	192	39,2	234	48,2	27,4	193	0,90	1,80	
										170	2,20	2,40	
										193	1,50	0,85	
6.4.										212	0,80	1,50	
										214	1,20	0,60	
7.4.	0,11	0,19	0,70	228	25	37,2	241	42,3	34,2	212	1,10	1,20	
										232	0,90	1,70	
8.4.										249	0,70	1,70	
										220	1,20	1,40	
9.4.	0,68	0,40	0,70	290	245	45,6	246	67,5	29,4	214	1,10	3,40	
										192	0,90	1,80	
10.4.				230	190	35,1	244	55,2	28,1	223	0,70	1,10	0,15
				218	181	34,0	240	61,2	25,2	220	1,50	4,40	
11.4.				225	170	37,5	228	65,2	18,5	230	1,10	3,10	
										254	1,50	4,60	
12.4.				230	160	33,2	246	11,2	17,0	236	1,20	4,20	
				251	154	28,2	264	13,0	18,7	242	0,60	0,80	
13.4.				225	148	25,5	264	13,3	11,9				
				235	150	21,5	255	12,5	10,7				
14.4.				228	140	18,5	274			236	0,62	1,20	
							250		14,8				
15.4.				217	136	16,5	281	15,5	19,9				
16.4.				238	185	29,5	270	10,5	9,5	230	0,25	0,50	
Mittel werte	0,42	0,23	0,48	218	156	36,4	238	37,8	20,2	209	1,02	1,92	

045

Zahlentafel 2.

Versuche mit Kokerei-Starkwasser  
an der Kokerei Jakobi.

045

Zählrohren			Strahlapparat			enger. Lauge			abstr. Lauge			H <sub>2</sub> S- CO <sub>2</sub> - Gas			
CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	HCN g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> Vol.-%	CO <sub>2</sub> Vol.-%	H <sub>2</sub> S Vol.-%	HCN Vol.-%
3,10	3,10					48,5			14,8						
0,40	1,80					37,4			14,5			0,46	78,6	20,9	0,36
0,24	1,70														
5,90	1,70														
0,00	0,80		216	0,00	1,10	39,3			18,2			0,46	84,0	15,3	0,22
0,16	0,12		222	0,22	0,91	51,0			23,9			2,00	74,8	22,9	0,26
0,00	2,60		220	0,34	1,40							0,21	86,7	13,0	
0,32	0,62														
0,45	1,10	0,01	196	0,28	0,77	46,5			20,8			0,86	86,0	13,0	0,14
0,52	2,20														
0,90	4,20		202	0,15	0,19	46,2			22,4		2,8	0,60	83,1	16,3	0,26
0,54	1,90		192	0,20	0,90							0,40	84,2	15,4	
0,90	1,80		180	0,20	0,80	49,3	0,00	4,2	30,2		3,1	0,65	75,0	24,4	
2,20	2,40		178	0,40	0,90	52,0			31,6			0,39	81,4	18,6	
1,50	6,85					48,2			29,6			1,10	80,9	9,0	
0,80	1,50														
1,20	0,60														
1,10	1,20														
0,90	1,70		190	0,60	1,10	57,8		4,8	33,2		2,7	0,84	88,2	10,9	0,12
	1,70					57,4			31,2						
	1,40								31,4						
	3,40		198	0,41	1,60	45,5		4,1	32,4		2,3	4,60	63,7	31,7	0,00
	1,80					58,2		4,6	34,8		2,5	1,40	81,8	16,8	0,00
	1,10	0,15	188	0,50	1,10	57,2		5,3	39,4		4,7	2,20	78,4	19,6	0,00
1,50	4,40		192	0,60	0,90	58,1		5,6	40,2		4,5	0,90	86,0	13,1	0,00
1,10	3,10		198	0,40	1,20							0,80	85,3	14,7	
1,50	4,60														
1,20	4,20														
0,60	0,60		222	1,10	0,70	52,2		5,3	34,8		3,2	0,78	83,8	16,5	
			257	0,70	0,50	53,3		5,9	42,2		4,2	1,40	77,1	21,5	0,00
			242	0,60	0,60	54,3		4,3	42,9		5,1	1,50	85,2	15,3	0,00
			241	0,50	0,50				44,0		5,2	1,80	77,8	20,4	
0,62	1,20		236	0,60	0,40	55,6		5,8	46,4		4,2	1,90	78,1	20,0	
			224	0,50	0,40										
			233	0,60	0,40	57,0		6,1	47,6		4,1				
0,25	0,50		280	0,25	0,50	57,0			47,0						
									41,8						
									38,3						
									40,2						
1,02	1,92		213	0,45	0,80	54,4		5,0	--		3,5	1,18	81,8	17,02	0,28

045

046

## Zahlentafel 8.

Anlieferung  
von Starkwasser von Kokerei

Lfd. Nr.	Eing. Datum	Wagon-Nr.	Verwiegung			Analysen des Betriebes				
			Jakobi KG	Schölvén KG	Mittel KG	Jakobi NH <sub>3</sub> g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	HCl g/l
1	22.3.	568155	21740	21940	21840	191,0	194	139	32	
2	22.3.	503184	15870	16400	16135	193,0	202	144	34	
3	24.3.	503792	17100	17160	17130	191,0	198		39	
4	24.3.	552363	17750	18020	17885	191,9	199	159	39	
5	24.3.	504198	18910	18860	18885	190,1	200	156		
6	25.3.	505976	17030	17030	17030	192,6	200	173		0
7	27.3.	587080	19600	19860	19730	192,9	195	172		
8	29.3.	587017	19260	19470	19365	192,1	192	152	37	
9	2.4.	523426	18970	18900	18935	189,3				
10	3.4.	502890	14200	14200	14200	180,1	178	170	41	
11	4.4.	520439	19430	18990	19210	187,2	193	168	40	1
12	5.4.	505139	18520	18680	18600	189,1	199	165	42	
13	6.4.	587072	19690	19740	19715	184,9	195	170	41	2
14	7.4.	523426	18500	18500	18500	184,0	186	158	40	
15	7.4.	503184	16550	15200	15875	182,9	191	165	39	
16	8.4.	503792	17220	17190	17205	183,7	196	169	39	
17	8.4.	504198	18740	18860	18800	183,2	190	167	38	
18	10.4.	552731	19010	19130	19070	180,0	191	162	37	
19	11.4.	905139	18900	18830	18865	181,5	184	162	40	
20	11.4.	520439	21230	21360	21295	181,4	186			
21	14.4.	514088	12600	12840	12720	198,8	190	162		
22	14.4.	573916	14500	14660	14580	191,8	183			
im Mittel			395320	395820	395570	187,2	192	156	39	1

NH<sub>3</sub>-Gehalt  
 Jakobi 18  
 Betrieb 19  
 Hydrierwerk 19  
 im Mittel 19

046

Zahlentafel 1.

Anlieferung

Starkwasser von Kokerei Jakobi

046

Analysen des Rohwassers

N.º	Betrieb					Hydrierwerk					Bemerkungen
	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	HON g/l	Phenol g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	HON g/l	Phen. g/l	Spes. Gew. g/cm	
194	139	32		4,1	194	139	32		4,1		
202	144	34			202	144	34		2,5		
198		39									
199	159	39									
200	156										
200	173		0,54								
195	172										
192	152	37									
178	170	41			196	142	35		2,1	1,07	keine Wagenprobe z. Lab. or Hydrierwerk
193	168	40	1,30								
199	165	42									
195	170	41	2,16								
186	158	40									
193	165	39									
196	169	39									
190	167	38									
191	162	37									
184	162	40									
186					197,4	1122	287	12	1,9	1,052	
190	162										
183											
192	156	39	1,33	4,1	197,2	1343	324	1,2	4,7	1,06	

<u>Gehalt</u>	Jakobi	187,2 g/l
	Betrieb	192,5 "
	Hydrierwerk	197,2 "
	im Mittel	192,3 g/l

046

047

Zahlentafel 11.

## Pumpen- und Motorenliste

Pos.	Aufstellungsort	P u m p e n					
		Bestell-		Modell	Leistung		Stütz
		Datum	Nummer		m <sup>3</sup> /h	Förd.höhe	
1	Regener.Lauge	13.1.41	841872	S 40	10	30	50/40
2	Umlauf-Kocher	19.9.41	841657	S 80	30	30	80
3	Oberer Kreislauf	19.9.41	841657	S 80	30	30	80
4	Dämpfekühler	13.11.41	841873	S 40	20	20	65/50
5	Strahlapparat	25.11.41	841899	S 40	10	30	50/40
6	Brüdenwascher		842066	S 32	8	10	32
7	Syphon	25.11.41	841900	S 40	20	20	65/50

Sämtliche Pumpen sind Fabrikat Halberg AG.  
Die Pumpen haben einen Umföhrungskanal von  
zur Saugseite. Hierdurch wird die Entlastung  
hinter der Stopfbüchspackung unter Druck  
durch ein Einsaugen von Luft vermieden wird.

047



Zahlentafel 12.

Pen- und Motorenliste

047

Leistung			M o t o r e					
m <sup>3</sup> /h	Förd.höhe	Stutzen	Fabr.Nummer	Volt	Amp.	kW	U/Min.	
10	30	50/40	5920302 E	500	7,2	4,4	1420	Mot.Eigent.Scholven
30	30	80	8 409953	500	15,8	10	1445	
30	30	80		500	16,0	10	1450	
20	20	65/50	5920301 E	500	7,2	4,4	1420	
10	30	50/40	41621	500	9,1	10,4	1450	
	10	32	5920300 E	500	7,2	4,4	1420	
	20	65/50	8 463850	500	7,3	4,4	1440	

sind Fabrikat Halberg AG., Ludwigshafen  
 einen Umföhrungskanal von der Druck-  
 ordurch wird die Entlastungskammer  
 chspackung unter Druck gesetzt, wo-  
 n von Luft vermieden wird.

047

Datum	Rohwasser			abgek. Wasser			Brüdenwasser			Starkwasser			Mittelwert
	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	
28.10.	36,4	16,8	20,3	1,88	2,2	0,24	306 293		126 98	181		6,1	17
29.10.	41,1	20,8	17,0	1,66	1,5	0,09	291		96	210		11,3	17
30.10.	40,8	23,7	11,7	1,28	1,7	0,08	286	154	107	197		10,0	18
31.10.	56,0	27,9	15,9	1,18	0,9	0,07				204		10,5	19
1.11.	82,3	38,1	25,6	1,70	1,6	0,17				198		6,0	18
2.11.	40,4	19,7	13,2	1,70	1,9	0,10	254 286 261 266	39 67 49 33	80 100 59 48	208		3,3	20
3.11.	39,6	24,2	12,5	2,36	2,5	0,10				195		5,4	18
4.11.	39,5	19,5	12,3	2,00	2,2	0,10	254 274	35 40	49 69	191		2,4	17
5.11.	40,4	24,4	12,4	1,86	2,2	0,12	281	52	90	210		5,2	16
6.11.	40,7	22,9	13,7	4,10	2,6	0,10	233 264	88 14	26 15	192		1,9	17
11.11.	45,3	24,3	14,3	3,00	3,7	0,20	281	48	54	240		8,0	18
12.11.	43,5	24,3	14,8	2,90	3,1	0,10	304 295 308	53 52 54	124 118	213		3,6	12
13.11.	30,8	20,0	14,9	0,34	0,1	0,02	283 290	11 66	43 100	235		5,4	18
14.11.	38,4	22,0	13,6	2,90	2,8	0,20	310 264	55 28	138 40	221		3,8	21
15.11.	35,5	15,7	12,8	2,40	2,5	0,13	296	23	60	219		2,3	20
16.11.	37,4	20,9	11,9	1,80	2,3	0,07	314	34	98	223		2,9	19
							289	43	89	209		2,1	21
18.11.	42,5	22,5	13,8	1,70	1,6	0,05				214			21
19.11.	42,7	29,8	14,0	2,40	2,9	0,03	255	14	38	226		6,3 1,2	20 19
Mittelwerte	43,0	23,2	14,8	2,06	2,13	1,13	282	45	77	210		5,2	18,5

Zahlentafel 1.

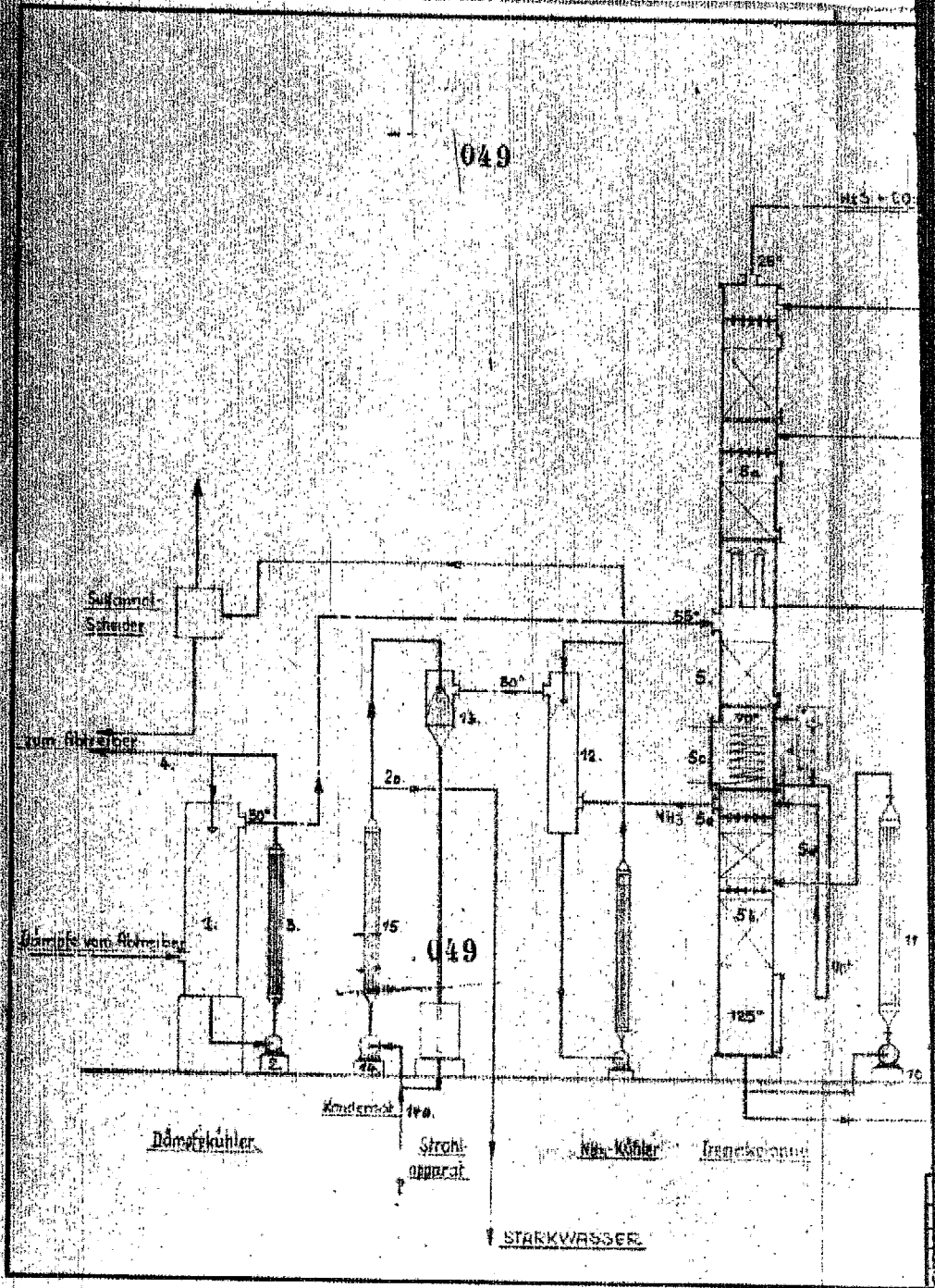
aus den Versuchsergebnissen mit Hydrierwasser

