

Rohrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

0533
Nicht abgezeichnet

Herrn Prof. Martin.

100

Feinreinigungsmasse

541

Mit dem Ziel, von dem Schutzrechten der Studiengesellschaft unabhängig zu werden, ist angeregt worden, Feinreinigungsmassen von anderer Zusammensetzung zu verwenden. In folgenden sind ~~die~~ verschiedene Möglichkeiten hierzu näher erörtert.

I. Massen von grundsätzlich ähnlicher Struktur wie bisher.

a.) Feinreinigungsmasse I

Es ist bereits vorgeschlagen worden Massen anzunehmen, welche weniger als 10% Alkalicarbonat enthalten. Hierzu ist zu bemerken, dass die Lammasse bereits 20% Alkali zu enthalten pflegt, so dass man höchstens 4 - 5% Alkalicarbonat hinzufügen könnte, wodurch noch keine sehr erhebliche Verbesserung des Schwefelaufnahme-Vermögens bewirkt wird.

Es ist ferner vorgeschlagen statt oder neben Alkalicarbonat Erdalkalien, wie Magnesia oder Kalk, anzunehmen. Frühere Versuche dieser Art brachten keine günstigen Erfolge. Es ist aber denkbar, dass die Wirksamkeit derartiger Massen unter erhöhtem Druck wie z.B. bei 20 Atm besser sein wird.

Bei der Herstellung derartiger Feinreinigungsmassen könnte man sich möglicherweise auch aller derjenigen Massen bedienen, welche sich bei der Herstellung von Eisen-Katalysatoren für die Kohlenwasserstoff-Synthese als nützlich erwiesen haben. Von diesen erwähne ich besonders

Feinmahlen der Lammasse;

teilweise Lösen der Lammasse in Säuren und wieder

Ausfüllen mittels Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien, mit oder ohne nachfolgendes Auswaschen;

Zusatz von Fällungen der Hydroxyde oder Carbonate von Eisen, Magnesium, Calcium, Aluminium, u.dergl. einzeln oder im Gemenge miteinander;

Inprägnieren derartiger, gefüllte Bestandteile enthaltender, sowie gegebenenfalls ausgewaschener Massen, mit weniger als 10% Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien;

Verwendung solcher Massen, deren p_H -Wert im verwendungsbereiten Zustand mindestens 9,0 beträgt;

Aktivieren durch Erhitzen auf 250 - 300°C in Luft oder inertem Gasstrom.

b.) FEINREINIGUNG

Bekanntlich beruht die jetzige Art der Poragabung der FR-Masse auf dem Vorhandensein grösserer Mengen von Soda, sowie auf deren physikalischen Besonderheiten. Nimmt man die Überwiegende Menge der Soda aus dem Gemisch heraus, so kann unter Umständen die jetzige Art der Poragabung nicht mehr zum Erfolg führen. In diesem Falle könnte die Poragabung unterstützt werden durch die eine oder andere der vorstehend schon beschriebenen Massnahmen wie z.B. Feinmahlen der Lammasse, teilweises Lösen und Füllen derselben, Zusatz des Magnesiums und Calciums u.dergl.

Auch schlechter verformbare Massen könnten in ein brauchbares Korn übergeführt werden durch Anwendung der Kirsch-Poragabung oder der Faden-Poragabung.

II Neue Feinereinigermassen.

.....

a.) Theorie der Feinereinigungs

Die Zusammensetzung der jetzigen FR-Masse gründet sich zu

nächst auf der experimentellen Feststellung dass von allen Stoffen, welche die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen bewirken, Alkalien bzw. die Alkali-Carbonate weitens am wirksamsten sind, und ihre Wirkung bei weit aus den niedrigsten Temperaturen ausüben. Versucht man jedoch mit Alkali-Carbonaten allein Gas(vollständig zu entschwefeln, so zeigt sich, dass dies nur eine ganz kurze Zeit lang möglich ist, während sehr schnell Schwefelwasserstoff durchbricht. Nach einiger Zeit zeigen die Endgase auch wieder zunehmende Mengen organischer Schwefelverbindungen wobei unentschieden bleibt, ob diese nicht sursetzt oder neu gebildet wurden.

