

Über die drucklose Aufbereitung von Braunkohlenkokereigas auf Starkgas nach dem Girbotol-Verfahren

Von E. LEIBNITZ, H. KOCH und A. GÖTZE¹⁾

Mit 20 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Beim Girbotol-Verfahren werden in einem geschlossenen Arbeitsprozeß mit Hilfe von aliphatischen Aminen CO_2 und H_2S in praktisch beliebiger Konzentration aus Gasgemischen entfernt. Es wird die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Reinigung von Braunkohlenschwefelgas in Abhängigkeit von der Art der Amine, der Konzentration, der Temperaturverhältnisse, usw. untersucht.

1. Einleitung

Die Entfernung bestimmter Komponenten, besonders H_2S und andere Schwefelverbindungen, aus Gasgemischen ist ein altes Problem. Man kennt heute eine Vielzahl von Trocken- und Naßreinigungsverfahren, wie z. B. das Eisenoxyd-, Aktivkohle²⁾-, Thylox³⁾-, KOPPERS⁴⁾-, Alkaid⁵⁻¹⁴⁾-, Rectisolverfahren¹⁵⁾ usw. Die einzelnen Verfahren lassen sich schwer gegeneinander abschätzen, und ihre Wirtschaftlichkeit hängt sehr

¹⁾ Diplomarbeit A. GÖTZE, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1956.

²⁾ WINKLER, Gas und Wasserfach **71**, 295 (1928).

³⁾ FITZ, Brennstoffchemie 397 (1938).

⁴⁾ M. PETIT, Glückauf 481, 493 (1941).

⁵⁾ H. BRÜCKNER, Handbuch der Gasindustrie, Oldenburg, München 1937.

⁶⁾ H. BÄHR, Chem. Fabrik **11**, 283 (1938).

⁷⁾ Glückauf **73**, 901 (1937).

⁸⁾ DRP 713 859.

⁹⁾ DRP 593 736.

¹⁰⁾ DRP 601 701.

¹¹⁾ DRP 603 526.

¹²⁾ Entfernung von H_2S und CO_2 aus Kokereigas, DRP 603 399.

¹³⁾ DRP 617 477.

¹⁴⁾ DRP 639 193.

¹⁵⁾ W. HERBERT, Das Rectisolverfahren zur Reinigung von Druckgasen; Brennstoffchemie Heft 21/22, 2 (1955) und Erdöl und Kohle, Heft 2, 77-81 (1956).

stark von den örtlichen Verhältnissen, der Art des zu reinigenden Gasgemisches, den zu entfernenden Gaskomponenten, der Reinheit des Endgases und vieler anderer Faktoren ab.

Die Technik der Gasreinigung hat sich im wesentlichen dahin entwickelt, relativ hohen Schwefelgehalt (bis 25% H_2S) aus dem Gas zu entfernen und den Schwefel für die Industrie zu gewinnen. Gleichzeitig versucht man, aus Industrieschwelgasen durch CO_2 -Entfernung ein Starkgas für Synthese- und Heizzwecke zu gewinnen. Da nach unserem Wissen keine Angaben über die Brauchbarkeit des Girbotol-Verfahrens zur Reinigung von Braunkohlen-Schwelgasen existieren, stellten wir uns die Aufgabe, das Verfahren zur Reinigung solcher Gase heranzuziehen und die Möglichkeit seiner Anwendung auch hier näher zu studieren. Besonders das in der Großkokerei Lauchhammer bei der Hochtemperatur-Verkokung von Braunkohlen-Feinkornbrikett anfallende Gas, das auf Grund der Prozeßführung im Koksofen als Schwelgas bezeichnet werden kann, weckte das Interesse für dieses Verfahren. Im Mittel hat dieses Gas einen H_2S -Gehalt von 6–8 g/ Nm^3 (Normalkubikmeter) und 20–25% CO_2 .

2. Theoretische Ausführungen

Die Grundlage des Girbotol-Verfahrens^{16–36}) beruht auf der Entdeckung, daß eine ganze Reihe von organischen Aminen mit schwachen Säuren Salze bilden können, die in Lösung beim Erhitzen dissoziieren.

¹⁶) A. THAU, Entfernung von CO_2 und H_2S aus Gasen, Gas- und Wasserfach 1150 (1931).

¹⁷) R. R. BOTTOMS, Process for Separating Acidic Gases U. S. Patent 1, 738, 901 (Dez. 1931); U. S. Patent 1, 834, 016 (Dez. 1931).

¹⁸) R. R. BOTTOMS, Organic Bases for Gas Purification, Ind. and Engng. Chem. 501–504 (1931).

¹⁹) PAYNE and DODGE, Rate of Absorption of Carbon Dioxide in Water and in Alkaline Media. Ind and Engng. Chem. 630–636 (1932).

²⁰) M. SHOELD, Purification and Separation of Gaseous Mixtures. U. S. Patent 1, 917, 798 (1934).

²¹) L. L. HIRST u. U. I. I. PINKEL, Absorption of CO_2 by Amines. Di- and Triäthanolamin, Tetramine. Ind. and Engng. Chem. 1313–1315 (Nov. 1936).

²²) GREGORY and SCHARMANN, CO_2 -Scrubbing by Amines Solutions. Ind. and Engng. Chem. 514–519 (1937).

²³) PARKES and BROMLEY, Absorption of Acidic Gases U. S. Patent 2, 106, 435 (1938).

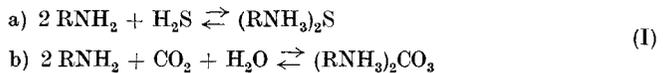
²⁴) HUTCHINSON, Process for Treating Gases U. S. Patent 2, 177, 068 (1939).

²⁵) H. LOVE, Gas Purification Plant in Magnolia Field, Arkansas. The Petroleum Engineer (1941).

²⁶) R. M. REED and WOOD, Recent Design Developments in Amin Gas Purification Plant. American Instituts of Chemical Engineers 363–384 (Mai 1940).

^{27–36}) s. S. 217.

Die dabei stattfindende Primärreaktion, z. B. zwischen der Kohlen- säure (b) oder dem Schwefelwasserstoff (a) und einem Amin, ist die folgende:



Das Gleichgewicht dieser Reaktionen ist stark von der Temperatur abhängig. Es verschiebt sich bei Zimmertemperatur nach der rechten, bei Siedetemperatur unter Normaldruck nach der linken Seite der Gleichung. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Lage des Reaktionsgleichgewichtes ist die Konzentration von H_2S bzw. CO_2 in und über der Lösung. Die Dissoziation des Aminsulfids bei Siedetemperatur und unter Normaldruck verläuft sehr rasch und quantitativ. Anders liegen die Dinge beim Amin- karbonat. Hier sind, nachdem ein bestimmter Anteil sehr rasch disso- ziiert, sehr lange Kochzeiten, d. h. Aufwendung extrem hoher thermischer Energie, notwendig, um das Gleichgewicht der Reaktion (I b) völlig auf die Seite der einzelnen Bestandteile zu verlagern.