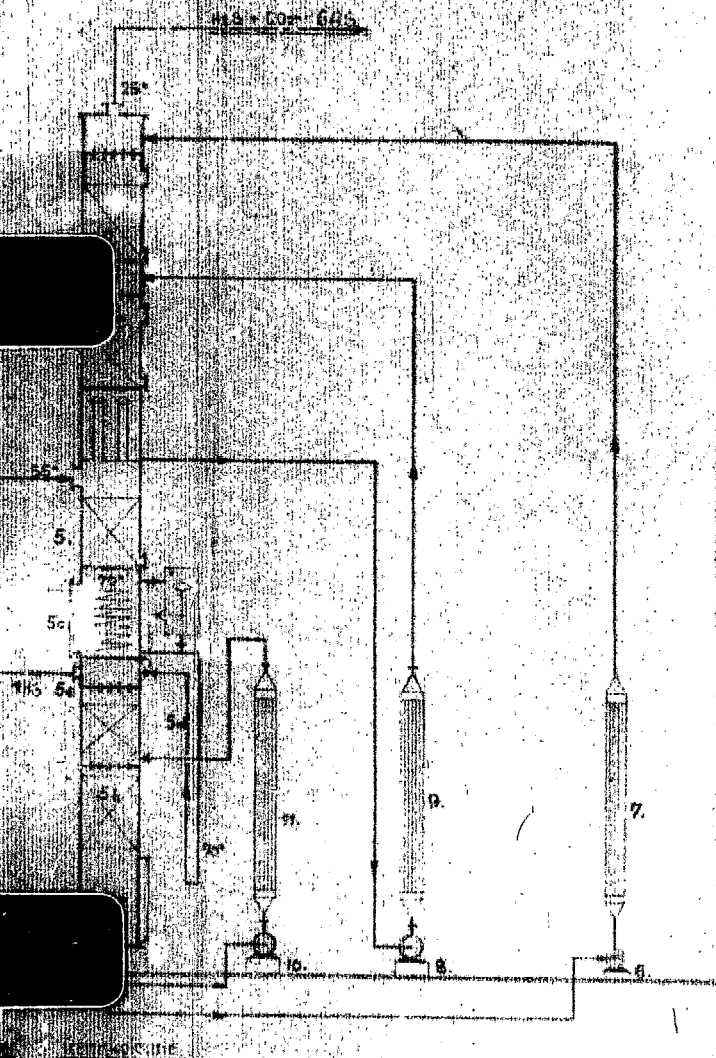
048

Wasser	Tankuroben				anker. Lauge			abgabr. Lauge			H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -Gas		
	H <sub>2</sub> g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	NH <sub>3</sub> g/l	CO <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> S g/l	H <sub>2</sub> Vol.-%	CO <sub>2</sub> Vol.-%	H <sub>2</sub> S Vol.-%
181	6,1	177	8,8	19,7	46,8			18,6			0,6	43,6	55,8
		164	2,4	2,7	38,2			20,2					
		173	2,6	5,9									
210	11,3	181	2,3	6,6	37,8			18,7			0,2	55,4	44,3
		186	2,2	8,0									
		186	7,2										
197	10,0	197	5,9		36,4			19,0			0,5	49,3	50,2
		183	4,1										
		190	3,0	8,5									
204	10,5	187	1,9	9,4	36,0			19,2					
		182	2,2	9,8									
		184	4,1	14,8									
198	6,0	175	3,2	11,1	41,6			17,9					
		183	1,0	4,4									
		202	1,1	7,2									
208	3,3	189	0,9	5,4	48,4			17,0			0,4	54,4	45,2
		188	0,5	2,6									
		172	0,3	2,9									
195	5,4	198	0,5	3,4	46,2			15,5			0,4	51,6	47,9
		163	0,6	4,5									
		171	0,4	4,7									
191	2,4	166	0,3	2,1	44,5			12,9			0,9	54,7	44,4
		184	0,2	1,8									
		149	0,5	2,1									
210	5,2	163	0,7	5,5	52,5			16,1			0,8	57,0	42,2
		191	0,4	5,9	45,2								
		179	0,3	3,4									
	1,9	183	0,7	2,7	54,5			17,7					
		188	0,6	2,2									
	8,0	126			47,5			24,5			0,4	57,3	42,3
		126											
213	3,6	143			45,3			20,2			1,1	55,7	43,2
		205	2,8	6,8									
		182	1,6	3,4									
235	5,4	212	0,7	2,7	38,8			20,2					
221	3,8	192	1,1	4,3	47,6			19,6			0,8	28,8	70,4
		202	0,4	5,1									
		208	0,4	5,1									
219	2,3	198	0,2	1,9	43,5			20,4			0,6	58,0	41,4
		196	0,2	2,7									
223	2,9	208	0,2	1,8	46,4			13,8			0,8	52,7	46,5
		214	0,2	3,4									
209	2,1	209	4,7	4,2									
		210	1,2	2,5									
214		212	4,8	4,4									
	6,3	203	3,1	8,7	45,2			19,0					
226	1,2	198	4,9	3,5	42,5			20,0					
		218	1,5	1,7									
210	3,2	185	1,9	5,4	44,3			18,8			0,7	51,9	47,4

048

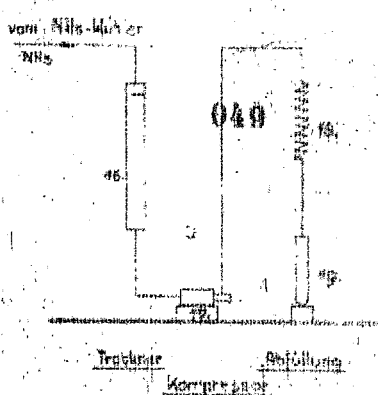
049






049

Fall B.



Hersteller:			 <b>Dr. C. Otto &amp; Comp.</b> Bochum	<b>Auftrag No. 52314</b>
Abg.	Tag	Name		
Gestaltung	3.10.		<b>SULFAMMON - VERFAHREN.</b>	<b>Zeich. No. 11.11.11</b>
Gezeichnet	49			
Geprüft				

DIN 823 A 3 1287x823



051

Zahlentafel #  
Ablieferung  
von NH<sub>3</sub>-Reinwasser an das Hydrierwerk

Lfd. Nr.	Datum	Menge m <sup>3</sup>	Betrieb			Betrieb Schmelzen				Labor	
			NH <sub>3</sub> g/l	H <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> O g/l	NH <sub>3</sub> g/l	O <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> g/l	H <sub>2</sub> O g/l	NH <sub>3</sub> g/l	H <sub>2</sub> g/l
1	10.3.	7,3	192	3,68	2,10		189,5	5,30	3,14		
2	11.3.	7,0	220	0,30	1,80		197,2	7,70	1,36		
3	12.3.	5,0	231	0,24	1,70		230,0	0,66	0,17		
4	13.3.	7,5	137	3,90	1,70		119,9	0,44	0,94		
5	14.3.	7,2	167	0,10	0,80		179,3	3,90	0,94		
6	15.3.	7,9	204	0,10	2,00		175,9	4,40	2,98		
7	16.3.	7,0	202	0,16	0,12		171,7	7,90	1,10		
8	17.3.	7,0	247	0,30	0,62		216,7	3,20	1,40		
9	18.3.	6,8	192	0,43	1,10		175,9	2,40	2,20		204
10	19.3.	7,0	204	0,52	0,01		196,4	0,33	0,92		
11	20.3.	7,0	196	0,30	4,20		198,1	4,40	1,70		
12	21.3.	7,5	202	0,30	1,90		212,5	0,55	0,93		
13	22.3.	7,5	135	0,20	0,80	0,02	176,8	3,30	1,10		
14	23.3.	8,5	105	0,80	2,00		199,5	4,40	2,04		
15	24.3.	7,0	170	0,90	1,80		159,8	4,40	1,40		
16	25.3.	7,0	170	2,20	2,40		176,0	0,66	1,45		
17	26.3.	7,0	195	1,50	0,85		203,1	0,44	1,02		
18	27.3.	7,5	212	0,80	1,50		219,3	2,20	1,18		
19	28.3.	7,5	211	1,20	0,60		217,6	0,88	0,93		
20	29.3.	7,0	212	1,10	1,20		228,7	2,44	0,85		
21	30.3.	7,0	232	0,90	1,70		234,6	7,70	0,68		
22	31.3.	7,0	209	0,70	1,70		248,1	4,40	1,36		
23	1.4.	7,0	220	1,20	1,40		153,0	6,60	0,51		
24	2.4.	7,0	214	1,10	3,40	0,11	215,1	4,40	2,17		
25	3.4.	7,5	192	0,90	1,80		196,4	7,70	1,37		keine Analyse durchgeführt
26	4.4.	7,0	223	0,70	1,10	0,15	198,9	2,20	1,30		
27	5.4.	7,5	220	1,30	4,40		219,4	1,20	1,70		
28	6.4.	7,0	230	1,10	3,10		232,0	5,70	5,30		
29	7.4.	7,5	234	1,50	4,60		202,3	5,50	3,20		
30	8.4.	7,0	236	1,20	4,20		182,9	4,80	3,06		
31	9.4.	5,0	242	0,40	0,80		246,5	5,94	0,94		
32	10.4.	5,5	236	0,62	1,20		209,1	6,60	0,25		
33	11.4.	7,0	230	0,25	0,30		235,1	4,40	1,70		
34	12.4.	7,0	230	—	—		233,7	6,40	3,90		
35	13.4.	4,8	246	0,75	1,70		246,3	0,75	1,30		
I. M. 14691		242,8	210	1,81	1,86		231,5	1,36	1,63		

Gesamtmittel = 220,9 g NH<sub>3</sub>/l

Konzentrationen nach Luwa

14.4.	520439 = 20380 kg	233,8	1,5	1,2	0,0	Phen.	Spez.Gew.
17.4.	514088 = 10420 kg	221,9	2,4	1,0	0,0	1,3	0,900
						1,8	0,904

051

Zahlentafel 4

Ablieferungs

von NH<sub>3</sub>-Reinwasser an das Hydrierwerk

051

Betrieb				Betrieb Scholven				Labor Scholven				
Nr.	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Nr.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> N	Nr.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> N	
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	
192	1,48	1,10		189,5	5,30	3,14						
193	0,30	1,80		197,2	7,70	1,36						
194	0,24	1,70		238,0	0,66	0,17						
195	1,90	1,70		119,9	0,44	0,94						
196	0,10	0,80		179,3	3,90	0,94						
197	0,10	2,00		175,9	4,40	2,98						
198	0,15	0,12		171,7	7,90	1,10						
199	0,30	0,62		216,7	3,20	1,40						
200	0,45	1,10		175,9	2,40	2,20		204	2,2	1,7		
201		0,01		196,4	0,33	0,92						
202		1,20		198,1	4,40	1,70						
203		0,60	0,02	212,5	0,55	0,93						
204		1,00		176,8	3,30	1,10						
205		1,00		199,5	4,40	2,04						
206		1,80		159,8	4,40	1,40						
207		1,40		176,0	0,66	1,45						
208		0,65		207,1	0,44	1,02						
209		1,30		219,3	2,20	1,18						
210		0,60		217,6	0,88	0,93						
211		1,20		228,7	2,44	0,85						
212		1,10		234,6	7,70	0,68						
213		0,90		248,1	4,40	1,36						
214		1,20		153,0	6,60	0,51						
215		1,10	0,11	215,1	4,40	2,17						
216		0,90		198,4	7,70	1,37						
217		0,70	0,15	198,9	2,20	1,30						
218		1,50		219,4	1,20	1,70						
219		1,10		232,0	5,70	5,30						
220		1,50		202,3	5,50	3,20						
221		1,80		182,9	4,80	3,06						
222		0,60		246,5	5,94	0,94						
223		0,62		209,1	6,60	0,25						
224		0,25		235,1	4,40	1,70						
225				233,7	6,40	3,90						
226		0,75		246,3	0,75	1,30						
227	1,81	1,06		231,5	1,36	1,63						

Wassermittel = 220,9 g NH<sub>3</sub>/l

				Phen.	Spez.Gew.
233,8	1,5	1,2	0,0	1,3	0,900
221,9	2,4	1,0	0,0	1,8	0,904

051

051



**Zahlenstafel 4**

**Abwasser**

**Im H<sub>2</sub>O-Beimengung an das Kärntnerwerk**

051

Mittelwert			Matrix Substanz			Labor Substanz		
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
3,00	1,10		169,5	5,30	5,14			
0,30	1,10		197,1	7,70	1,36			
0,24	1,70		238,0	0,66	0,17			
3,90	1,70		119,9	0,44	0,94			
0,10	0,80		179,3	3,90	0,94			
0,10	2,00		173,9	4,40	2,98			
0,16	0,12		171,7	7,90	1,10			
0,30	0,62		216,7	3,20	1,40			
0,48	1,10		175,9	2,40	2,20	204	2,2	1,7
	0,01		195,4	0,33	0,92			
	1,20		198,1	4,40	1,70			
	0,80	0,02	212,1	0,55	0,93			
	1,00		176,5	3,30	2,10			
	1,80		195,5	4,40	2,04			
	2,40		176,0	4,40	1,40			
	0,85		203,1	0,66	1,45			
	1,30		219,1	2,44	1,82			
	0,60		217,0	0,88	1,18			
	1,20		228,7	2,44	0,85			
	0,90		234,0	7,70	0,68			
	0,70		248,1	4,40	1,36			
	1,20		153,0	6,60	0,51			
	1,20	0,11	215,1	4,40	2,17			
	0,80		198,4	7,70	1,37			
	0,70	0,15	198,9	2,20	1,30			keine Analyse durchgeführt
	1,50		219,4	1,20	1,70			
	1,10		232,0	5,70	5,30			
	1,30		202,3	5,50	3,20			
	1,20		182,9	4,40	3,06			
	0,60		246,3	5,84	0,94			
	0,62		209,1	6,60	0,25			
	0,35		233,1	4,40	1,70			
	1,70		233,7	6,40	3,90			
	1,70		246,3	0,75	1,30			
1,01	1,06		231,5	1,36	1,63			

Mittelwert = 220,9 g NH<sub>3</sub>/l

233,8	1,9	1,2	0,0	Phen.	1,3	Spez.Gew.	0,900
221,9	2,4	1,0	0,0		1,8		0,904

051

051

052

Zahlentafel 6.