Diese von mir im Jahre 1911 gefundene katalytische Zerkleinerung organischer Schwefelverbindungen in Gasen, welche gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd enthalten, bildete die weitere Grundlage zur Entwicklung unserer F.R.-Masse. Eine hinreichende Entfernung organischer Schwefelverbindungen bis zu sehr geringen Mengen ist nur möglich, wenn gleichzeitig auch die Konzentration des Schwefelwasserstoffes sehr weit herabgesetzt wird. In diesem Zweck wurde der Soda eine schwefelwasserstoffaufnehmende Masse in Form von Lösszugabe zugesetzt.

Hiernach verläuft die Reinreinigung zunächst in zwei Teilvorgängen: nämlich der Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff und der Schwefelaufnahme unter Sulfid-Bildung.

Später wurde von Schmalfeld und Braun erkannt, dass sich die geringen Mengen Sauerstoff welche in den üblichen technischen Gasen enthalten sind, an der Reaktion teilnehmen, und den Sulfidschwefel zu Sulfat Schwefel oxydieren. Man kann durch Zufügen der richtigen Mengen Sauerstoff diese Reaktion weitgehend vollständig verlaufen lassen, wobei als Endprodukt Na-Sulfat erhalten wird. Diese Oxydation stellt den 3. Teilvorgang der Schwefelreinigung dar.

Schließlich muss eine wirksame F.R.-Masse genügend porös sein, um den Reaktions-Teilnehmern den Eintritt zu den inneren Teilen der einzelnen Körper zu ermöglichen. Es ist also notwendig, dass die Masse auf irgend-eine Weise aufgelockert wird.

In der jetzigen F.R.-Masse wird die Zersetzung, wie bekannt, von der Soda bewirkt, während die Lösszugabe als Schwefel aufnehmer und Sauerstoffüberträger dient. Die Auflockerung

wird teils durch die Struktur der Masse bewirkt, teils dadurch, dass das Kristallwasser der Soda entweicht.

b.) Neue Möglichkeiten.

Nach Verstehtanden erhält man wirksame F.R.-Massen aus folgenden 4 Bestandteilen :

- 1.) Zersetzer, bildet Schwefelwasserstoff
- 2.) S-Aufnehmer, bildet Sulfid
- 3.) O₂-Überträger, bildet Sulfat
- 4.) Anfleckerer, bildet Kohlräus.

Ich bin der Meinung, dass es nach diesen Ergebnissen heute möglich sein wird, neue Massen zu entwickeln, zumal diese für die Reinigung von Gasen unter erhöhtem Druck bestimmt sind. Diese Entwicklung liegt aber wahrscheinlich nicht so sehr darin, dass man die Alkali-Carbonate durch andere Stoffe zu ersetzen sucht, wobei die Struktur der F.R.-Masse grundsätzlich die gleiche bleibt, sondern in Gegenteil darin, dass man die Schwefelaufnahme mittels Alkalien oder Erdalkalien auf andere Weise vollständig zu machen versucht, als lediglich mittels grossen Zusätzen von Lössmasse.

Für die ersten Teilvorgänge der Feinreinigung, nämlich die Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff, sind auch bis heute noch keine wirksameren Stoffe als die Alkalien bzw. deren Carbonate gefunden worden. Diese würden zweckmässig noch wie vor die Grundlage der Massen bilden.

Als Schwefelaufnehmer könnte man andere Gase versuchen wie z.B. Kohlenoxyd oder auch Erdalkali. Es ist aber denkbar, dass man ohne besondere Schwefelaufnehmer auskommt, und dass der Schwefel von der Soda genügend schnell und vollständig aufgenommen wird, falls das Gas hinreichende Mengen Sauerstoff und die F.R.-Masse einen geeigneten Sauerstoffüberträger enthält. Dies gilt insbesondere für die Arbeiten unter erhöhtem Druck.

Als Sauerstoffüberträger können in Frage geringe Mengen von Fe, Co, Mangan, Vanadium, Arsen usw., welche jedoch in Gegensatz zur Lössmasse in sehr aktiver Form vorhanden sein müssen.

Die Anfleckerung einer dergleichen Masse könnte mittels Eisenalgae erfolgen, wobei unter Umständen die umgebundene Masse der Katalysator-Erzeugung verwendet werden könnte, wobei geringe, darin enthaltene Reste von Co von Vorteil sein

können.

Eine solche Masse würde also in wesentlichem aus Soda und Kieselgur bestehen, versetzt mit geringen Mengen sauerstoffübertragender Substanzen, wie z.B. feinverteiltes Eisen, gegebenenfalls unter Zusatz von Erdalkalien. Man kann vermuten, dass eine derartige Masse aus einem Gas bei erhöhtem Druck und bei Gegenwart genügender Mengen Sauerstoff allem Schwefel herausnimmt, wobei die Soda in Na-Sulfat übergeht.