Das unterschiedliche Verhältnis zwischen dem Äthanolaminsulfid und -karbonat ist erklärlich, da das Karbonat saurer als das Sulfid ist. Die erste Dissoziationskonstante für Kohlensäure beträgt bei 18 °C $3 \cdot 10^{-7}$, während die des Schwefelwasserstoffes bei gleicher Temperatur $9 \cdot 10^{-8}$ beträgt. Sichtbar wird der Unterschied im Verhalten der beiden Salze schon, wenn man eine Lösung, die beide Salze enthält, zum Kochen bringt. Da der Schwefelwasserstoff leichter dissoziiert, geht er auch als

²⁷⁾ R. M. REED, Thermal Dissociation of Monoäthanolamin Salts. U. S. Patent 2, 399, 142 (April 1946).

²⁸⁾ R. M. REED, Desulfurization of Petroleum Hydrocarbons Oil and Gas Journal V 44 219–226 (1946).

²⁹⁾ R. M. REED, Improved Design Operating Techniques for Girbotol Absorption Process. Petroleum Processing 907–912 (Dez. 1947).

³⁰⁾ OHLENSCHLÄGER, Schwefelgewinnung aus Gas. Chem. Technik 160–165 (Nov. 1949).

³¹⁾ KOHL and BLOHM, Technical Aspects of Glykol-Amine Gas Treating. The Petro- leum Engineer 793–800 (Juni 1950).

³²⁾ FRAZIER and KOHL, Selektive Absorption of Hydrogen from Gas Streams. Ind. and Engng. Chem. 228–2292 (Nov. 1950).

³³⁾ RIESENFELD and CODY, Simultaneous Desulfurization and Dehydration of Natural Gas at Coalinga, California. The Petroleum Engineers 724–727 (1950).

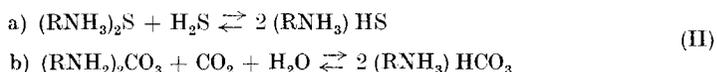
³⁴⁾ SANDS and SCHMIDT, Recovery of Sulfur from Synthesis Gas. Ind and Engng. Chem. 2277–2287 (Nov. 1950).

³⁵⁾ REED and UPDEGRAFF, Removal of Hydrogen Sulfide from Industrial Gases. Ind. and Engng. Chem., Vol. 42 2269–2292 (1950).

³⁶⁾ R. R. BOTOMS, Organic Amines – Girbotol Process. The Science of Petroleum, Vol. 3 1810–1815 (1938).

erste Säure aus der Lösung. Fast der gesamte H_2S -Anteil ist schon entbunden, ehe CO_2 austritt. Ein weiterer Beweis der verschiedenen Stabilität der Karbonate und der Sulfide ist die Tatsache, daß die Kohlensäure den Schwefelwasserstoff aus seinen Amin-Salzen verdrängen kann. Läßt man auf eine mit H_2S gesättigte Lösung einesamins CO_2 einwirken, dann werden beachtliche Mengen H_2S in Freiheit gesetzt.

Neben der oben genannten Primärreaktion wird, wenn relativ hohe Partialdrucke von H_2S oder CO_2 existieren, die folgende Sekundärreaktion eintreten:



Diese Reaktionen sind ebenfalls reversibel, und das Gleichgewicht hängt auch hier von der Konzentration der Stoffe und der Temperatur ab. Es wurde gefunden, daß die Hydroverbindungen leichter als die entsprechenden Karbonate bzw. Sulfide dissoziieren. Steigt also bei Druckanwendung entsprechend dem schon Gesagten der Partialdruck des CO_2 , so wird sich nach Gleichung (II) die Hydroverbindung bilden, die leichter dissoziiert, die Regenerierung der Lösung also begünstigt, wenn an Stelle von Normaldruck ein Überdruck angewandt wird.

3. Die Absorptionsflüssigkeiten

Für die Abtrennung von H_2S und CO_2 sind sehr viele Amine brauchbar. Wir haben solche Amine ausgewählt, die den folgenden Forderungen am besten entsprechen:

1. Hoher Gehalt an Stickstoff (der erforderlich ist, da die Aufnahmefähigkeit einesamins für saure Gase seinem Gehalt an Stickstoff proportional ist).
2. Völlige Mischbarkeit mit H_2O (sowohl für das Amin als auch seiner Sulfide, Hydrosulfide, Karbonate und Bikarbonate, um konzentrierte Lösungen verwenden zu können).
3. Niedriger Dampfdruck, d. h. hohen Siedepunkt, um übermäßig große Aminverluste im Dampfstrom zu vermeiden.
4. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit den sauren Gasen muß groß sein, da die Verweilzeit, die zur Entfernung von H_2S und CO_2 nötig ist, davon abhängt.
5. Ein hoher Temperaturkoeffizient des Amin-Gas-Salzes (der Dissoziationsdruck desaminsauren Salzes muß klein bei der Absorptionstemperatur sein, um völlige Entfernung der sauren Gase zu erzielen; er

muß groß sein bei der Reaktivierungstemperatur, um quantitative Spaltung zu ermöglichen).

6. Hohe Stabilität der Amine.

7. Geringe Kosten.

Am besten geeignet sind Aminoalkohole, wie Mono-, Di- und Triäthanolamine und Diaminoisopropanol. In Tab. 1 wurden die wichtigsten chemischen und physikalischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit benutzten Aminoalkohole zusammengestellt. Die Daten für die in der 4. Spalte angeführte Alkazidlaugung Sulfosolvan „B“ beziehen sich nicht auf die reine Lösung, sondern sind Werte der wäßrigen Lösung, die zum Vergleich der Studien mit dem Girbotol-Verfahren in die Arbeit mit einbezogen wurde. Die Lösung ist etwa 3,3 molar. Es handelt sich bei der Lauge um keinen einheitlichen Stoff. Der Hauptbestandteil jedoch hat die Summenformel $C_4H_8O_2NK$.

Tabelle 1

| Amin | Monoäthanolamin | Diäthanolamin | Triäthanolamin | Sulfosolvan „B“ |
|----------------------------------|-----------------|--|---|--------------------|
| Struktur (R = $-CH_2CH_2OH$) | $R-NH_2$ | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R \end{matrix} > NH$ | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R \end{matrix} > N-R$ | $C_4H_8O_2NH$ |
| N-Gehalt in % | 22,9 | 13,6 | 9,5 | etwa 11 |
| Molgewicht | 61,08 | 105,13 | 149,19 | — |
| Fp. °C | 10 | 28 | — 21 | unterh. — 20 |
| Kp. °C | 171 | 269 | 208 _{10 mm Hg} | 106—110 |
| D ₂₀ ²⁰ | 1,022 | 1,092 | 1,1258 | 1,18 |
| n _D ²⁰ | 1,453 | 1,4776 | 1,4852 | — |
| pH (1/10 n Lösung) | 12,05 | 11 | 10,5 | 13 |
| Kcal/Mol Verdampfungswärme | 11,9 | 9,65 | 9,46 | —H ₂ O— |
| Spez. Wärme bei 20 °C | | 0,571 | 0,597 | 0,9 |
| Viskosität bei 20 °C | | | 930 op. | 3—9 op. |