## Analysen des angelieferten Sulfanols

		1	2	3	4	5
		Jul 41	Juni 42	Nov. 42 Wolfen	Nov. 42 Duisburg	Jan. 43
spez. Gewicht	g/cm <sup>3</sup>	1,027	1,021	1,027/26	1,078/26	1,028
Wassergehalt	%	0,01	0,2	0,1	0,1	0,8
Asphaltgehalt	%	0,016	0,13	0,0	0,0	Spuren
Molekulargewicht Benzol		141	134		152	
C	%	75,8				
H		7,1				
S		0,0	0,0			
Löslichkeit in NaOH				klar	klar	
Viskosität bei 20°C	cP	6,15	3,40	4,88	4,85	4,34
bei 50°C		1,67	1,30			1,10
Siedebeginn		229	223	218	208	218
bei 190°C						
• 195 "						
• 200 "						
• 205 "						
• 210 "					3,0	
• 215 "						
• 220 "						
• 225 "				9,0	95,0	
• 230 "					97,0	14,0
• 235 "		10,0	40,0	78,0		45,0
• 240 "		57,0	74,0			75,0
• 245 "		81,0	85,5	93,0		85,0
• 250 "		90,0	91,0			90,0
• 255 "		94,5	93,0	97,0		94,0
Nachlauf			95,0	97,5		
				98,5	98,0	

052

052

Zahlenfolge 6.

002

Analysen des angelieferten Sulfanols

1	2	3	4	5	6
Juli 41	Juni 42	Nov. 42 Wolfen	Nov. 42 Daisburg	Jan. 43	März 43 Leuna
1,027	1,021	1,027/26	1,078/26	1,028	1,027/22
0,01	0,2	0,1	0,1	0,8	0,8
0,016	0,13	0,0	0,0	Spuren	
141	134		152		
75,8					
7,1					
0,0	0,0				
		klar	klar		
6,15	3,40	4,88	4,88	4,74	2,7
1,07	1,30			1,10	1,5
229	225	218	208	218	141,5
					1,0
					1,5
			3,0		75,0
		9,0	95,0		95,5
			97,0		98,5
10,0	40,0	78,0		14,0	
57,0	74,0			45,0	
81,0	85,5	93,0		75,0	
90,0	91,0			85,0	
94,5	93,0	97,0		90,0	
	95,0	97,5		94,0	
		98,5	98,5		

052

052

TITLE PAGE

2. Kombiniertes Alkazid Verfahren zur Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Destillationsgasen, insbesondere Kokereigasen.

Combined "Alkazid" process for the removal of ammonia and hydrogen sulfide gas from distillation gases, particularly coke gas.

Frame Nos. 53 - 56

(2)

zur Entfernung von ...  
aus Destillationsgemischen ...

053

Das von der ...

Bei der ...

Das Gas ...

2 - 3 g  $H_2O/lite$  wird auf einer ...

der ...

hierbei ...

führt ...

besteht ...

in dieser ...

das ...

in der ...

Kolonne ...

abstrahlen ...

den ...

gekühlte ...

den ...

ein ...

in der ...

zusammen ...

Die ...

...

...

...

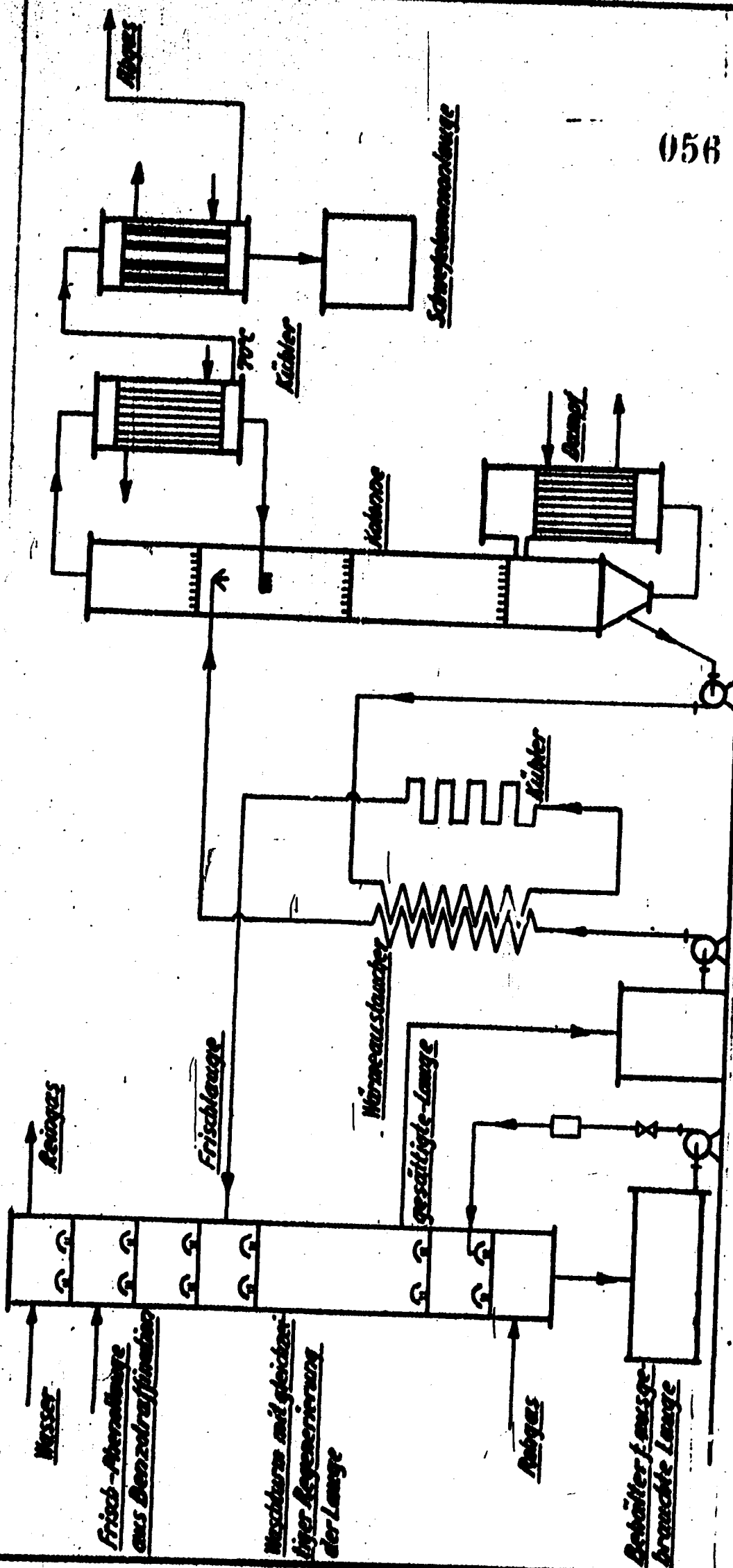
als auch in einer Zentralanlage erfolgen, d. dieselbe bei ihrer hohen Konzentration ohne weiteres die hierbei anfallende Fracht verträgt.

Die Auswaschung des Hochsulfwasserstoffs erfolgt auf etwa 0.5 - 1 g pro cbm, so daß demnach eine 80 - 90 %ige Entfernung des Schwefels ermöglicht wird. Soweit das Gas für Ferngaswerke verbraucht wird, muß noch eine kleine Nachreinigung, die am besten auf der Druckseite durchgeführt wird und infolgedessen nur kleine Ausmaße zu haben braucht, vorgenommen werden. Da in dem Kokereigas neben Ammoniak und Schwefelwasserstoff auch Cyanverbindungen enthalten sind, so werden von der Lauge auch stets kleine Mengen des Cyans in Form von Rhodannatrium entfernt, so daß das Alkali der Lauge an Rhodansalze gebunden und dadurch die Absorption unwirksam wird.

Aus diesem Grunde muß stets eine kleine Menge des Phenols regeneriert werden. Diese Regeneration erfolgt selbsttätig in der Anlage selbst und zwar im unteren Teile des Waschturmes. Von der Kreislaufauge wird dauernd eine kleine Menge Lauge in den unteren Teil des Waschturmes laufen lassen und in diesem wird die ausgebrauchte Lauge durch eine Pumpe durch den unteren Teil des Waschers gepumpt und hier dem ankommenden Rohgas ausgesetzt. Hierbei wird das Phenol oder Kresol abgeschieden und nach seiner Abscheidung der Kreislaufauge zugesetzt, während die hierbei sich abscheidende wässrige Salzlauge, die in der Hauptsache aus Alkalirhodaniden besteht, aus der Anlage abgesogen wird. Nach der Menge des abgesogenen Alkali wird Sodälösung bzw. die Abfall-Lauge der Benzol-Raffination in oberen Teil des Waschturmes zugesetzt. Auf diese Weise vollzieht sich die Regeneration der Lauge vollkommen selbsttätig. Damit kein Phenol bzw. Kresol vom Gas mitgenommen wird, wird der obere Teil des Waschers mit etwa Wasser besprüht, und zwar wird hier so viel Wasser zugesetzt, als dem in der Schwefelammonlauge enthaltenen Wasser - das ja aus der Anlage abgesogen wird - entspricht.

Aus der beigefügten Zeichnung kann der Gang des Verfahrens leicht ersehen werden. Daraus geht hervor, daß das Verfahren außerordentlich einfach

durchzuführen ist, sehr wenig Wartung braucht, und daß die gesamte Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentfernung durch keinerlei fremde Materialien sondern lediglich durch Dampf erfolgt. Da das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff zunächst in Form einer Lauge gewonnen werden, so ist die Aufarbeitung derselben auch unabhängig vom Standort möglich, was in Fällen einer zentralen Verarbeitung eine besondere Bedeutung hat.



058

Gleichzeitige Gewinnung von  $NH_3+H_2S$  aus Destillationsgasen nach dem kombinierten Alkalidverfahren unter Abscheidung dieser Gasbestandteile als Schwefelammonlauge.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

UN-Formal A 4

28.12.37.84.

2847 27. Jan. 1938



TITLE PAGE

3. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases.

Frame Nos. 57 - 64

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3

Unser Zeichen: O.2.12784. No/P.

Ludwigshafen a. Rh., den 21. Mai 1941.

057

Verfahren zur Reinigung von Gasen.

Zusatz zu Patent .... (Patentanm. I.60 304 IVb/26d).

Im Patent .... (Patentanmeldung I 60 304 IVb/26d) ist ein Verfahren zur Reinigung von Gasen, die neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, durch Auswaschen mit Wasser in Gegenwart ausreichender Mengen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur geschützt, wobei dieses Auswaschen in einer ersten Stufe während einer so kurzen Berührungszeit zwischen Gas und Waschflüssigkeit erfolgt, dass praktisch keine Kohlensäure durch die Flüssigkeit aufgenommen wird, worauf das Gas in einer zweiten Waschstufe ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur durch Waschen mit Wasser oder Gaswasser in an sich bekannter Weise von Ammoniak befreit wird.

Im Patent .... (Patentanmeldung I 60 465 IVb/26d) ist weiterhin gezeigt, dass man bei diesem Verfahren für die Anwesenheit genügender Mengen Ammoniak in der ersten Gaswaschstufe dadurch sorgen kann, dass man dieser Stufe freies Ammoniak aus anderer Quelle als aus den bei der Gasreinigung anfallenden Flüssigkeiten oder aber ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, zuführt, oder dass man, wenn das zu reinigende Gas genügend Ammoniak enthält, auf eine Zuführung von Ammoniak zur ersten Waschstufe überhaupt verzichten kann. Weiterhin wurde dort gezeigt, dass

man in der zweiten Waschstufe das Ammoniak aus dem Gas auch mit Hilfe von Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe entfernen kann.

Im Patent .... (Patentanmeldung I 61 637 IVb/26d) wurde gezeigt, dass man in der zweiten Stufe das noch im Gas verbleibende Ammoniak durch schwer flüchtige, schwache anorganische oder organische Säuren entfernen kann, deren Ammoniumsalze in wässriger Lösung in der Hitze gespalten werden. Dabei kann man in der Weise arbeiten, dass man die in der ersten Stufe gebildete Flüssigkeit oder die aus ihr beim Erhitzen entweichenden Dämpfe mit den schwer flüchtigen schwachen Säuren behandelt und dadurch in schwache gasförmige Säuren einerseits und Ammoniak andererseits zerlegt und die schwer flüchtigen Säuren sowohl für diese Zerlegung als auch für die Auswaschung des Gases in der zweiten Stufe benutzt.

Im Patent .... (Patentanmeldung I 62 246 IVb/26d) ist endlich gezeigt, dass es bei der geschilderten Arbeitsweise vorteilhaft ist, das zur vollständigen Auswaschung des Schwefelwasserstoffs benötigte Ammoniak in flüssiger, gasförmiger oder gelöster Form an verschiedenen Stellen in die Waschanlage einzuführen, bevor das Gas von dem Schwefelwasserstoff befreit ist.

Bei der praktischen Durchführung dieser Arbeitsweisen verfährt man in der Regel derart, dass man sowohl die erste als auch die zweite Gaswaschstufe mit Wasser oder Gaswasser oder wässrigen Flüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung durchführt, die hierbei gewonnenen wässrigen Lösungen erhitzt, sodass Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure daraus entweichen, und diese Dämpfe nun mit Hilfe von schwach organischen Säuren, die Ammoniak in der Kälte zu binden ver-

mögen und von ihm durch Erhitzen wieder befreit werden können, in Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure einerseits, Ammoniak andererseits zerlegt. Ein Teil des so gewonnenen Ammoniaks wird dann erforderlichenfalls in die erste Gaswaschstufe zurückgeführt, um dort für das Vorhandensein der notwendigen Ammoniakmenge zu sorgen. Wenn man hierbei die in der ersten Stufe nicht benötigte Menge Ammoniak in Form einer konzentrierten Lösung von Schwefelammonium und bzw. oder Ammoniumcarbonaten gewinnen will, muss man die zuvor abgetrennten, schwachen gasförmigen Säuren, nämlich Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure einerseits und das Ammoniak andererseits wieder zusammenführen und zu einer wässrigen Lösung verdichten.

Es wurde nun gefunden, dass man bei der geschilderten Arbeitsweise konzentrierte Lösungen von Schwefelammonium und bzw. oder Ammoniumcarbonaten wesentlich einfacher gewinnen kann, wenn man die wässrigen, einerseits Ammoniak, andererseits Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure enthaltenden Waschflüssigkeiten erhitzt und die hierbei entweichenden Dämpfe zum Teil durch physikalische oder chemische Trennung, insbesondere durch fraktionierte Kondensation oder durch Behandlung mit schwach sauren organischen Stoffen in Ammoniak einerseits, schwache gasförmige Säuren andererseits zerlegt, während die restlichen, bei der Erhitzung der Waschflüssigkeiten gebildeten Dämpfe, gegebenenfalls nach Zusatz der bei der Zerlegung des anderen Teiles gewonnenen schwachen gasförmigen Säuren, unmittelbar zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von Schwefelammonium und bzw. oder Ammoniumcarbonaten kondensiert werden.