Es ist denkbar, dass Oxide, Hydroxide oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien, welche mit sauerstoffübertragenden Substanzen versehen sind, gegebenenfalls in Gemenge mit auflockernden Stoffen, noch schutzfähig sind.

III. Feinreinigung mit Lösungen und Aufschlammungen.

Wie ich bereits oben erwähnte, sind die Carbonate der Alkalien bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als alle übrigen Katalysatoren zur Zersetzung organischer Schwefelverbindungen wirksam, nämlich bereits unter 100°C ! Dieser Umstand veranlasst mich bereits in K.V.I. zu versuchen, ob nicht die Feinreinigung durch Waschen des Gases mit einer heißen Sodalösung erreicht werden könnte. Diese Versuche waren erfolglos. Es ist aber bekannt, dass z.B. bei dem Petit-Verfahren, welches bekanntlich Schwefelwasserstoff mittels Fettsäure ansüßlicht, organische Schwefelverbindungen ebenfalls zum Teil mit ausgewaschen werden. Die mangelnde Wirksamkeit dieser Arbeitsweise ist leicht erklärlich, da man an die obere Temperaturengrenze von $90 - 100^{\circ}\text{C}$ gebunden war.

Ferner ist aber die Reinigung von Gasen bei erhöhtem Druck vorgesehen. Es ist denkbar, dass in diesem Falle eine Auswaschung der organischen Schwefelverbindungen mit wässrigen Lösungen von Alkali-Carbonaten, denen gegebenenfalls geeignete Substanzen beigegeben werden, mit Erfolg ausgeführt werden kann, weil man unter Druck auch mit den wässrigen Lösungen ohne weiteres Temperaturen erreichen kann, wie sie für die Freckenmasse als genügend hoch festgestellt wurden. Schon bei gewöhnlichem Druck beginnt die Normal-Feinreinigung, wie bei 170°C merklich wirksam zu werden und aus dem neueren Versuchen ist bekannt, dass bei 10 - 20 Atm die Feinreinigung bereits unterhalb von 200°C

- 4 -

0538

546

Rührchemie ~~vollständig~~ bewirkt werden kann. Bei 20 A:U beträgt jedoch die ^{Optimaltemperatur} ~~Erhaltungstemperatur~~ des Wassers bereits 211°C. Bei diesem Druck ist man daher ohne weiteres in der Lage, bei Temperaturen von z.B. 170 - 180°C mit wässrigen Lösungen Gasauszwaschen. Man könnte zunächst versuchen, Aufschlammungen von Feinreiniger-Lurmasse in Nebelkammern als Waschflüssigkeit zu verwenden. Man könnte aber auch das Eisen in gefüllter Form einsetzen, um es aktiver zu machen. Statt Fe könnten auch Verbindungen des Mangans, Co, Vanadium zugesetzt werden, da sie bei dieser Arbeitsweise immer wieder gewonnen werden können. Man könnte auch lösliche, sauerstoffübertragende Verbindungen einsetzen wie z.B. Salze welche Arsen, Cer, Vanadium, Co, Mangan, Fe usw. enthalten.

Als Endergebnis der Reinigung müsste man eine Lösung von Fe-Sulfat erhalten. Aus dieser könnte die Schwefelsäure mittels Kalkmilch entfernt werden.

Man könnte auch daran denken, das Gas zu waschen mit Kalkmilch, Aufschlammungen von Calcium-Carbonat unter Zusatz von sauerstoffübertragenden Stoffen sowie gegebenenfalls in Gemisch mit Soda.

Es ist ferner denkbar, dass man schwer flüchtige organische Stoffe als Lösungsmittel einsetzt, damit die organischen Schwefelverbindungen leichter angreifbar sind. Hierfür können unter Umständen auch synthese-eigene Öle in Frage oder Produkte der Ozon-Synthese.

Die Auswaschung könnte man in Steigrohrfen oder ~~wahrscheinlich sehr schwierig~~ in Packung-Kolonnen durchführen.

Es ist auch denkbar, die Feinreinigung in zwei Stufen zu bewirken, ~~wobei~~ ^{wobei} die Hauptmenge des Schwefels kontinuierlich durch Auswaschung und nur ein geringer Rest erst wie bisher durch Trecken-Feinreinigung entfernt wird.

DtS: Hg,