4. Der Arbeitskreislauf

In Abb. 1 wird die zur Prüfung der Brauchbarkeit des Girbotol-Verfahrens in der Großkokerei Lauchhammer benötigte Versuchsanlage gezeigt. Das Foto Abb. 2 soll außerdem einen Gesamteindruck der Versuchsanordnung vermitteln. Die Beladung und Regenerierung der im Girbotol-Gasreinigungsprozeß zur Verwendung kommenden Absorptionslauge erfolgt in einem geschlossenen Kreislauf. Das im unteren Teil des Absorbers eintretende Rohgas steigt in diesem zum Kopf des Turmes gegen die von oben herabrieselnde wäßrige Aminlösung. Die mit 4 mm Sattel-

körper in einer Höhe von 1500 mm gefüllte Absorptionskolonne ist 2100 mm hoch und hatte im Reaktionsteil einen Durchmesser von 30 mm. Das von seinen sauren Bestandteilen gereinigte Gas tritt am Kopf des Absorbers aus und mußte eine wirksame Kondensationsfalle passieren, weil je nach der Gasströmungsgeschwindigkeit und dem Dampfdruck der verwendeten Aminlösung ein Teil derselben mitgerissen werden kann.

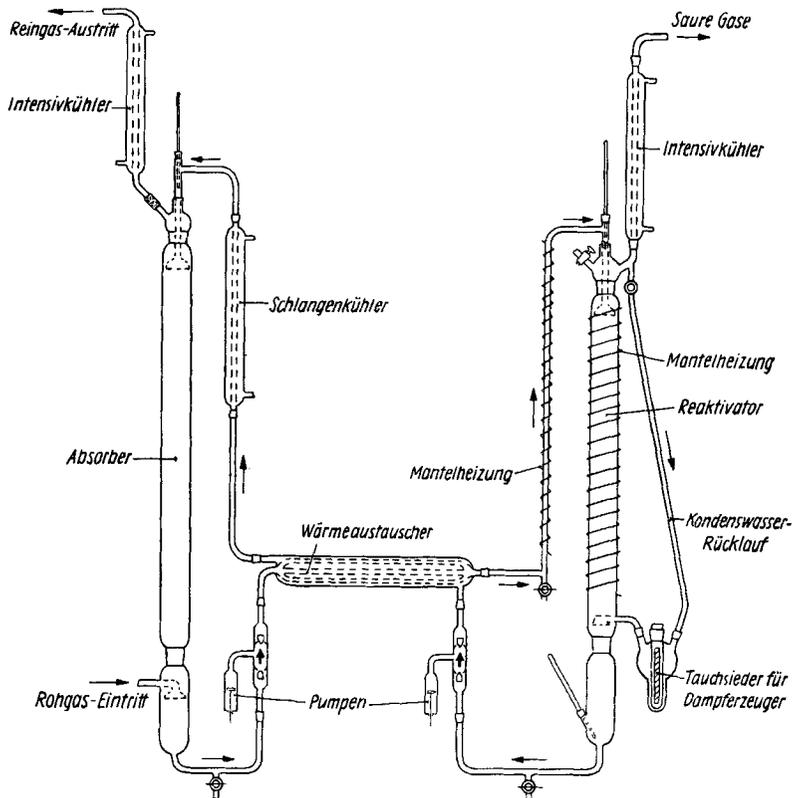


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Gasreinigung nach dem Girbotol-Verfahren

Die sich im unteren Absorberteil sammelnde, mit H_2S und CO_2 beladene Aminlösung, wurde durch den Wärmeaustauscher und eine Vorheizung auf 100–105 °C aufgeheizt und auf den Kopf des Reaktivators gepumpt. Dieser ist ebenfalls mit 4 mm Sattelkörpern gefüllt. Die Schichthöhe der Füllung beträgt 900 mm, die Gesamthöhe der Reaktivierungskolonnen 1500 mm und der Durchmesser 50 mm. Die Aufheizung der Lösung erfolgt sowohl in der Vorheizung als auch im Reaktivator durch eine elektrische Außenheizung von je 600 und 1200 Watt. Um die im Reaktivator durch die Dissoziation der Aminsalze auftretenden

sauren Gase (H_2S und CO_2) auskochen zu können, wird in einem seitlichen, mit Tauchsieder betriebenen Dampfentwickler ein gleichmäßiger Dampfstrom erzeugt. Ein Teil des die sauren Gase mitführenden Dampfes, der in einem gut wirkenden Rückflußkühler kondensiert wird, gelangt durch eine Nebenleitung in den Dampfentwickler zurück. H_2S und CO_2 verlassen die Apparatur als Gemisch am gekennzeichneten Austrittsstutzen.

Die sich am Fuße des Reaktivorteils ansammelnde heiße, regenerierte Lösung wurde durch den Wärmeaustauscher und einen Kühler auf den Kopf des Absorbers gepumpt und erneut in den Kreislauf gegeben.

Experimenteller Teil

1. Sättigungsversuche mit Aminlösungen verschiedener Konzentration

Ausgehend von der Beobachtung, daß bei einem bestimmten Angebot an CO_2 oder H_2S die Aufnahmefähigkeit der Aminlösung für diese Gase über den nach Gleichung (I) geforderten theoretischen Wert hinausgeht, wurden mehrere Meßreihen durchgeführt. Unter Einhaltung möglichst einheitlicher Bedingungen wurden Sättigungsversuche mit 10- bis 100proz. wäßrigen Lösungen von Mono-, Di- und Triäthanolamin bei $20^\circ C$ durchgeführt. In der in Abb. 3 gezeigten einfachen Vorrichtung wurde langsam ein konstanter H_2S - bzw. CO_2 -Gasstrom durch einheitliche Mengen der jeweiligen Aminlösung geschickt. Durch laufende Probenahme und Bestimmung der aufgenommenen CO_2 -Menge pro Volumen Aminlösung wurde die jeweilige Sättigung ermittelt. Die dabei gefundenen Sättigungswerte für H_2S und CO_2 sind in den Kurven Abb. 4–6 gezeigt. Zum Vergleich wurde die nach Gleichung I stöchiometrisch errechnete Kurve für das Molverhältnis CO_2 :Amin wie 0,5:1 als auch nach Gleichung II für das Molverhältnis 1:1 mit aufgezeichnet. Auf der Abszisse ist die jeweilige prozen-