Hierbei wird nur eine so grosse Menge der Dämpfe in Ammoniak einerseits und schwache gasförmige Säuren andererseits zerlegt, wie Ammoniak in der ersten Waschstufe über die im Gas ohnehin enthaltene Menge hinaus benötigt wird. Die Anlage für die genannte Zerlegung kann also entsprechend kleiner sein als bei der bisher üblichen Arbeitsweise, da sie nicht mehr diejenigen Mengen Ammoniak und schwacher gasförmiger Säuren zu zerlegen braucht, die ohnehin zu konzentrierten Lösungen der Ammonsalze der schwachen gasförmigen Säuren kondensiert werden sollen. Entsprechend ist auch der Energieverbrauch für die genannte Zerlegung geringer.

Darüber hinaus hat die Arbeitsweise noch den Vorteil, dass gleichzeitig auch die vom Ammoniak abgetrennten schwachen gasförmigen Säuren durch das verbleibende Ammoniak mitgebunden werden können, obwohl im Vergleich zu der Menge der schwachen gasförmigen Säuren die in der Anlage entbehrliche Menge Ammoniak, d.h. die Menge Ammoniak, die nicht wieder zur Gasreinigung zurückgeführt werden muss, in der Regel kleiner ist als dem stöchiometrischen Verhältnis zu den schwachen gasförmigen Säuren entspricht.

Beispiel.

(vgl. die anliegende Zeichnung).

Stündlich werden 5000 cbm Kokereigas, das neben 1,2% Cyanwasserstoff im cbm 6 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff und 50 g Kohlensäure enthält, im Kühler 1 auf etwa 20° gekühlt. Dabei werden stündlich 1,7 cbm Gaswasser gebildet, das sich im Behälter 2 sammelt. Das gekühlte Gas gelangt durch einen mit Glockenböden ausgestatteten Wäscher 3, der von oben durch die Leitung 4 mit stündlich 1,5 cbm Wasser und durch die Leitung 5 mit stündlich etwa 3,5 cbm eines Gas-

wassers berieselt wird, das in der unten beschriebenen Weise gewonnen wird. Der Glockenbodenwäscher ist so bemessen, dass das Gas weniger als eine Sekunde mit der Waschflüssigkeit in Berührung bleibt. Die aus dem Wäscher 3 abfließende Flüssigkeit sammelt sich im Behälter 6. Das Gas gelangt nunmehr mit einem Gehalt von etwa 6 g Ammoniak, 0,6 g Schwefelwasserstoff und 47 g Kohlensäure im cbm in die Waschtürme 7 und 8, wo es bei einer Berührungszeit von etwa 1 1/2 Minuten von seinem Ammoniakgehalt befreit wird. Als Waschflüssigkeit dienen stündlich 2,8 cbm Wasser, das bei 9 auf den Waschturm 8 aufgegeben wird. Die aus diesem Waschturm abfließende Flüssigkeit sammelt sich im Behälter 10 und gelangt von dort bei 11 in den Waschturm 7. Aus diesem sammelt sich die Flüssigkeit im Behälter 12. Von dort fließt sie in die Mischvorrichtung 13, wo durch Zuführung von Ammoniak aus der Leitung 14 ihr Ammoniakgehalt auf etwa 3% erhöht wird. Sie gelangt dann bei 5 in den Wäscher 3. Dem Waschturm 7 wird gleichzeitig bei 11 über die Leitung 11a das im Behälter 2 sich sammelnde Gaswasser zugeführt. Das gereinigte Gas verlässt die Waschvorrichtungen bei 15. Es enthält neben Spuren Ammoniak im cbm nur etwa 0,5 g Schwefelwasserstoff und etwa 38 g Kohlensäure. Es kann nun in beliebiger Weise von Benzol und dem restlichen Schwefelwasserstoff gereinigt werden und zwar sowohl unter gewöhnlichem, als auch unter erhöhtem Druck, z.B. bei dem Druck der Ferngasleitung.

Aus dem Behälter 6 gelangen stündlich etwa 6 cbm einer wässrigen Flüssigkeit mit etwa 105 kg Ammoniak, 47,5 kg Schwefelwasserstoff und 60 kg Kohlensäure auf den Abtreiber 16, wo die Flüssigkeit durch bei 17 zugeführten Dampf erhitzt wird. Die aus dem Abtreiber abfließende Flüssigkeit gibt in einem Wärmeaustauscher 18 ihre Wärme an die

zufließende kalte Lösung ab. Sie kann dann bei 19 abgeleitet und gewünschtenfalls von dort bei 4 bzw. 9 auf die Wascheinrichtungen 3 bzw. 8 aufgegeben werden. Die im Abtreiber 16 entstehenden Dämpfe werden in dem Déphlegmator 20 auf etwa 60 bis 70° gekühlt. Hiernach wird der Gasstrom bei 21 geteilt. Der eine Teil (z.B. etwa 30% der gesamten Dämpfe) gelangt in einen Kühler 22 und wird dort zu einer konzentrierten wässrigen Lösung verdichtet, die sich im Behälter 23 sammelt und deren Menge stündlich etwa 280 kg beträgt. Sie enthält etwa 20% Ammoniak, etwa 17% Schwefelwasserstoff und etwa 21% Kohlensäure. Der andere Teil der Dämpfe gelangt von 21 in eine Wascheinrichtung 24 und wird dort mit stündlich 1,5 cbm einer zwischen 210 und 280° siedenden Xylenolfraktion gewaschen. In dieser Vorrichtung wird durch Kühlung oder Erhitzung mittels der Schlange 25 eine Temperatur von etwa 30 bis 40° aufrecht erhalten. Der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure entweichen durch die Leitung 26 und werden ebenfalls dem Kühler 22 zugeführt. Das mit Ammoniak beladene Xylenol gelangt über die Rohrleitung 27 in die Wiederbelebungs-kolonnen 28, wo sie mittels der Heizvorrichtung 29 auf 100 bis 120° erwärmt wird. Das Ammoniak entweicht in die Leitung 14 und wird durch diese der Mischvorrichtung 13 zugeführt. Das vom Ammoniak befreite Xylenol gelangt in einen Kühler 30 und von dort wieder in die Wascheinrichtung 24 zurück.

Würde man in der bisher üblichen Weise die gesamten, aus dem Abtreiber 16 entweichenden Dämpfe in Ammoniak einerseits, schwache gasförmige Säuren andererseits zerlegen, so benötigt man stündlich 2,1 cbm Xylenol und für den Betrieb der Wascheinrichtung 24 mit der Wiederbelebungs-kolonnen 28 entsprechend grössere Energiemengen. Ausserdem

müsste dann zur Vereinigung des Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure mit einem Teil des Ammoniaks eine besondere Absorptionsanlage vorgesehen werden.

Patentanspruch.

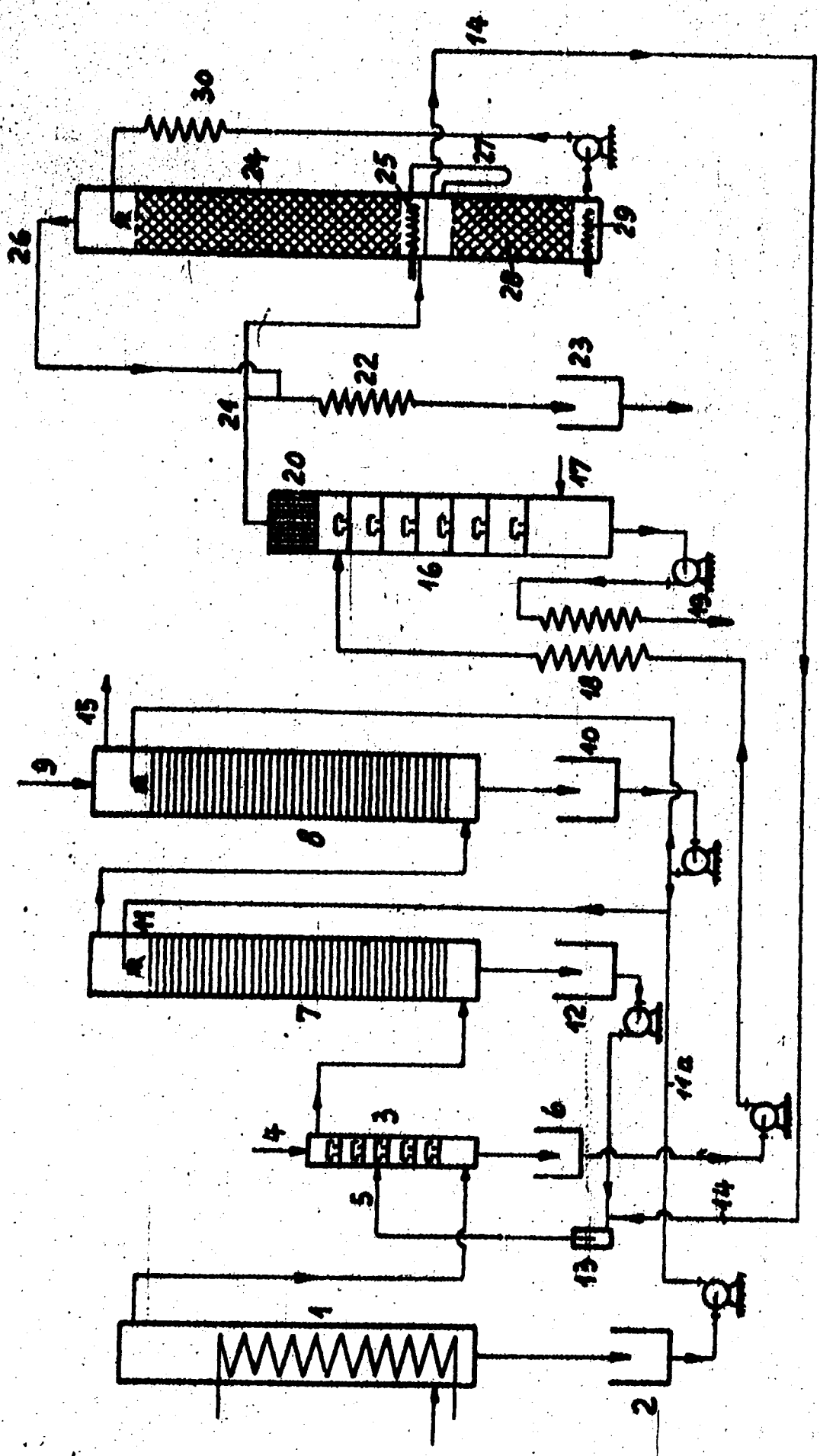
Weiterbildung des Verfahrens nach Patent .... (Patentanmeldung I 60 304 IVb/26d), dadurch gekennzeichnet, dass man die Ammoniak, Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure enthaltenden wässrigen Waschflüssigkeiten erhitzt und einen Teil der gebildeten Dämpfe, dessen Ammoniakgehalt zur ersten Stufe der Gaswaschung zurückgeführt werden soll, in Ammoniak einerseits, Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure andererseits zerlegt, während die restlichen ammoniak-, schwefelwasserstoff- und bzw. oder kohlen säurehaltigen Dämpfe, gegebenenfalls nach Zusatz der bei der Zerlegung des anderen Teils entweichenden Menge Schwefelwasserstoff und bzw. oder Kohlensäure, zu einer konzentrierten Lösung von Schwefelammonium und bzw. oder Ammoniumcarbonaten verdichtet werden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Zeichnung.



084



TITLE PAGE

4. Abscheidung schwacher gasförmiger Säuren  
aus Gasen.  
Separation of weak gaseous acids  
from gases.

Frame Nos. 65 - 69

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.12389. We/P.

Ludwigshafen a.Rh., den 10. Oktober 1940.

065

## Abscheidung schwacher gasförmiger Säuren aus Gasen.

---

Es ist bekannt, schwache gasförmige Säuren, wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, aus Gasen, die auch Ammoniak enthalten können, dadurch abzuscheiden, dass man die Gase bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser wäscht, wobei im Falle der Behandlung von Gasen, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nebeneinander enthalten, unter Einhaltung einer solchen Berührungszeit gearbeitet wird, dass nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch Kohlensäure aus dem Gas entfernt wird. Das hiernach im Gas vorhandene Ammoniak wird durch Waschen mit Wasser oder Gaswasser oder Flüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung entfernt. Hierbei ergibt sich häufig eine Schwierigkeit dadurch, dass das Gas entweder kein Ammoniak oder nur ungenügende Mengen davon enthält. Man ist in solchen Fällen gezwungen, Ammoniak aus fremder Quelle in das Verfahren einzuführen, was umständlich ist und zusätzliche Kosten verursacht.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Schwierigkeiten vermeidet, wenn man aus mindestens einer der bei der Gaswaschung gewonnenen Flüssigkeiten freies Ammoniak in gasförmigem Zustand gewinnt und dieses wieder der ersten Waschstufe zuführt. Das in der ersten Stufe benötigte Ammoniak kann entweder dem zu reinigenden Gas oder (weniger zweckmässig

auch dem zur Berieselung dienenden Wasser zugefügt werden, wobei die Berieselung also im letzten Fall mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak erfolgt.

Die Gewinnung von freiem Ammoniak in gasförmigem Zustand aus den Waschflüssigkeiten kann in beliebiger Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann man die Flüssigkeit erhitzen, insbesondere durch Einleiten von Dampf, und dadurch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und bezw. oder Kohlensäure austreiben. Die Dämpfe können dann mässig gekühlt werden, wobei eine konzentrierte Ammonsulfid- und bezw. oder Ammoniumcarbonatlösung entsteht; das übrig bleibende freie Ammoniak wird entweder unmittelbar dem rohen Gas zugesetzt oder in Wasser zu einer 2-4% Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit gelöst, mit der die erste Stufe der Gaswaschung durchgeführt wird.

Die Waschflüssigkeiten oder die beim Erhitzen daraus gebildeten Dämpfe können aber auch auf chemischem Wege zerlegt werden. Dies ist z.B. möglich, indem man die Flüssigkeit oder die daraus beim Erhitzen gebildeten Dämpfe mit starken organischen Basen oder auch mit schwachen nicht flüchtigen Säuren oder deren Salzen behandelt. Je nach der Art der verwendeten Stoffe wird entweder der Schwefelwasserstoff und bezw. oder die Kohlensäure gebunden und reines Ammoniak in Freiheit gesetzt, oder aber das Ammoniak wird gebunden, während die schwachen gasförmigen Säuren entweichen. Bei der Anwendung dieser Verfahren hält man zweckmässig Temperaturen zwischen etwa 50 und 90° ein. Arbeitet man beispielsweise mit starken organischen Basen oder mit alkalisch reagierenden Salzen der vorgenannten Art, so werden die schwachen gasförmigen Säuren, wie Schwefelwasserstoff und bezw. oder Kohlensäure, gebunden, während das Ammoniak ungebunden bleibt und aus der Lösung entweichen kann. Arbeitet man dagegen mit sauren Stoffen der oben ge-

nannten Art, so entweichen die schwachen gasförmigen Säuren, während das Ammoniak gebunden wird und durch nachträgliches Erhitzen aus den Lösungen gasförmig in reiner Form gewonnen werden kann.