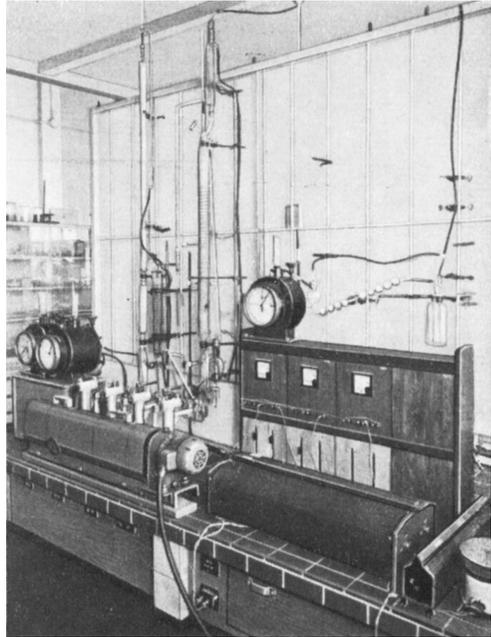


Abb. 2. Gesamtansicht der Versuchsanlage

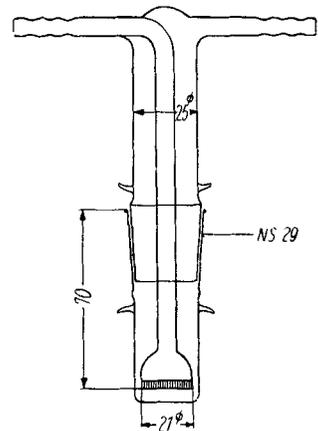


Abb. 3. Vorrichtung zum Einleiten von H_2S und CO_2 in Äthanolaminlösungen

tuale Zusammensetzung der Aminlösung, auf der Ordinate die $\text{cm}^3 \text{CO}_2$, die von einem cm^3 der Lösung absorbiert wurden, aufgetragen.

Die Sättigungskurven für Mono- und Diäthanolaminlösungen sind nur etwa bis 80proz. Lösungen, die von Triäthanolamin bis etwa 60proz. Lösungen diskutabel. Oberhalb dieser Konzentrationen wird erstens die Viskosität bei der Sättigungstemperatur durch die CO_2 - und H_2S -Aufnahme so groß, daß keine reproduzierbaren Meßwerte zu erhalten sind. Der zeitbestimmende Schritt die Hydratisierung des Kohlendioxyds kann, da nicht genügend H_2O zur Verfügung steht, nicht quantitativ erfolgen.

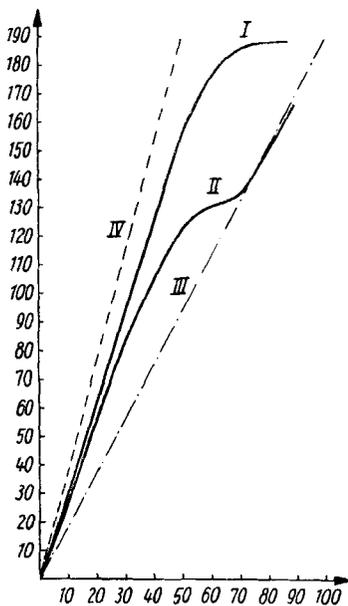


Abb. 4

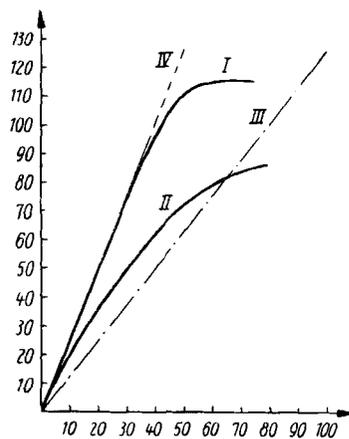
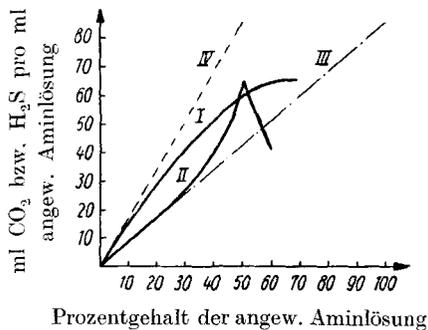


Abb. 5



Prozentgehalt der angew. Aminlösung

Abb. 6

Abb. 4—6. Sättigungskurven 10—100proz. Lösungen von Mono- (Abb. 4), Di- (Abb. 5) und Tri-Äthanolamin (Abb. 6) bei 20°C und 760 mm Hg. I H_2S -Kurve; II CO_2 -Kurve; III für das Molverhältnis 0,5:1 nach der Gleichung $2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{RNH}_3)_2\text{S}$ stöchiometrisch geforderte Kurve; IV für das Molverhältnis 1:1 nach der Gleichung $(\text{RNH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2(\text{RNH}_3)\text{HS}$ stöchiometrisch geforderte Kurve

Wenn das Molverhältnis CO_2 bzw. H_2S zum Amin zwischen 0,5 und 1 liegt, können kleinste Einflüsse die Sättigungsmenge verändern. Es wurde verschiedentlich bevorzugte Bildung von Hydrosulfid oder Bikarbonat beobachtet. Eine Erklärung dafür geben die im theoretischen Teil gemachten Ausführungen über den Ablauf der Sekundärreaktion, (Gleichung II). Je mehr CO_2 bzw. H_2S angeboten wird, um so leichter und quantitativer verläuft die Sekundärreaktion. Die Kurve für die H_2S -Absorption zeigt besonders bei Diäthanolaminlösungen deutlich die bevorzugte Bildung von Bisulfidsalz. Die dafür ermittelte Kurve verläuft über einen weiten Bereich der nach Gleichung II geforderten Kurve (in der Abb. 5 Kurve IV). Der Kurvenverlauf für Monoäthanolamin- und Diäthanolaminlösungen ist sowohl für die H_2S - als auch für die CO_2 -Absorption zu erklären. Unerklärlich bleibt vorläufig der Verlauf der CO_2 -Absorptionskurve durch eine 50proz. wäßrige Lösung von Triäthanolamin. Der Wert für den so auffallend abweichenden Punkt auf der Kurve wurde wiederholt ermittelt.

2. Zeitlicher Verlauf der CO_2 - bzw. H_2S -Aufnahme verschiedener 50proz. Aminlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Kurven in den Abb. 7–10 zeigen den zeitlichen Verlauf der Absorption von CO_2 und H_2S bei verschiedenen Temperaturen. Auf der Abszisse wurde die Schütteldauer, d. h. die Zeit des Kontaktes zwischen Amin und Sauer gas in Minuten, auf der Ordinate die cm^3

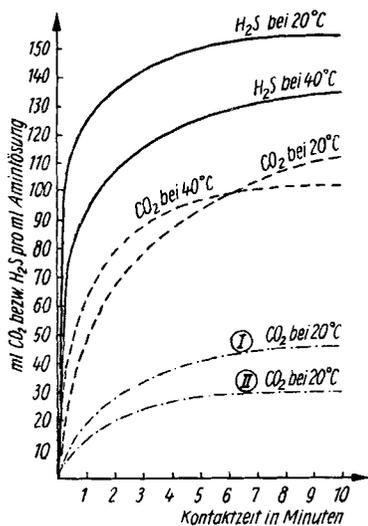


Abb. 7

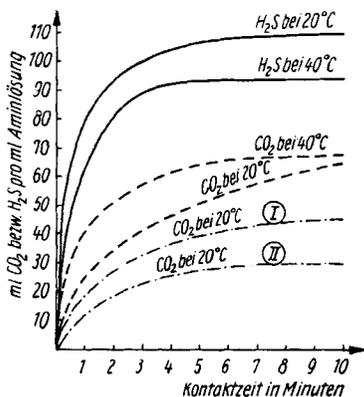


Abb. 8

Abb. 7 u. 8. Absorptionsverlauf für H_2S und CO_2 durch (Abb. 7) 50proz. wäßr. Mono- und 50proz. Di-Äthanolaminlösung (Abb. 8) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. I Absorptionsverlauf für CO_2 durch Sulfosolvan „B“; II Absorptionsverlauf für CO_2 durch 15proz. K_2CO_3 -Lösung