Die Gaswaschung kann unter gewöhnlichem oder auch unter erniedrigtem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Das Arbeiten unter erhöhtem Druck ist dann besonders vorteilhaft, wenn man das gereinigte Gas unter Druck weiterverarbeiten oder seiner Verwendung zuführen will, wie es z.B. bei der Ferngasversorgung oder auch bei vielen katalytischen Gasreaktionen der Fall ist. Beim Arbeiten unter erhöhtem Druck hat man den weiteren Vorteil, dass man auch eine etwa noch notwendige Feinreinigung des Gases unter erhöhtem Druck und dadurch in besonders wirksamer Weise durchführen kann. Z.B. kann man zur Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff das Gas einer Nachreinigung mit wässrigem Ammoniak unter erhöhtem Druck unterziehen und die hierbei gebildete Flüssigkeit zusammen mit der in der ersten Stufe des Verfahrens gewonnenen verarbeiten.

#### Beispiel.

Man leitet stündlich 100 cbm konvertiertes Wassergas mit 33%  $\text{CO}_2$ , 2%  $\text{CO}$ , 63%  $\text{H}_2$ , 1%  $\text{CH}_4$  und 1%  $\text{N}_2$  durch drei hintereinandergeschaltete, mit Raschig-Ringen gefüllte Türme. Die Aufenthaltszeit des Gases beträgt in jedem Turm eine Minute. Der erste Turm, in den das zu reinigende Gas eingeleitet wird, wird mit einer etwa 20prozentigen Ammoniumcarbonatlösung berieselt. Aus dem ersten Waschturm tritt das vorgereinigte Gas mit noch etwa 10%  $\text{CO}_2$  in den zweiten Turm ein. Dieser Waschturm wird stündlich mit 250 Ltr. einer etwa 20prozentigen Ammoniaklösung berieselt, wobei die Kohlensäure bis auf weniger als 0,1% ausgewaschen wird. Das Gas enthält nunmehr 1 bis 2%  $\text{NH}_3$  und tritt in einen dritten Turm ein, in dem das Ammoniak mit stündlich 250 Ltr. Wasser ausgewaschen

wird. Die von jedem Waschturm ablaufende Waschflüssigkeit wird teils im Kreislauf auf denselben Turm zurückgeführt und zum Teil dem jeweils vorhergehenden Turm zugeführt. Aus dem ersten Waschturm, in den das zu waschende Rohgas eintritt, werden stündlich 500 Ltr. einer Lösung abgezogen, die 21 bis 22 Gewichtsprozent Ammoniumcarbonat enthält.

Diese Lösung wird nunmehr in einem Abtreiber auf 100° erhitzt. Das hierbei gebildete Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf enthaltende Dämpfegemisch wird auf etwa 70° gekühlt und das hierbei gebildete Kondensat in den Abtreiber zurückgeführt. Die weitgehend von Wasser befreiten Dämpfe werden nunmehr in einen Reaktionsturm eingeleitet, in dem sie mit stündlich 1 cbm Xylenol bei etwa 30° berieselt werden. Die Kohlensäure entweicht aus dem oberen Teil des Turmes praktisch ammoniakfrei, während das Ammoniak von dem Xylenol absorbiert wird. Das mit Ammoniak gesättigte Xylenol wird nunmehr auf 110° erhitzt, wobei etwa 66 cbm Ammoniak entweichen, die praktisch CO<sub>2</sub>-frei sind. Dieses Ammoniak wird in 250 Ltr. Wasser zu einer etwa 20prozentigen Lösung kondensiert, die zur Berieselung des von Kohlensäure zu befreienden Gases im zweiten Waschturm dient.

#### Patentanspruch.

Verfahren zur Abscheidung schwacher gasförmiger Säuren aus Gasen durch Auswaschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ammoniak, wobei im Falle der Behandlung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nebeneinander enthaltenden Gasen eine solche Berührungszeit gewählt wird, dass nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch Kohlensäure aus dem Gas entfernt wird, und anschließende Entfernung des noch im Gas vorhandenen Ammoniaks durch Waschen mit

A  
Wasser oder Gaswasser, dadurch gekennzeichnet, dass man aus mindestens einer der hierbei gebildeten Flüssigkeiten freies Ammoniak in gasförmigem Zustand gewinnt und dieses wieder der ersten Gaswaschung zuführt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

doppelt.

TITLE PAGE

5. Abscheidung von Schwefelwasserstoff  
aus Gasen.  
Separation of hydrogen sulfide from gases.

Frame Nos. 70 - 76



# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.1238B. We/P.

Ludwigshafen a. Rh., den 10. Oktober 1940.

079

## Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen.

Es ist seit langem bekannt, Schwefelwasserstoff dadurch aus Gasen zu entfernen, dass man sie mit Ammoniak versetzt und sie darauf zuerst mit gereinigtem Ammoniakwasser und dann mit reinem Wasser wäscht. Dieses Verfahren hat sich aber nicht einbürgern können, hauptsächlich aus folgenden Gründen: Wenn man ein Gas, das schwache gasförmige Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und Ammoniak enthält, mit Wasser berieselt, bildet sich eine Lösung, die die Ammoniumsalze der schwachen gasförmigen Säuren enthält, in der Regel aber stark verdünnt ist, sodass bei ihrer weiteren Verarbeitung viel Wärme, z.B. in Form von Dampf, aufgewendet werden muss. Wäscht man beispielsweise ein Kokereigas, das im cbm etwa 5-10 g Ammoniak und daneben 0,5-1% Schwefelwasserstoff und 2-3% Kohlendioxyd enthält, mit Wasser, so erhält man ein Gaswasser, das nur etwa 1-2% Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfid enthält. Dabei wird gleichzeitig nur ein kleiner Bruchteil, in der Regel nur etwa 20-30%, des im Rohgas insgesamt enthaltenen Schwefelwasserstoffs ausgewaschen. Es kommt hinzu, dass der Schwefelwasserstoff, soweit er überhaupt gewonnen werden kann, stark mit Kohlensäure verdünnt ist und daher nur schwierig oder überhaupt nicht verwertet werden kann.

Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, die Gasreinigung mit Hilfe von Ammoniak zu verbessern, doch hat sich bisher keine

praktisch brauchbare Lösung ergeben. Allen diesen Vorschlägen ist gemeinsam, dass ausser dem Schwefelwasserstoff stets auch erhebliche Mengen Kohlensäure aus den Gasen ausgewaschen werden, obwohl deren Entfernung aus dem Gas häufig gar nicht erforderlich ist, und obwohl der aus den Waschflüssigkeiten gewonnene Schwefelwasserstoff durch die Kohlensäure verdünnt wird, und dass die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus den Gasen unvollständig verläuft, oder dass sogar zunächst die Kohlensäure aus den Gasen entfernt wird, ehe die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs überhaupt gelingt. Eine selektive Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen, die auch Kohlensäure enthalten, ist erst durch einen Vorschlag möglich geworden, nach dem der Schwefelwasserstoff durch Wasser in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen, d.h. unterhalb etwa 5°, ausgewaschen werden soll. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass das Arbeiten bei tiefen Temperaturen, die man mit gewöhnlichem Kühlwasser nicht erreichen kann, zusätzliche Einrichtungen und laufende Kosten für die Kühlung erfordert, und dass bei den tiefen Temperaturen stets die Gefahr von Naphthalinausscheidungen aus dem Gas besteht, die zu Verstopfungen Anlass geben können.

Es wurde nun gefunden, dass man Schwefelwasserstoff aus Gasen, die auch Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in einfacher Weise durch Auswaschen mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak selektiv abscheiden kann, wenn man die Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit so kurz hält, dass praktisch keine Kohlensäure durch die Flüssigkeit aufgenommen wird. Bei dieser Behandlung nimmt das Gas Ammoniak auf, das in beliebiger Weise, z.B. durch eine Behandlung mit Säuren, aus dem Gas abgeschieden werden kann.

Das Verfahren ist von besonderer Bedeutung für die Reinigung von Destillationsgasen, wie Kokereigas und Schwelgas, die in der Regel

Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nebeneinander enthalten.

Es ist zwar bekannt, bei der Behandlung von Gasen, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthalten, mit alkalisch reagierenden Waschflüssigkeiten, die durch Erhitzen wiederbelebt werden, den Schwefelwasserstoff dadurch selektiv auszuwaschen, dass man die Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit sehr kurz hält und für eine feine Verteilung der Flüssigkeit sorgt. Dieses bekannte Verfahren gibt aber keinen Hinweis auf das vorliegende, da wässrige Lösungen von Ammoniak nicht durch Erhitzen wiederbelebt werden können und sich auch sonst wesentlich anders verhalten als die bei den bekannten Verfahren benutzten Waschflüssigkeiten. Tatsächlich hat man eine solche Übertragung auch nicht versucht, sondern suchte die selektive Auswaschung des Schwefelwasserstoffs mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak in anderer Weise zu erreichen, insbesondere durch die oben erwähnte Anwendung tiefer Temperaturen. Gegenüber der Verwendung alkalisch reagierender Waschflüssigkeiten, die durch Erhitzen wiederbelebt werden, besteht ein wesentlicher Unterschied auch darin, dass im bekannten Fall eine feine Verteilung der Waschflüssigkeit unbedingt notwendig ist, wenn man den Schwefelwasserstoff selektiv auswaschen will; im vorliegenden Falle arbeitet man dagegen zweckmässig in Glockenbodenwäschern oder ähnlichen Vorrichtungen, in denen die Flüssigkeit nicht so fein verteilt wird.

Das für die Entfernung des Schwefelwasserstoffs benötigte Ammoniak kann entweder dem zu reinigenden Gas - wenn es nicht schon genügend Ammoniak enthält - oder dem zur Berieselung dienenden Wasser zugefügt werden, wobei die Berieselung also im letzten Fall mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak erfolgt.

Wenn das zu reinigende Gas nicht genügend Ammoniak enthält, kann es zweckmässig sein, aus der gebrauchten Waschflüssigkeit freies Ammo-

niak zu gewinnen und dieses der Gaswaschung wieder zuzuführen. Beispielsweise kann man die Flüssigkeit erhitzen, insbesondere durch Einleiten von Dampf, und dadurch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und gegebenenfalls Kohlensäure austreiben. Die Dämpfe können dann gekühlt werden, wobei ein verhältnismässig konzentriertes Gaswasser abgeschieden wird, das auch ziemlich viel freies Ammoniak enthält. Dieses kann dann unmittelbar für die Gaswaschung in der ersten Stufe verwendet werden. Man kann auch aus den beim Erhitzen der Waschflüssigkeit gebildeten Dämpfen zunächst eine konzentrierte Ammonsulfidlösung, die gegebenenfalls auch Ammoniumcarbonat enthält, abscheiden, und das übrigbleibende freie Ammoniak entweder unmittelbar dem rohen Gas zusetzen, oder es in Wasser zu einer 2-4% Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit lösen und mit dieser die Gaswaschung durchführen. Man kann aber für die Gaswaschung auch Flüssigkeiten verwenden, die höhere Ammoniakkonzentrationen aufweisen.

Die Waschflüssigkeit oder die beim Erhitzen daraus gebildeten Dämpfe können aber auch auf chemischem Wege zerlegt werden. Dies ist z.B. möglich, indem man die Flüssigkeit oder die daraus beim Erhitzen gebildeten Dämpfe mit starken organischen Basen oder auch mit schwachen nicht flüchtigen Säuren oder deren Salzen behandelt. Je nach der Art der verwendeten Stoffe wird entweder der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure gebunden und reines Ammoniak in Freiheit gesetzt, oder aber das Ammoniak wird gebunden, während die schwachen gasförmigen Säuren entweichen. Bei der Anwendung dieser Verfahren hält man zweckmässig Temperaturen zwischen etwa 50 und 90° ein. Arbeitet man beispielsweise mit starken organischen Basen oder mit alkalisch reagierenden Salzen der vorgenannten Art, so werden die schwachen gasförmigen Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, gebunden, wäh-

rend das Ammoniak ungebunden bleibt und aus der Lösung entweichen kann. Arbeitet man dagegen mit sauren Stoffen der oben genannten Art, so entweichen die schwachen gasförmigen Säuren, während das Ammoniak gebunden wird und durch nachträgliches Erhitzen aus den Lösungen in reiner Form gewonnen werden kann.

Man kann auch die gebrauchte Waschflüssigkeit erhitzen und die entweichenden Dämpfe zu einer konzentrierten Ammonsulfidlösung verdichten oder durch starke Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, leiten, wobei aus diesen Säuren Ammoniumsalze gebildet werden, während der Schwefelwasserstoff ungebunden entweicht und nunmehr beliebig weiterverarbeitet werden kann, z.B. auf Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure oder Sulfite, insbesondere Ammonsulfite, die zu Ammonsulfat umgesetzt werden können.

Das Verfahren kann unter gewöhnlichem oder auch unter erniedrigtem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Das Arbeiten unter erhöhtem Druck ist dann besonders vorteilhaft, wenn man das gereinigte Gas unter Druck weiterverarbeiten oder seiner Verwendung zuführen will, wie es z.B. bei der Ferngasversorgung oder auch bei vielen katalytischen Gasreaktionen der Fall ist. Beim Arbeiten unter erhöhtem Druck hat man den weiteren Vorteil, dass man auch eine etwa noch notwendige Feinreinigung des Gases unter erhöhtem Druck und dadurch in besonders wirksamer Weise durchführen kann. Z.B. kann man zur Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff das Gas einer Nachreinigung mit wässrigem Ammoniak unter erhöhtem Druck unterziehen und die hierbei gebildete Flüssigkeit zusammen mit der im Verfahren selbst gewonnenen verarbeiten.

Beispiel 1.

Man leitet stündlich 1000 cbm Kokereigas, das im cbm 6 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff, 50 g Kohlendioxyd und daneben 1,2% Cyanwasserstoff enthält und aus dem durch Kühlung das Wasser abgetrennt ist, in einen Waschturm, der mit Raschig-Ringen gefüllt und so bemessen ist, dass das Gas 5 Sekunden darin verweilt. Dieser Waschturm wird stündlich mit  $\frac{3}{4}$  cbm einer 2% Ammoniak enthaltenden wässrigen Flüssigkeit bespritzt, die aus Wasser und Ammoniak gebildet wird. Die von dem Waschturm abfließende Lösung enthält 1,9% Ammoniak, 1,3% Schwefelwasserstoff und 0,8% Kohlendioxyd. Das den Waschturm verlassende Gas enthält nunmehr nur noch Spuren Schwefelwasserstoff, aber den größten Teil der Kohlensäure und im cbm etwa 6 g Ammoniak.

Die aus dem Waschturm abfließende Flüssigkeit, die in der Hauptsache Ammoniumsulfid enthält, wird über einen Wärmeaustauscher in eine Kolonne geführt, deren unterer Teil mit Dampf erhitzt wird. Die entweichenden Dämpfe von Ammoniumsulfid werden auf etwa 70° gekühlt, derart, dass ein im wesentlichen aus Wasser bestehendes Kondensat in die Kolonne zurückgeführt wird, während Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit verhältnismässig wenig Wasser in einen Kühler gelangen und dort zu einer 20-25prozentigen Ammoniumsulfidlösung kondensiert werden. Aus dem unteren Teil der Kolonne wird ein Abwasser abgezogen, das praktisch frei von Ammoniak und Schwefelwasserstoff ist.

Beispiel 2.

Stündlich leitet man 10000 cbm eines aus Ülschiefer gewonnenen Schwelgases mit 4 g Ammoniak, 5 g Schwefelwasserstoff und 8% Kohlendioxyd im cbm in einen Glockenbodenwäscher, in den von oben 3 cbm 3prozentiges Ammoniakwasser eingeführt werden. Die Aufenthaltsdauer

des Gases beträgt weniger als 1 Sekunde. Hierbei wird der Schwefelwasserstoff des Gases praktisch vollständig von dem Ammoniakwasser aufgenommen; der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd und Ammoniak wird praktisch nicht verändert.

Die Flüssigkeit aus dem Waschturm gelangt in einen Sättiger, der mit heisser Schwefelsäure gefüllt ist. Aus diesem entweicht ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Wasserdampf, das gegebenenfalls zur Vorwärmung der aus dem Waschturm kommenden Flüssigkeit dienen kann, während das Ammoniak als Ammonsulfat gebunden wird und in üblicher Weise durch Eindampfen gewonnen werden kann. Der Schwefelwasserstoff kann zu Schwefelsäure verarbeitet werden, die dann zur Füllung des Sättigers dienen kann.

Das Verfahren des Patents ... (Anmeldung 1.60 304 IVb/26d) wird hier nicht beansprucht.

Patentanspruch.

Verfahren zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen, die auch Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, durch Auswaschen mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass die Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit so kurz gehalten wird, dass praktisch keine Kohlensäure durch die Flüssigkeit aufgenommen wird.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

TITLE PAGE

6. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases.

Frame Nos. 77 - 84



# I. G. FARBENINDUSTRIE/AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schulte, Vorsitz

Fritz Beyer, Heinrich Ehrlich, August v. Erdmann, Carl Franke, Fritz von Harz, Christian Schmeider, Georg v. Schützler

Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Giese

Die Herren: Max Brüggemann, Ernst Geyde, Heinrich Göttsch, Bernhard Gull, Paul Hoffinger, Max Meyer, Constantin Jacob, Friedrich Jähne, Hans Kötter, Carl L. Löffelholz, Wilhelm E. Mann, Heinrich Oster, Wilhelm Otto, Otto Schell, Hermann Walter, Hans Wulker, Eduard Weber-Andreas, Carl Wörster

(6)

Unser Zeichen: Q.Z.10975. We/P.

Ludwigshafen a. Rh., den 16. August 1938.

077

Verfahren zur Reinigung von Gasen.

Zusatz zum Patent .... (Anmeldung I.60 304 IVb/26 d).

Im Patent .... (Anmeldung I.60 304 IVb/26d) ist gezeigt, dass man Gase, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in vorteilhafter Weise reinigen kann, wenn man das Gas zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Berührungzeit des Gases mit der Waschflüssigkeit in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt, dann in einer zweiten Waschstufe bei gewöhnlicher Temperatur, aber wesentlich grösserer Berührungzeit des Gases mit der Flüssigkeit mit Wasser oder Gaswasser das Ammoniak abscheidet, aus der hierbei gebildeten Flüssigkeit freies Ammoniak gewinnt und dieses der ersten Waschstufe zuführt.

Im Patent .... (Anmeldung I.60 465 IVd/26d) ist weiter gezeigt, dass es bei der Behandlung derartiger Gase häufig vorteilhaft ist, wenn man in einer ersten Waschstufe in Gegenwart von Ammoniak das Gas unter Aufrechterhaltung einer kurzen Berührungzeit des Gases mit der Waschflüssigkeit mit Wasser oder Gaswasser behandelt, wobei man dieser Waschstufe freies Ammoniak aus anderer Quelle oder auch ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, zuführt, oder wenn das zu reinigende Gas genügend Ammoniak enthält, auf eine Zufuhr von Ammoniak zu dieser Waschstufe über-

haupt verzichtet, und alsdann in einer zweiten Waschstufe das im Gas enthaltene Ammoniak entweder mit Wasser oder Gaswasser bei grösserer Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit, oder aber mit Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe auswäscht.

Nach dem Patent .... (Anmeldung I. 61 637 IVb/26d) kann dieses Verfahren auch in der Weise ausgeführt werden, dass man das zu reinigende Gas in einer ersten Stufe in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt und in einer zweiten Stufe das noch im Gas verbleibende Ammoniak durch schwer flüchtige, schwache anorganische oder organische Säuren, deren Ammoniumsalze in wässriger Lösung in der Hitze gespalten werden, entfernt. Dabei kann man die in der ersten Stufe gebildete Flüssigkeit oder die daraus beim Erhitzen entweichenden Dämpfe mit den schwer flüchtigen schwachen Säuren behandeln und dadurch in schwache gasförmige Säuren einerseits und Ammoniak andererseits zerlegen und die schwer flüchtigen Säuren sowohl für diese Zerlegung als auch für die Auswaschung des Gases in der zweiten Stufe benutzen.

Es wurde nun gefunden, dass es in der ersten Waschstufe dieses Verfahrens vorteilhaft ist, das zur vollständigen Auswaschung der schwachen gasförmigen Säuren, wie Schwefelwasserstoff und bezw. oder Kohlensäure aus den Gasen benötigte Ammoniak in flüssiger, gasförmiger oder gelöster Form an verschiedenen Stellen in die Waschvorrichtung einzuführen, und zwar bevor das Gas von den schwachen gasförmigen Säuren befreit ist. Man erzielt hierbei eine besonders weitgehende Reinigung und benötigt doch nur eine verhältnismässig

geringe Menge Ammoniak. Das Verfahren beruht darauf, dass auch bei sehr kurzer Berührungszeit zwischen dem Gas und der Waschflüssigkeit das Ammoniak schneller absorbiert wird als Kohlensäure und selbst als Schwefelwasserstoff. Infolgedessen wird bei der üblichen Arbeitsweise nach dem Gegenstromverfahren im unteren Teil des Waschturmes aus dem eingeführten Rohgas das Ammoniak sehr viel rascher abgeschieden als der Schwefelwasserstoff und andere schwache gasförmige Säuren. Hierdurch wird die für die Absorption zugeführte Ammoniakmenge nur teilweise für die Abscheidung der schwachen Säuren ausgenutzt. Durch das vorliegende Verfahren wird nun durch die Zugabe des Ammoniaks an verschiedenen Stellen dafür gesorgt, dass während der Bindung der schwachen gasförmigen Säuren stets genügend Ammoniak anwesend ist, ohne dass das Ammoniak zunächst aus dem Gas absorbiert und dadurch der Bindung der schwachen gasförmigen Säuren entzogen wird.

Man arbeitet zweckmässig bei gewöhnlicher Temperatur, etwa zwischen 15 und 25°. Man kann zwar auch bei tieferen Temperaturen, z.B. unter 0°, arbeiten; dabei treten aber Schwierigkeiten infolge von Naphthalin-Ausscheidungen auf, die zu Verstopfungen der Wascheinrichtungen führen und deren häufiges Ausdämpfen erforderlich machen. Will man nun bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff und Kohlensäure getrennt voneinander abscheiden, so muss man so verfahren, dass man in der ersten Waschstufe die Berührungsdauer zwischen dem Gas und der Waschflüssigkeit sehr kurz wählt. Nur unter dieser Bedingung wird bei gewöhnlicher Temperatur in der ersten Waschstufe die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs und fast keine Kohlensäure aus dem Gas abgeschieden.

Das Verfahren kann beispielsweise in der Weise ausgeführt werden, dass man in einer Waschvorrichtung das Rohgas, das z.B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthält, zunächst mit einem konzentrierten Ammoniakwasser kurze Zeit in Berührung bringt. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Konzentration des Ammoniaks in der wässrigen Flüssigkeit so hoch ist, dass ihre Ammoniakdampfspannung etwa dem Ammoniakgehalt des Rohgases entspricht oder sogar grösser als diese ist. Dadurch wird zunächst bei kurzer Berührungsdauer des Gases mit der Lösung Schwefelwasserstoff und eine geringe Menge Kohlensäure, aber kein Ammoniak aus dem Gas abgeschieden. Das Gas, das nunmehr den gleichen oder sogar einen höheren Ammoniakgehalt aufweist als das Rohgas, aus dem aber der Schwefelwasserstoff schon zu einem erheblichen Teil entfernt ist, gelangt nun in einen anderen Teil der Waschvorrichtung und wird dort im Gegenstrom ebenfalls bei kurzer Berührungszeit mit Wasser gewaschen, wobei das im Gas enthaltene Ammoniak und der Schwefelwasserstoff praktisch vollständig entfernt werden. Um den Ammoniakgehalt der zuerst angewandten Waschflüssigkeit möglichst weitgehend auszunutzen, ist es zweckmässig, die Waschflüssigkeiten in den beiden Wäscherteilen getrennt voneinander zu halten, doch kann man die aus der Waschvorrichtung abgezogenen Flüssigkeiten getrennt oder auch gemeinsam aufarbeiten. Nach der Behandlung verbleiben im Gas nur noch geringe Mengen Ammoniak, die entweder durch starke oder schwache Säuren oder auch durch saure Salzlösungen aus dem Gas entfernt werden. Sollen auch noch die letzten im Gas vorhandenen Spuren Schwefelwasserstoff beseitigt werden, so kann man das Gas einer Nachreinigung durch eines der üblichen

Verfahren, z.B. mit Hilfe von Polythionat- oder Sulfitbisulfitlösungen oder auch mit Gasreinigungsmassen oder aktiver Kohle, unterwerfen.

Anstatt das Ammoniak in wässriger Lösung zuzuführen, kann man auch gasförmiges Ammoniak in die Waschvorrichtung einführen.

Man kann auch so vorgehen, dass man die im unteren Teil der Waschvorrichtung abfließende Flüssigkeit, deren Ammoniakgehalt für die Aufnahme von schwachen gasförmigen Säuren nicht ausgenutzt ist, im Kreislauf in einer oder mehreren Stufen in die Waschvorrichtung zurückführt und gegebenenfalls noch weitere Mengen Ammoniak stufenweise einführt. Diese Arbeitsweise ist besonders vorteilhaft bei der Abscheidung von Kohlensäure aus Gasen.

Das für das Verfahren benötigte Ammoniak kann durch Zerlegen der bei der Gasreinigung gewonnenen Ammoniumcarbonat- oder Ammoniumsulfidlösungen hergestellt werden oder auch aus fremder Quelle stammen.

#### Beispiel.

Man leitet stündlich 5000 cbm Kokereigas mit 8 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff und 60 g Kohlensäure im cbm durch die Leitung 1 in einen Waschturm 2, der aus einer Anzahl aufeinandergesetzter Schüsse besteht. In den untersten Schuss 3 wird durch die Leitung 4 3-4prozentiges Ammoniakwasser eingeführt. Das Gas bleibt mit dieser Flüssigkeit etwa 1 Sekunde in Berührung. Dabei wird der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases auf 6 g im cbm herabgesetzt, während der Ammoniakgehalt auf etwa 12 g im cbm steigt. Die gebrauchte Flüssigkeit enthält den aus dem Gas aufgenommenen Schwefelwasserstoff als Ammoniumsulfid und fließt über die Leitung 5 in das Sammelgefäß 6.

Das Gas durchstreicht nun weitere Schüsse 7 des Waschturmes und wird hier mit stündlich 5 cbm Wasser bespritzt, das durch die Leitung 8 zugeführt wird. Die Berührungszeit des Gases mit dem Wasser beträgt 60 Sekunden. Hierbei wird der Ammoniakgehalt des Gases auf 0,2 g und der Schwefelwasserstoffgehalt auf 0,1 g in cbm herabgesetzt. Die Waschflüssigkeit fliesst über die Leitung 9 ebenfalls in das Sammelgefäss 6. Das Gas wird schliesslich im obersten Schuss 10 des Waschturmes 2 mit stündlich 0,5 cbm einer 20prozentigen Glykokoll-Lösung gewaschen, die durch die Leitung 11 zugeführt wird. Hierdurch wird es völlig von Ammoniak befreit und zieht dann durch die Leitung 12 ab.

Die im Sammelgefäss 6 sich ansammelnde Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus einer Lösung von Ammoniumsulfid besteht, gelangt über die Pumpe 13, die Leitung 14 und den Wärmeaustauscher 15, in dem sie auf 85° erwärmt wird, in die Abtreibekolonne 16. Sie wird dort mit Dampferhitzt, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Die entweichenden Dämpfe werden im Kühler 17 auf etwa 75° gekühlt und dadurch von der Hauptmenge des Wassers befreit, das in die Kolonne 16 zurückfliesst. Die verbleibenden Gase und Dämpfe gelangen über die Leitung 18 in den Waschturm 19, dem durch die Leitung 20 die aus dem oberen Schuss 10 des Waschturmes 2 abfliessende Glykokoll-Lösung zugeführt wird. Im unteren Teil der Waschvorrichtung 19 wird eine Temperatur von etwa 70 - 80° aufrecht erhalten. Durch die Leitung 21 entweichen aus dem Waschturm der Schwefelwasserstoff und geringe Mengen Kohlensäure, während aus dem unteren Teil die ammoniakhaltige Glykokoll-Lösung durch die