CO_2 bzw. H_2S aufgetragen, die 1 cm^3 der Aminlösung gebunden hatte. Die Messungen wurden mit 50proz. wäßrigen Lösungen von Mono-, Di- und Triäthanolamin sowie einer 3,3 molaren Sulfosolvan „B“-Lauge und einer 15proz. K_2CO_3 -Lauge mit 25% Glycerinzusatz gemacht. Vergleicht man die Kurven des H_2S - und CO_2 -Absorptionsverlaufes durch Äthanolamine, so sieht man, daß H_2S rascher als CO_2 absorbiert wird. Weiterhin ist

ersichtlich, daß die Absorption bei 40 °C zu Anfang rascher als bei 20 °C für CO_2 , umgekehrt aber bei 40 °C langsamer als bei 20 °C für H_2S erfolgt. Die 40 °C-Reaktionstemperatur genügt bei der Absorption, um das Reaktionsgleichgewicht merklich zu beeinflussen.

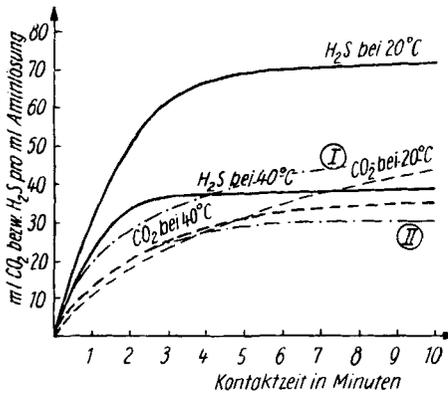


Abb. 9

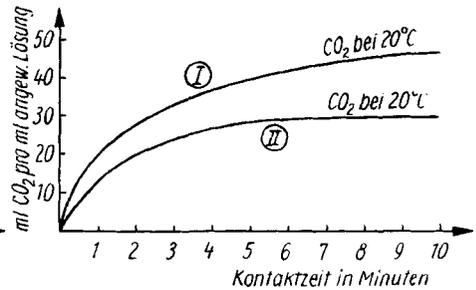


Abb. 10

Abb. 9 u. 10. Absorptionsverlauf für H_2S und CO_2 durch 50proz. wäbr. Tri-Äthanolaminlösung (Abb. 9) für CO_2 durch I Sulfosolvan „B“; II 15proz. wäbr. K_2CO_3 -Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

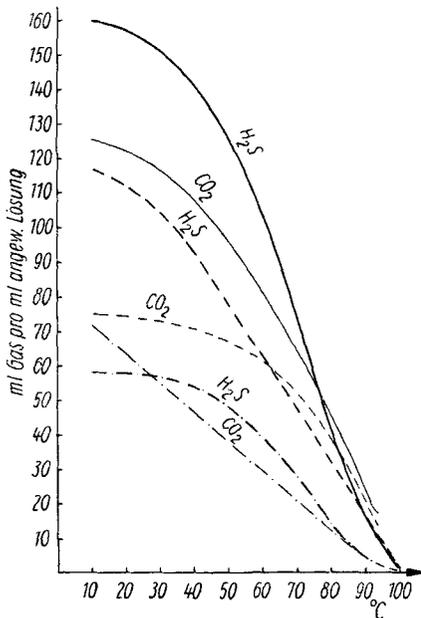


Abb. 11. Gleichgewicht von H_2S und CO_2 in 50proz. wäbr. Lösungen von MÄÄ ····, DÄÄ ——— und TÄÄ — · — · bei Temperaturen zwischen 10° und 100 °C abhängen.

Stellt man einen Vergleich der Steigungen der Kurven an, so wird offensichtlich, daß die H_2S -Absorption fast momentan erfolgt, um bald einen Sättigungsgrad zu erreichen. Die CO_2 -Absorption verläuft dagegen über einen längeren Zeitabschnitt gleichförmig und kommt erst nach einiger Zeit an die optimale Grenze der Sättigung. Besonders deutlich zeigt dies der Vergleich der 20 °C-Absorptionskurve. Die Schütteldauer wurde nicht über 10 Minuten ausgedehnt. Längere Kontaktzeiten zwischen Gas und Amin wird es auch kaum in der Praxis geben. Zum Vergleich wurden Sulfosolvan-„B“- und eine K_2CO_3 -Lösung in gleicher Weise untersucht.

Die Abb. 11 zeigt nochmals die Gleichgewichte in 50proz. Lösungen von Monoäthanolamin, Diäthanolamin und Triäthanolamin über den Bereich von 10 bis 100 °C. Die Kurven für CO_2 wurden zwischen 90 und 100 °C abgebrochen, da die ermittelten Werte in diesem Temperaturbereich stark von geringsten Schwankungen der Versuchsanordnung abhängen.

3. Versuche mit Leipziger Stadtgas

Es wurden Messungen mit Stadtgas ohne fremde Zusätze, Stadtgas unter Zusatz von CO_2 , Stadtgas unter Zusatz von H_2S und reinem CO_2 -Gas zur Ermittlung der maximalen Aufnahmefähigkeit verschiedener Amine unter den Bedingungen der Versuchsanlage durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur Anwendung kamen:

- 74% wäßrige Monoäthanolaminlösung (Vers. 1.1 bis 1.7)
- 40% wäßrige Monoäthanolaminlösung (Vers. 2.1 bis 2.4)
- 40% wäßrige Diäthanolaminlösung (Vers. 3.1 bis 3.7).