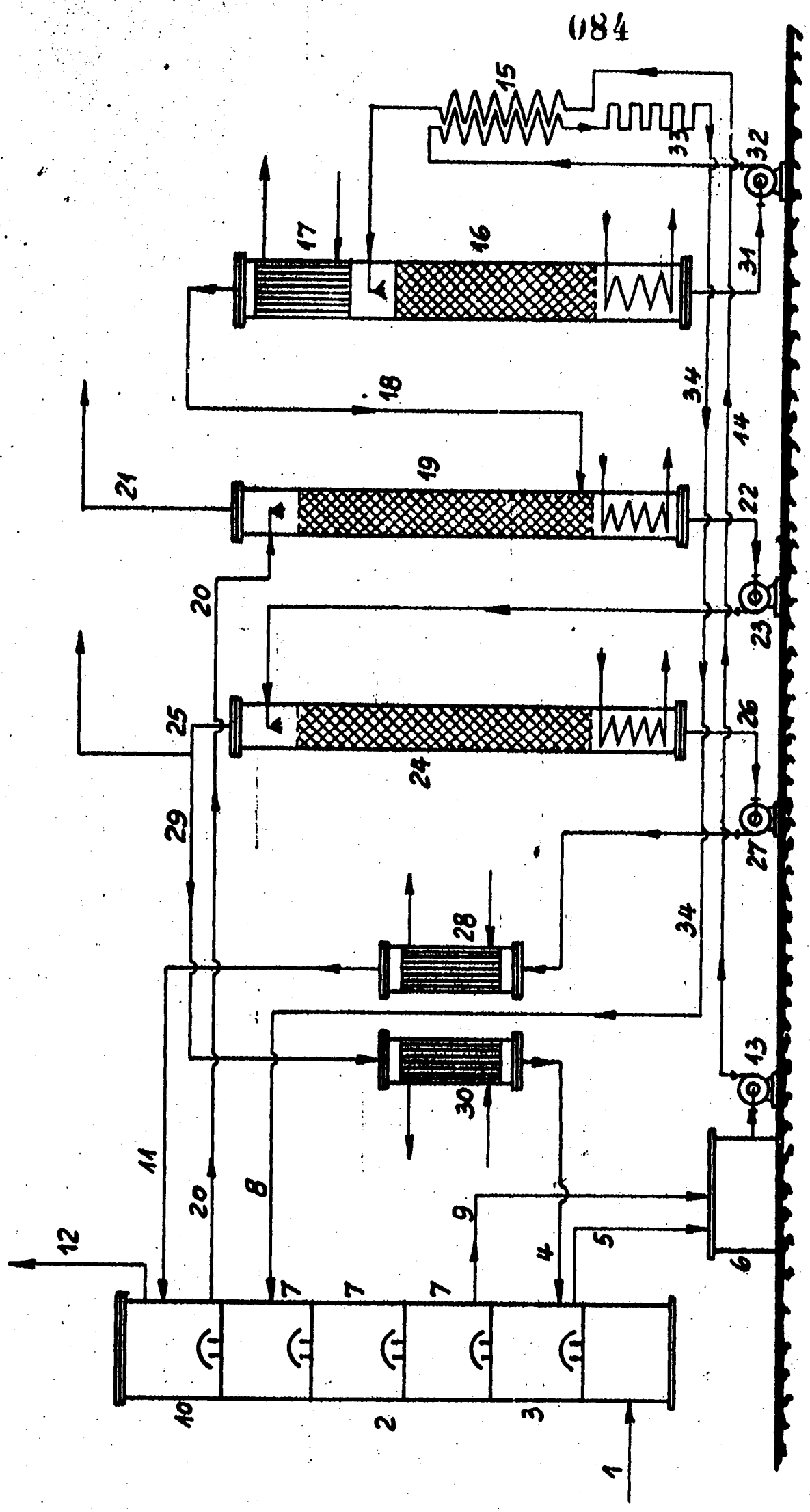
Leitung 22 abfließt. Sie gelangt über die Pumpe 23 auf die Regenerierkolonne 24, in der das Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben wird und durch die Leitung 25 abzieht. Die regenerierte Glykokoll-Lösung fließt über die Leitung 26, die Pumpe 27 und den Kühler 28 über die Leitung 11 zurück in den obersten Schuss 10 des Waschturmes 2. Das durch die Leitung 25 entweichende Ammoniak kann zum grössten Teil abgezogen und für beliebige Zwecke verwendet werden. Der Rest gelangt durch die Leitung 29 und den Kühler 30 als 3-4prozentiges Ammoniakwasser über die Leitung 4 in den untersten Schuss 3 des Waschturmes 2. Die Menge dieses Ammoniakwassers beträgt stündlich 0,5 - 1 cbm. Die aus der Abtreibekolonne 16 unten ablaufende, praktisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freie Flüssigkeit gelangt über die Leitung 31, die Pumpe 32, den Wärmeaustauscher 15 und den Kühler 33 in die Leitung 34 und von dort über die Leitung 8 zurück in die mittleren Schüsse 7 des Waschturmes 2.

Patentanspruch.

Ausführungsform des Verfahrens nach den Patenten .... (Anmeldung I.60 304 IVb/26d), .....(Anmeldung I.60 465 IVd/26d) und ..... (Anmeldung I.61 637 IVb/26d), dadurch gekennzeichnet, dass zur Abscheidung von schwachen gasförmigen Säuren und gegebenenfalls Ammoniak aus Gasen das zur vollständigen Auswaschung benötigte Ammoniak in flüssiger, gasförmiger oder gelöster Form an verschiedenen Stellen in die Waschvorrichtung eingeführt wird, und zwar bevor das Gas von schwachen gasförmigen Säuren befreit ist.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Zeichnung.





TITLE PAGE

7. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases.

Frame Nos. 85 - 91

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen : O.Z. 10835. We/P.

Ludwigshafen a.Rh., den 14. Juni 1938.

(7)

085

Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
-----

Zusatz zum Patent .... (Anmeldung I.60 304 IVb/26d).

Im Patent ... (Anmeldung I.60 304 IVb/26d) ist gezeigt, dass man Gase, die schwache gasförmige Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in einfacher Weise reinigen kann, wenn man das Gas zunächst in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt, dann in einer zweiten Waschstufe mit Wasser oder Gaswasser das Ammoniak abscheidet, aus der hierbei gebildeten Flüssigkeit freies Ammoniak gewinnt und dieses der ersten Waschstufe zuführt. Wenn die Gase als schwache gasförmige Säuren Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure enthalten, ist es besonders vorteilhaft, in der ersten Waschstufe durch kurze Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit praktisch nur Schwefelwasserstoff zu entfernen, in der zweiten Stufe aber eine wesentlich größere Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten.

Im Patent .... (Anmeldung I.60 465 IVb/26d) ist weiter gezeigt, dass es bei der Behandlung von Gasen, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, häufig vorteilhaft ist, wenn man in einer ersten Waschstufe in Gegenwart von Ammoniak das Gas unter Aufrechterhaltung einer kurzen Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit mit Wasser oder mit Gaswasser behandelt, wobei man dieser Waschstufe freies Ammoniak aus anderer

Quelle oder auch ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, zuzuführt oder, wenn das zu reinigende Gas genügend Ammoniak enthält, auf eine Zufuhr von Ammoniak zu dieser Waschstufe überhaupt verzichtet, und alsdann in einer zweiten Waschstufe das im Gas enthaltene Ammoniak entweder mit Wasser oder Gaswasser bei grösserer Berührungzeit des Gases mit der Flüssigkeit oder aber mit Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe auswäscht.

Es wurde nun gefunden, dass es besonders vorteilhaft ist, wenn man das nach Entfernung der schwachen gasförmigen Säuren noch im Gas verbleibende Ammoniak mit Hilfe schwer flüchtiger, schwacher anorganischer oder organischer Säuren aus dem Gas entfernt, deren Ammoniumsalze in wässriger Lösung in der Hitze in freies Ammoniak und die betreffende schwache Säure gespalten werden. Beispielsweise eignen sich für diesen Zweck wässrige Lösungen von Zitronensäure oder von Aminocarbon- oder Aminosulfonsäuren, wie z.B. Glykokoll, oder auch von Phenolen, z.B. Phenol und seinen Homologen.

Die Anwendung solcher schwer flüchtigen schwachen Säuren für die vollständige Abscheidung des Ammoniaks aus dem Gas ist deshalb besonders vorteilhaft, weil die Berührungzeit zwischen dem Gas und der Säure nur verhältnismässig kurz zu sein braucht, sodass Wascheinrichtungen mit kleinem Rauminhalt verwendet werden können. Gleichzeitig bietet die Anwendung dieser Säuren den Vorteil, dass das Ammoniak in freiem Zustande gewonnen wird und alsdann im Bedarfsfalle der ersten Waschstufe zugeführt werden kann.

Besondere Vorteile bietet das Verfahren dann, wenn die in der ersten Waschstufe gebildete, Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder

Kohlensäure oder beide enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung - sei es der Flüssigkeit selbst, sei es der aus ihr durch Erhitzen entwickelten Dämpfe - mit schwer flüchtigen schwachen Säuren derart zerlegt wird, dass einerseits Schwefelwasserstoff und bezw. oder Kohlensäure, andererseits Ammoniak in freiem Zustande gewonnen werden. Man kann dann die gleichen schwachen Säuren auch für die Abscheidung des restlichen Ammoniaks aus dem Gas benutzen und gegebenenfalls die bei den beiden Verfahrensstufen anfallenden Lösungen von Ammoniumsalzen der schwer flüchtigen schwachen Säuren gemeinsam durch Erhitzen von Ammoniak befreien.

Wenn das zu reinigende Gas nur Schwefelwasserstoff und gegebenenfalls Ammoniak enthält, so kann man in der ersten Waschstufe eine kurze oder lange Berührungsdauer des Gases mit der Waschflüssigkeit wählen, da in beiden Fällen eine genügend weitgehende Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas eintritt. Enthält das Gas nur Kohlensäure, gegebenenfalls neben Ammoniak, so muss die Berührungszeit in der ersten Waschstufe erheblich grösser sein, da anderenfalls eine ausreichende Entfernung der Kohlensäure nicht möglich ist. Enthält aber das Gas sowohl Schwefelwasserstoff als auch Kohlensäure, gegebenenfalls neben Ammoniak, und soll der Schwefelwasserstoff möglichst frei von Kohlensäure gewonnen werden, so muss man die erste Waschstufe unterteilen, derart, dass zunächst bei kurzer Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit im wesentlichen der Schwefelwasserstoff und erst dann bei grösserer Berührungszeit die Kohlensäure entfernt wird.

Beispiel.

Man führt stündlich 1000 cbm eines Gases, das durch Umsetzung von Wassergas mit Wasserdampf erhalten wurde und 33% Kohlensäure, 3% Kohlenoxyd, 63% Wasserstoff, 0,5% Stickstoff und 0,5% Methan enthält, durch die Leitung 1 in einen Waschturm 2, nachdem sie mit stündlich 600 cbm Ammoniak, das durch die Leitung 3 eingeführt wird, vermischt sind. In dem Waschturm wird das Gas mit einer durch die Leitung 4 zugeführten gekühlten Ammoniumcarbonatlösung berieselt. Dabei wird der Kohlensäuregehalt des Gases auf 0,1% herabgesetzt, während sein Ammoniakgehalt nunmehr 5 g im cbm beträgt. Das Gas gelangt nun über die Leitung 5 in einen zweiten Waschturm 6 und wird dort mit stündlich 4,5 cbm Xylenol berieselt, das durch die Leitung 7 zugeführt wird. Das nunmehr vom Ammoniak befreite Gas wird im oberen Teil 8 dieses Waschturmes noch mit gekühltem Wasser behandelt, das durch die Leitung 9 zugeführt wird und die letzten Spuren Xylenol aus dem Gas beseitigt. Dieses Waschwasser gelangt dann über die Leitung 10 und die Pumpe 11 und die Leitung 12 bei 13 in den oberen Teil des Waschturmes 2 und wird in den tiefer gelegenen Teilen des Turmes der Ammoniumcarbonatlösung zugeführt. Die aus dem Waschturm 2 unten abfließende Lösung, die 15 - 20% Ammoniak, im wesentlichen als Ammoniumcarbonat, enthält, wird durch die Leitung 14 und die Pumpe 15 abgeführt. Ein Teil gelangt über die Leitung 4 zurück in den Waschturm 2, während der andere Teil (stündlich etwa 2,5 cbm) durch die Leitung 16 über einen Wärmeaustauscher 17 und die Leitung 18 einer Abtreibekolonne 19 zugeführt werden. In dieser wird die Lösung erhitzt, wobei ein Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf enthaltendes Gemisch ent-

weicht, das im Kühler 20 teilweise gekühlt wird. Das hier kondensierte Wasser fließt in die Abtreibekolonne 19 zurück, während das Ammoniak und die Kohlensäure mit verhältnismässig wenig Wasserdampf durch die Leitung 21 abgeführt werden. Die wässrige Flüssigkeit, die aus dem unteren Teil der Abtreibekolonne 19 abfließt, gelangt über die Leitung 22, die Pumpe 23, den Wärmeaustauscher 17 und den Kühler 24 in die Leitung 9 und wird auf diese Weise in den Kreislauf zurückgeführt. Die durch die Leitung 21 abziehenden, Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Dämpfe, die im Kühler 20 auf etwa 75° abgekühlt sind, werden in einen Waschturm 25 geleitet und dort stündlich mit 4,5 cbm Xylenol besprüht. Im unteren Teil dieses Turmes hält man eine Temperatur von etwa 70-90° aufrecht, während im oberen Teil eine Temperatur von etwa 30-40° herrscht. In diesem Turm wird das Ammoniak durch das Xylenol gebunden, während die Kohlensäure durch die Leitung 26 entweicht, im Turm 27 mit Wasser gewaschen wird und durch die Leitung 28 einer beliebigen Verwendung zugeführt werden kann. Das aus dem Turm 27 abfließende Wasser gelangt über die Leitung 28 in den oberen Teil der Abtreibekolonne 19. Aus dem unteren Teil des Waschturmes 25 wird durch die Leitung 26, die Pumpe 27 und die Leitung 28 das ammoniakhaltige Xylenol abgeführt und in die Kolonne 29 eingeführt, in der es auf 100° erhitzt wird. Hierbei entweicht das Ammoniak und gelangt über die Leitung 3 erneut in den Waschturm 2. Das von Ammoniak befreite Xylenol gelangt über die Leitung 30, die Pumpe 31 und den Kühler 32 in die Leitung 7 und von dort erneut in den Waschturm 6. Das aus diesem abfließende, bereits etwas Ammoniak enthaltende Xylenol wird über die Leitung 33, die Pumpe 34 und die Leitung 35 dem Waschturm 25 zugeführt.