Die Tabelle enthält außer der Angabe der jeweils angewandten Lösung, deren Konzentration in Prozent und die in der Minute umgepumpte Menge in ml. In der nächsten Spalte ist die Gasmenge in Liter pro Minute und anschließend die während eines Versuches insgesamt gereinigte Gasmenge angegeben. Die nächsten Spalten enthalten Angaben über die Roh- und Reingaszusammensetzung, d. h. die Menge CO_2 in Prozent und H_2S in g/N m^3 , die vor und nach der Behandlung mit Äthanolamin in der Versuchsanlage im Gas enthalten waren. Der Ausdruck „neg.“ bezieht sich für H_2S auf Verfärbung von Bleiazetatpapier (Beschreibung der Nachweismethode im Abschnitt „Analytisches“), für CO_2 auf nicht mehr in der Orsatapparatur bestimmbare Mengen bzw. sogar ausbleibende Trübung von Barytlauge, durch welche das gereinigte Gas geschickt wurde. In der Spalte „Ausgleichgas“ sind die im Leipziger Stadtgas vorhandenen Mengen CO , H_2 , N_2 und Spuren von K-W-Stoffen gemeint, die bei den einzelnen Versuchen verschieden waren. In den nächsten zwei Spalten ist die Temperatur der Lösung in $^\circ\text{C}$ angegeben, die einmal am Kopf des Absorbers, zum anderen am Kopf des Reaktivators gemessen wurden. Die letzten zwei Spalten enthalten Angaben über den Grad der Sättigung der jeweiligen Lösung nach der Absorption sowie den Grad der erreichten Reaktivierung der Lösung nach dem Verlassen des Reaktivators, jeweils in ml Sauer gas (H_2S und CO_2) pro ml der verwendeten Aminlösung. Von 75proz. Monoäthanolaminlösung (Vers. 1.2) mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 15 ml/min wird bei einem Gasdurchsatz von 5 l/h (CO_2 -Gehalt 20,8%) praktisch das gesamte CO_2 ausgewaschen. Es zeigt sich jedoch, daß ein bestimmter Anteil des CO_2 in der Lösung verbleibt, eine Tatsache, die nicht nur auf die Leistungsfähigkeit des Reaktivators zurückzuführen ist. Wie weitere Versuche zeigen, tritt auch bei hohem Durchsatz diese Erscheinung beim H_2S nicht auf. Unter der Bedingung, daß nicht mehr als 0,1% CO_2 sich im Endgas befindet, wurden unter den Betriebsbedingungen von 1 ml Lösung maximal 87 ml Kohlendioxyd (theoretisch müßten es ohne Bikarbonatbildung 140 ml CO_2 /ml Aminlösung sein) aufgenommen. Nach der Reaktivierung enthielt die Aminlösung noch etwa 30 ml CO_2 /ml Lösung.

Von 40proz. Monoäthanolaminlösung werden maximal 57 ml CO_2 /ml (theoretisch 75 ml/ml Lösung) aufgenommen, das im Reaktivator bis auf 21,5 ml CO_2 /ml Lösung ausgetrieben wird.

40proz. Diäthanolaminlösung nimmt unter den genannten Bedingungen 17,6 ml CO_2 /ml auf, das bis auf 2 ml CO_2 /ml Lösung entfernt werden kann.

4. Versuche mit Lauchhammer-Gas

Um bessere Hinweise für die Praxis zu erhalten, wurden die Versuche mit Lauchhammer-Gas, das die Teerabscheidung, die Mittelölwäsche und die Entbenzinierungsanlage passiert hatte, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2

| Vers. Nr. | Angew. Lösung | %-Gehalt der Lsg. | Umgepumptes Lsgs.-Menge (ml/min) | Gasdurchsatz (l/min) | Gesamtgasdurchsatz während des Versuches (l) | Verhältn. Lauge zu Gas | Zusammensetzung des Gases beim Eintritt in App. | |
|-----------|---------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|--|------------------------|---|---------------------|
| | | | | | | | H ₂ S (g/Nm ³) | CO ₂ (%) |
| 1.1 | MÄA | 75 | 30 | 3,3 | 440 | 1:110 | 0,253 | 5,7 |
| 1.2 | MÄA | 75 | 30 | 3,3 | 190 | 1:110 | 0,364 | 20,8 |
| 1.3 | MÄA | 75 | 15 | 5 | 606 | 1:332 | 0,431 | 15,6 |
| 1.4 | MÄA | 75 | 15 | 3,3 | 734 | 1:220 | 0,319 | 27 |
| 1.5 | MÄA | 75 | 15 | 3,75 | 524 | 1:249 | 2,513 | 15,8 |
| 1.6 | MÄA | 75 | 15 | 4 | 710 | 1:266 | 22,321 | 5,8 |
| 1.7 | MÄA | 75 | 15 | 1,3 | 305 | 1: 86 | — | 100 |
| 2.1 | MÄA | 40 | 15 | 0,8 | 134 | 1: 56 | — | 100 |
| 2.2 | MÄA | 40 | 15 | 3,6 | 393 | 1:240 | 0,421 | 12,9 |
| 2.3 | MÄA | 40 | 15 | 5 | 250 | 1:332 | 0,315 | 5,62 |
| 2.4 | MÄA | 40 | 15 | 5 | 490 | 1:332 | 0,402 | 10,42 |
| 3.1 | DÄA | 40 | 15 | 3,5 | 620 | 1:233 | 0,231 | 5,4 |
| 3.2 | DÄA | 40 | 28 | 3,2 | 150 | 1:114 | 0,321 | 5,61 |
| 3.3 | DÄA | 40 | 28 | 2,6 | 219 | 1: 93 | 0,421 | 22,8 |
| 3.4 | DÄA | 40 | 28 | 0,68 | 68 | 1: 24 | — | 100 |
| 3.5 | DÄA | 40 | 28 | 1,56 | 300 | 1: 55 | 0,378 | 5,9 |
| 3.6 | DÄA | 40 | 28 | 0,256 | 107 | 1: 26 | 0,356 | 5,8 |
| 3.7 | DÄA | 40 | 28 | 3,5 | 100 | 1:125 | 0,385 | 24,4 |

Die Zusammensetzung des Gases schwankte im H₂S- und CO₂-Anteil beachtlich. Die obere Grenze für den H₂S-Gehalt lag bei 8,5 g/Nm³, die für CO₂ bei 24,5%. Ein ungefähres Bild über die prozentuale Zusammensetzung des verarbeiteten Schwelgases liefern die in Tabelle 5 angeführten Werte einer Stockanalyse, die während der Versuchsarbeiten in Lauchhammer ermittelt wurden. Zum Vergleich wurden die nach der Reinigung von H₂S und CO₂ ermittelten Werte einer Gas-Vollanalyse in die Tabelle mit einbezogen.

Tabelle 2

| Zusammensetzung des Gases beim Austritt aus App. | | Lsgs.- Temp. am Absorber- kopf | Lsgs.- Temp. am Reaktiva- torkopf | Ausgleich- gas | Sättigungs- grad d. Lsg. | Reakti- vierungsgrad d. Lösung |
|--|------------------------|---|--|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| H ₂ S (g/Nm, ³) | CO ₂ (%) | (°C) | (°C) | | (ml/ml Lsg.) | (ml/ml Lsg.) |
| neg. | neg. | 14,7 | 113 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 0,1 | 14,7 | 113 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 0,2 | 13,8 | 105 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 1,65 | 15,3 | 110 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 0,1 | 18 | 113 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | neg. | 17,2 | 110 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | neg. | 16,8 | 108 | — | 87 | 30 |
| neg. | neg. | 16,9 | 110 | — | 57 | 21,5 |
| neg. | 0,1 | 17 | 112 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | neg. | 18,1 | 109 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 0,1 | 17,6 | 110 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 1,5 | 15,3 | 104 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 1,25 | 14 | 113 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | 12,5 | 15 | 114 | Leipziger Stadtgas | — | — |
| neg. | neg. | 13,3 | 113 | — | 17,6 | 2,0 |
| neg. | neg. | 14,1 | 112 | Leipziger Stadtgas | 6,4 | 2,2 |
| neg. | neg. | 38 | 113 | Leipziger Stadtgas | 6,5 | 0,7 |
| neg. | 11,8 | 38 | 111 | Leipziger Stadtgas | 19,0 | 0,8 |

Die umgepumpte Lösungsmittelmenge pro Minute wurde verschiedentlich geändert. Die in der Zeiteinheit durchgesetzte Gasmenge wurde über den Bereich der optimalen Leistungsfähigkeit der Versuchsanordnung nach beiden Seiten nur begrenzt ausgedehnt. Verschiedentlich wurde die Temperatur der in den Absorber gepumpten regenerierten Lösung geändert. Dies sollte einmal den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsschwindigkeit bestätigen, zum anderen war es notwendig, weil die Viskosität einiger

Tabelle 3

| Vers. Nr. | Angew. Lösung | % Gehalt der Lsg. | Umgepumpte Lsgs.-Menge (ml/min) | Gasdurchsatz (l/min) | Gesamtgasdurchsatz während des Versuches (l) | Verhältn. Lauge zu Gas | Zusammensetzung des Gases beim Eintritt in App. | |
|-----------|---------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|--|------------------------|---|---------------------|
| | | | | | | | H ₂ S (g/Nm ³) | CO ₂ (%) |
| 4.1 | MÄA | 75 | 24 | 4,5 | 1360 | 1:186 | 0,465 | 20,6 |
| 4.2 | MÄA | 75 | 24 | 6,6 | 3760 | 1:275 | 6,95 | 19,2 |
| 4.3 | MÄA | 75 | 24 | 7,2 | 800 | 1:300 | 6,36 | 19,7 |
| 4.4 | MÄA | 75 | 24 | 8,2 | 2300 | 1:342 | 6,52 | 19,3 |
| 4.5 | MÄA | 75 | 24 | 10,0 | 1560 | 1:416 | 5,94 | 19,3 |
| 4.6 | MÄA | 75 | 24 | 12,0 | 408 | 1:499 | 6,23 | 19,3 |
| 5.1 | MÄA | 50 | 48 | 5,5 | 2440 | 1:114 | 6,3 | 17,6 |
| 5.2 | MÄA | 50 | 48 | 7,0 | 4584 | 1:142 | 6,3 | 16,9 |
| 5.3 | MÄA | 50 | 48 | 7,5 | 1432 | 1:156 | 6,37 | 20,1 |
| 5.4 | MÄA | 50 | 48 | 8,0 | 5166 | 1:166 | 6,9 | 19,8 |
| 5.5 | MÄA | 50 | 48 | 8,0 | 1352 | 1:166 | 0,543 | 19,4 |
| 5.6 | MÄA | 50 | 48 | 8,5 | 1176 | 1:177 | 6,15 | 18,05 |
| 6.1 | MÄA | 40 | 48 | 4,0 | 1122 | 1: 83 | 6,09 | 21,2 |
| 6.2 | MÄA | 40 | 48 | 8,0 | 3001,2 | 1:166 | 6,09 | 19,8 |
| 6.3 | MÄA | 40 | 48 | 8,5 | 5502 | 1:177 | 7,94 | 20,9 |
| 6.4 | MÄA | 40 | 60 | 7,0 | 940 | 1:116 | 6,29 | 20,75 |
| 6.5 | MÄA | 40 | 60 | 7,0 | 840 | 1:116 | 6,95 | 22,5 |
| 6.6 | MÄA | 40 | 60 | 7,5 | 1210 | 1:125 | 6,63 | 21,9 |
| 6.7 | MÄA | 40 | 60 | 8,0 | 1005 | 1:134 | 7,25 | 22,4 |
| 6.8 | MÄA | 40 | 60 | 8,0 | 1160 | 1:134 | 7,25 | 22,4 |
| 6.9 | MÄA | 40 | 60 | 8,0 | 960 | 1:134 | 7,3 | 22,3 |
| 6.10 | MÄA | 40 | 60 | 8,1 | 650 | 1:135 | 6,63 | 21,9 |
| 6.11 | MÄA | 40 | 60 | 9,0 | 1080 | 1:150 | 6,95 | 22,3 |
| 7.1 | DÄA | 40 | 64 | 2,9 | 1342 | 1: 45 | 6,15 | 23,95 |
| 7.2 | DÄA | 40 | 64 | 3,65 | 530 | 1: 57 | 6,85 | 23,9 |
| 7.3 | DÄA | 40 | 50 | 3,7 | 1270 | 1: 74 | 6,26 | 24,1 |
| 7.4 | DÄA | 40 | 50 | 5,2 | 488 | 1:104 | 6,26 | 24,15 |
| 7.5 | DÄA | 40 | 64 | 5,8 | 1402 | 1: 90 | 6,95 | 23,9 |
| 7.6 | DÄA | 40 | 48 | 7,7 | 1110 | 1:162 | 6,32 | 24 |

Lösungen bei Temperaturen um 17 °C so groß war, daß Stauungen des Lösungsmittels im Absorbenteil eintraten. Es wurde gefunden, daß Arbeitstemperaturen zwischen 30 und 40 °C günstig sind.

Bei den einzelnen Versuchsreihen wurde bei gleichbleibender Lösungsmenge der Gasdurchsatz laufend gesteigert. Dabei ergab sich für bestimmte Gasmengen ein Grenzwert, bei dessen Überschreitung CO₂ in meßbaren Konzentrationen ins Reingas kam. Als Beispiel sollen die Versuche 4.1–4.6 erläutert werden. Während beim Versuch 4.1 bei 4,5 Liter Lauchhammer-Gas pro Minute mit 20,6% CO₂-Gehalt das CO₂ im gereinigten Gas

Tabelle 3

| Zusammensetzung des Gases beim Austritt aus App. | | Lsgs.- Temp. am Absorber- kopf | Lsgs.- Temp. am Reaktiva- torkopf | Summe Sauergas | Sättigungs- grad d. Lsg. | Reakti- vierungsgrad d. Lösung |
|--|------------------------|---|--|-------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| H ₂ S (g/Nm ³) | CO ₂ (%) | | | | | |
| neg. | neg. | 20 | 110 | 20,75 | 68 | 30 |
| neg. | 0,3 | 19 | 108 | 19 | 87 | 32 |
| neg. | 0,5 | 15 | 110 | 19,9 | 90 | 29 |
| neg. | 1,8 | 16 | 105 | 17,7 | 93 | 32 |
| 0,012 | 2,3 | 17 | 109 | 17,23 | 96 | 31 |
| 0,08 | 2,9 | 17 | 104 | 16,8 | 98 | 33 |
| neg. | neg. | 18 | 103 | 17,73 | 70 | 33 |
| neg. | 0,2 | 19 | 105 | 17 | 74 | 32 |
| neg. | 0,3 | 19 | 105 | 20,3 | 77 | 33 |
| neg. | 1,2 | 18 | 104 | 19,9 | 80 | 32 |
| 0,001 | 0,1 | 20 | 110 | 19,45 | 79 | 32,5 |
| 0,02 | 1,6 | 19 | 105 | 18,1 | 82,5 | 33 |
| neg. | neg. | 20 | 104 | 23 | 32,5 | 22 |
| neg. | 0,1 | 17 | 103 | 19,75 | 56 | 33 |
| neg. | 0,2 | 18 | 102 | 21,0 | 60 | 21,5 |
| neg. | 0,2 | 17 | 100 | 22,55 | 66 | 33 |
| neg. | 3,5 | 17 | 105 | 19,0 | 66 | 32 |
| 0,03 | 2,4 | 17 | 102 | 19,5 | 68 | 34 |
| 0,03 | 3,6 | 37 | 100 | 18,8 | 70 | 34 |
| 0,12 | 4,2 | 32 | 100 | 18,2 | 70 | 33 |
| neg. | 5,4 | 17 | 105 | 16,9 | 72 | 33 |
| neg. | 4,0 | 17 | 102 | 17,9 | 70 | 35 |
| 0,02 | 5,9 | 17 | 105 | 16,4 | 74 | 35 |
| neg. | 0,4 | 28 | 105 | 23,5 | 15 | 6 |
| neg. | 0,5 | 18 | 105 | 23,4 | 12,5 | 3 |
| neg. | 2,2 | 17 | 103 | 21,9 | 17,5 | 4 |
| neg. | 5,2 | 17 | 103 | 18,9 | 25 | 6 |
| 0,05 | 4,4 | 28 | 105 | 19,7 | 17,5 | 6 |
| 0,24 | 8,2 | 17 | 103 | 15,8 | 25 | 6 |