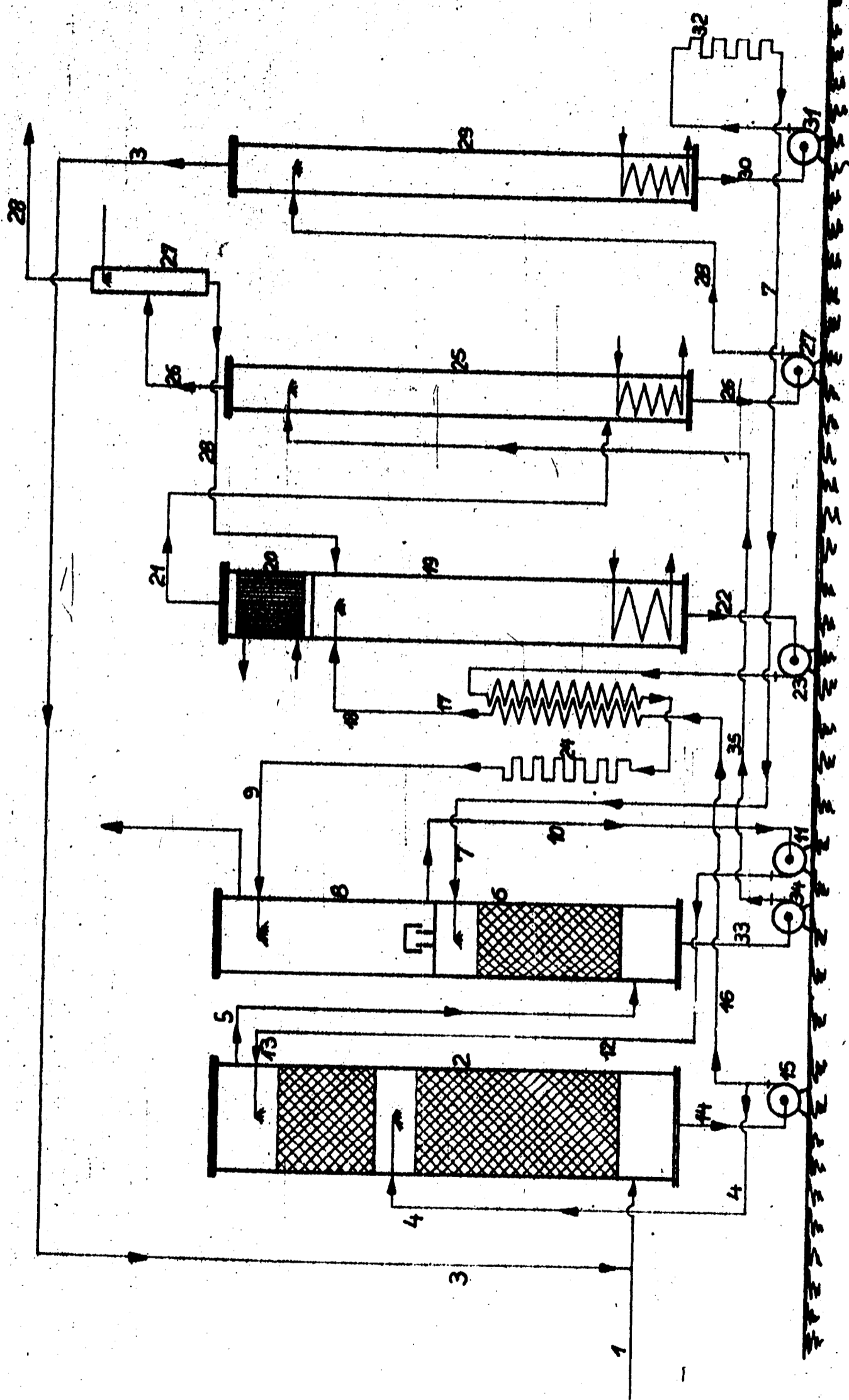
Patentansprüche.

1. Weiterbildung des Verfahrens nach Patent...(Anmeldung I.60 304 IVb/26d) und Patent .... (Anmeldung I.60 465 IVb/26d), dadurch gekennzeichnet, dass das zu reinigende Gas in einer ersten Stufe in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt und in einer zweiten Stufe das noch im Gas verbleibende Ammoniak durch schwer flüchtige, schwache anorganische oder organische Säuren, deren Ammoniumsalze in wässriger Lösung in der Hitze gespalten werden, entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der ersten Stufe gebildete Flüssigkeit oder die aus ihr beim Erhitzen entweichenden Dämpfe mit den schwer flüchtigen, schwachen Säuren behandelt und dadurch in schwache, gasförmige Säuren einerseits und Ammoniak andererseits zerlegt werden, und dass die schwer flüchtigen Säuren sowohl für diese Zerlegung, als auch für die Auswaschung des Gases in der zweiten Stufe benutzt werden.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Zeichnung.





TITLE PAGE

8. Verfahren zur Reinigung von Gasen.  
Method for the purification of gases.

Frame Nos. 92 - 99

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

No. 82.

Unser Zeichen: O.Z. 10528. We/P.

Ludwigshafen a. Rh., den 8. Februar 1938.

092

## Verfahren zur Reinigung von Gasen.

Zusatz zum Patent .... (Anmeldung I. 60 304 IVb/26d).

Im Patent .... (Anmeldung I. 60 304 IVb/26d) ist gezeigt, dass man Gase, die schwache gasförmige Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in vorteilhafter Weise reinigen kann, wenn man sie zunächst in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt, dann in einer zweiten Waschstufe mit Wasser oder Gaswasser das Ammoniak abscheidet, aus der hierbei gebildeten Flüssigkeit freies Ammoniak gewinnt und dieses der ersten Waschstufe zuführt. Es ist dort weiter gezeigt, dass es hierbei, wenn die Gase sowohl Schwefelwasserstoff als auch Kohlensäure enthalten, vorteilhaft ist, in der ersten Waschstufe durch kurze Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit praktisch nur Schwefelwasserstoff zu entfernen, in der zweiten Stufe aber eine wesentlich grössere Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten.

Es wurde nun gefunden, dass dieses Verfahren noch dadurch vereinfacht werden kann, dass man die Gewinnung von freiem Ammoniak aus der in der zweiten Stufe gebildeten Waschflüssigkeit vermeidet und statt dessen der ersten Waschstufe freies Ammoniak aus anderer Quelle oder ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure zuführt, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, oder, wenn die Schwe-

felwasserstoff und Kohlensäure enthaltenden Gase genügend Ammoniak enthalten, auf eine Zuführung von Ammoniak zu der ersten Waschstufe überhaupt verzichtet. Die Zufuhr von freiem Ammoniak aus anderer Quelle oder von Ammoniak-Kohlensäure-Gemischen zur ersten Stufe ist stets dann notwendig, wenn der Ammoniakgehalt des Gases nicht ausreicht, um in der ersten Waschstufe den Schwefelwasserstoff weitgehend oder praktisch vollständig aus dem Gas zu entfernen. Sie kann aber auch erfolgen, wenn der Ammoniakgehalt des Gases an sich schon genügend gross ist. Ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatents ist es hier wesentlich, dass in der ersten Waschstufe, in der das Gas mit Wasser oder Gaswasser gewaschen wird, eine kurze Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit aufrecht erhalten wird, denn nur dann gelingt es, den Schwefelwasserstoff zum grössten Teil aus dem Gas zu entfernen, während die gleichzeitig im Gas vorhandene Kohlensäure nur in geringer Menge aufgenommen wird.

Die anzuwendende Wassermenge richtet sich nach dem Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgehalt des Gases und nach dem Grade der gewünschten Auswaschung. Falls der Schwefelwasserstoff sehr weitgehend ausgewaschen werden soll, wird man zur Auswaschung Wasser, das zweckmässig gut gekühlt ist, nehmen; falls nur ein Teil des Schwefelwasserstoffs ausgewaschen werden soll, kann auch verdünntes Gaswasser, das bei der Kühlung der Rohgase anfällt, entweder für sich oder gemischt mit Wasser benutzt werden. Falls der Überschuss an Ammoniak gegenüber dem Schwefelwasserstoff sehr gross ist, kann ebenfalls verdünntes Gaswasser bereits eine genügende Menge Schwefelwasserstoff auswaschen. Der Vorteil der Verwendung von verdünntem Gaswasser

an Stelle von Wasser beruht darin, dass zumindest ein Teil des Gaswassers nur einmal abgetrieben zu werden braucht.

Das nach der ersten Waschstufe im Gas verbleibende Ammoniak kann entweder, wie bei dem Verfahren des Hauptpatents, in einer zweiten Waschstufe mit Wasser oder Gaswasser oder mit beiden im Gemisch oder nacheinander unter Aufrechterhaltung einer wesentlich grösseren Berührungzeit des Gases mit der Flüssigkeit ausgewaschen werden, wobei eine wässrige Lösung gebildet wird, die neben Ammoniak auch Kohlensäure und gegebenenfalls Schwefelwasserstoff enthält, oder man kann das Gas unmittelbar mit Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe behandeln und auf diese Weise das Ammoniak entfernen.

Arbeitet man in der zweiten Waschstufe mit Wasser oder Gaswasser als Waschflüssigkeit, so kann man aus der abfliessenden Lösung Ammoniak und Kohlensäure und gegebenenfalls Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise durch Erhitzen abtreiben und das so erhaltene Dampfgemisch unmittelbar der ersten Waschstufe zuführen, z.B. indem man es dem Rohgas vor seinem Eintritt in die erste Waschstufe beimischt. Man kann aber auch die Zuführung von Ammoniak zur ersten Waschstufe, wenn eine solche vorgenommen wird, dadurch bewerkstelligen, dass man in der gleichen Weise aus dem Gaswasser, das bei der Kühlung des Rohgases vor der ersten Waschstufe gebildet wird, ein Ammoniak und Kohlensäure und gegebenenfalls Schwefelwasserstoff enthaltendes Dampfgemisch erzeugt und dieses dem Rohgas vor seinem Eintritt in die erste Waschstufe zuführt, zweckmässig vor dem Kühler.

Will man bei der ersten Waschstufe Ammoniak aus fremder Quelle zuführen, so kann dieses beliebigen Ursprungs sein und gegebenenfalls auch noch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten.

Wenn das zu reinigende Gas von vornherein genügend Ammoniak enthält, oder wenn Ammoniak aus anderer Quelle zugeführt wird, um eine Abscheidung des Schwefelwasserstoffs in der ersten Waschstufe zu ermöglichen, kann man die gebrauchte Waschflüssigkeit der zweiten Stufe in an sich bekannter Weise durch Abtreiben des Ammoniaks unmittelbar auf konzentriertes Ammoniakwasser verarbeiten oder auch die beim Abtreiben entwickelten Dämpfe auf Säuren oder wässrige Lösungen saurer Stoffe einwirken lassen und auf diese Weise Ammonsalze gewinnen. Im letzten Falle kann man, ebenso wie bei der Auswaschung des nach der ersten Waschstufe im Gas verbleibenden Ammoniaks durch Säuren oder wässrige Lösungen saurer Stoffe, beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Abfallschwefelsäure der Benzolraffination oder auch wässrige Lösungen von schwefliger Säure oder von solchen Sulfiten oder Thionaten verwenden, die noch Ammoniak binden können.

In der ersten Waschstufe wird, wie bei dem Verfahren des Hauptpatents, eine wässrige Lösung gewonnen, die im wesentlichen Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthält. Aus ihr kann in einfacher Weise durch Abtreiben eine konzentrierte Schwefelammonlösung gewonnen werden, die dann in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden kann. Führt man die zweite Waschstufe mit Wasser oder Gaswasser durch, so kann man auch die Waschflüssigkeiten der ersten und zweiten Stufe gemeinsam aufarbeiten, indem man das Ammoniak in der üblichen Weise abtreibt und dann entweder auf konzentriertes Ammoniakwasser oder auf Ammonsalze verarbeitet.

Führt man der ersten Waschstufe Ammoniak zu, so muss sich dessen Menge nach der Menge des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffs

richten. Die in der ersten Stufe anwesende Ammoniakmenge muss auf alle Fälle so gross sein, dass der Schwefelwasserstoff gebunden werden kann. Sie kann aber auch wesentlich grösser sein.

Ebenso wie das Verfahren des Hauptpatents kann auch das vorliegende unter gewöhnlichem oder auch unter erniedrigtem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Will man das gereinigte Gas unter erhöhtem Druck verwenden, z.B. für die Ferngasversorgung, so kann es zweckmässig sein, die erste Waschstufe in zwei Stufen zu zerlegen, in deren erster das Gas bei gewöhnlichem Druck von einem Teil des Schwefelwasserstoffs befreit wird, während der Rest des Schwefelwasserstoffs weitgehend oder praktisch vollständig in der zweiten Stufe unter erhöhtem Druck abgeschieden wird. Das Gas enthält dann nur noch geringe Mengen Schwefelwasserstoff, sodass eine etwa erforderliche Nachreinigung, z.B. mittels Raseneisenerz oder aktiver Kohle oder mit Aufschlämmungen von basisch reagierenden Metalloxyden, wie Kalk, oder mit Bisulfitlösungen, in einfacher Weise und in wenig Raum beanspruchenden Vorrichtungen durchgeführt werden kann.

Beispiel.

Man führt stündlich 2000 cbm Kokereigas durch die Leitung 1 (vergl. die anliegende Zeichnung) in den Kühler 2, in dem das Gas auf 25° gekühlt wird. Hierbei werden 800 Liter eines Gaswassers abgeschieden, das im Liter 10 g Ammoniak, 18 g Kohlendioxyd und 5 g Schwefelwasserstoff enthält und sich im Behälter 3 sammelt. Das Gas enthält hiernach etwa 15 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff und 50 g Kohlendioxyd im cbm. Es gelangt durch die Leitung 4 in den

Glockenbodenwäscher 5, in dem es mit 1,5 cbm Wasser, das durch die Leitung 6 zugeführt wird, berieselt wird. Hierbei wird das Gas soweit gereinigt, dass es im cbm noch 6 - 7 g Ammoniak, 0,2 g Schwefelwasserstoff und 45 g Kohlendioxyd enthält. Die abfließende Flüssigkeit sammelt sich im Behälter 7. Das Gas gelangt durch die Leitung 8 nunmehr in den Waschturm 9, in dem durch die Leitung 10 etwa 0,5 cbm Wasser und/durch die Leitung 11 das über die Pumpe 12 aus dem Behälter 3 zugefügte Gaswasser eingeführt wird. Das gereinigte Gas verlässt den Waschturm durch die Leitung 13. Es enthält nur noch geringe Mengen Ammoniak und daneben im cbm etwa 100 mg Schwefelwasserstoff und 2% Kohlendioxyd. Die aus dem Waschturm 9 abfließende Flüssigkeit (etwa 1,3 cbm) sammelt sich im Behälter 14 und gelangt von dort über die Pumpe 15 und die Leitung 16 in einen Abtreiber 17, in dem sie erhitzt und von Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff befreit wird. Die hierbei entwickelten Dämpfe entweichen durch die Leitung 18 und werden durch diese in das bei 1 zugeführte Rohgas zurückgeführt. Die Flüssigkeit, die sich in dem Behälter 7 sammelt und die im Liter etwa 11 g Ammoniak und 12 g Schwefelwasserstoff enthält, gelangt über die Pumpe 19 und die Leitung 20 in einen zweiten Abtreiber 21 und wird dort erhitzt. In dem Dephlegmator 22 wird eine Temperatur von etwa 70° aufrecht erhalten. Die entweichenden Dämpfe gelangen in den Kühler 23 und werden dort zu einer Schwefelammonlösung mit einem Ammoniakgehalt von etwa 20% kondensiert, die sich im Behälter 24 sammelt.

Patentanspruch.

Weiterbildung des Verfahrens nach Patent .... (Anmeldung I.60 304 IVb/26d), dadurch gekennzeichnet, dass bei der Behandlung von Gasen, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in einer ersten Waschstufe in Gegenwart von Ammoniak das Gas unter Aufrechterhaltung einer kurzen Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit mit Wasser und/oder mit Gaswasser behandelt wird, wobei dieser Waschstufe freies Ammoniak aus anderer Quelle oder aber ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, zugeführt wird, oder, wenn das zu reinigende Gas genügend Ammoniak enthält, auf eine Zuführung von Ammoniak zu dieser Waschstufe verzichtet werden kann, worauf in einer zweiten Waschstufe das im Gas enthaltene Ammoniak entweder mit Wasser oder Gaswasser bei grösserer Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit oder aber mit Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe ausgewaschen wird.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Zeichnung.