mit einer Orsat-Gasbestimmungsapparatur nicht mehr nachgewiesen werden konnte, trat bei 7,2 Liter Gas pro Minute (Versuch 4.3) bereits 0,3–0,45% CO₂ im Endgas auf, um bei 10 Liter Gasdurchsatz pro Minute (Versuch 4.5) bereits 2,3% auszumachen. Der Versuch 4.5 und 4.6 zeigt weiterhin, daß auch H₂S im Endgas auftrat. Dies ist auf die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung zurückzuführen.

Den Temperatureinfluß auf den effektiven Wirkungsgrad der Anlage zeigen die Versuche 6.7; 6.8; 6.9 in Tabelle 3, aber auch Versuch 9.5 und 10.3 in Tabelle 4. Im Verbrauch 6.9 gelangten bei einer Lösungstemperatur von 10 °C am Absorberkopf im Mittel 5,4%

Tabelle 4

| Vers. Nr. | Angew. Lösung | Gehalt der Lsg. % | Umgepumptes Lsgs.-Menge (ml/min) | Gasdurchsatz (l/min) | Gesamtgasdurchsatz während des Versuches (l) | Verhältn. Lauge zu Gas | Zusammensetzung des Gases beim Eintritt in App. | |
|---|---------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|--|------------------------|---|---------------------|
| | | | | | | | H ₂ S (g/Nm ³) | CO ₂ (%) |
| 8.1 | DÄA | 60 | 35 | 2 | 484 | 1: 57 | 7,3 | 23,5 |
| 8.2 | DÄA | 60 | 35 | 2,15 | 1006 | 1: 61,5 | 6,95 | 22,9 |
| 8.3 | DÄA | 60 | 35 | 2,65 | 980 | 1: 76 | 6,45 | 24,1 |
| 8.4 | DÄA | 60 | 35 | 2,95 | 730 | 1: 85 | 6,9 | 23,5 |
| 8.5 | DÄA | 60 | 35 | 3,75 | 640 | 1:107 | 7,1 | 23,4 |
| 9.1 | TÄA | 60 | 35 | 0,55 | 303 | 1: 15,7 | 8,56 | 23,8 |
| 9.2 | TÄA | 60 | 35 | 1,1 | 460 | 1: 31,5 | 8,42 | 23,3 |
| 9.3 | TÄA | 60 | 35 | 1,55 | 715 | 1: 44 | 8,5 | 24,5 |
| 9.4 | TÄA | 60 | 35 | 4,5 | 1100 | 1:128 | 8,11 | 23,8 |
| 9.5 | TÄA | 60 | 35 | 4,8 | 1366 | 1:137 | 7,59 | 24,1 |
| 9.6 | TÄA | 60 | 35 | 5,5 | 1840 | 1:157 | 7,71 | 24,1 |
| Versuche mit einer Lösung aus 40% Monoäthanolamin | | | | | | | | |
| 10.1 | | | 35 | 2,8 | 560 | 1: 80 | 8,1 | 23,6 |
| 10.2 | | | 35 | 3,0 | 930 | 1: 86 | 8,15 | 23,5 |
| 10.3 | | | 35 | 5,2 | 1700 | 1:149 | 7,81 | 23,4 |
| 10.4 | | | 35 | 5,6 | 1650 | 1:160 | 6,07 | 20,4 |
| 10.5 | | | 35 | 5,6 | 750 | 1:160 | 7,46 | 24,2 |
| 10.6 | | | 35 | 5,8 | 500 | 1:165,7 | 7,46 | 24,2 |
| 10.7 | | | 35 | 5,9 | 1260 | 1:169 | 7,81 | 23,4 |
| 10.8 | | | 35 | 6,9 | 1530 | 1:197 | 7,76 | 23,87 |
| 10.9 | | | 35 | 7,1 | 1290 | 1:214 | 7,76 | 23,87 |
| 10.10 | | | 35 | 8,0 | 1100 | 1:228 | 8,05 | 23,8 |
| 10.11 | | | 35 | 8,0 | 1400 | 1:228 | 8,1 | 23,5 |
| 10.12 | | | 35 | 4,6 | 320 | 1:134 | 7,46 | 24,2 |
| Versuche mit einer 3,3 molaren | | | | | | | | |
| 11.1 | | | 35 | 2,5 | 1300 | 1: 71 | 6,15 | 20,2 |
| 11.2 | | | 35 | 3,2 | 1965 | 1: 91 | 6,93 | 19,1 |
| 11.3 | | | 35 | 5,2 | 2115 | 1:149 | 6,75 | 20,0 |

CO₂ und kein H₂S ins Reingas. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkte, daß der CO₂-Anteil im Reingas sichtbar geringer wurde, Versuch 6.8 und 6.7, daß aber im zunehmenden Maße H₂S im Endgas nachweisbar wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Versuch 9.5. Als Extremfall kann der CO₂-Wert im Versuch 10.3 angesehen werden. Alle unter der Nummer 10 angeführten Versuche wurden, da bei 17 °C die Viskosität der Lösung so hoch war, daß teilweise Stauungen im Absorber eintraten, bei erhöhter Temperatur gefahren, womit bis Versuch 10.6 nicht mehr als 0,5% CO₂ im Reingas sind. Nur der Versuch 10.3, der mit einer Lösungstemperatur von 17 °C am Absorberkopf ausgeführt wurde, ergibt im Reingas 6,4% CO₂.

Tabelle 4

| Zusammensetzung des Gases beim Austritt aus App. | | Lsgs.- Temp. am Absorber- kopf | Lsgs.- Temp. am Reaktiva- torkopf | Summe Saugergas | Sättigungs- grad d. Lsg. | Reakti- vierungsgrad d. Lösung |
|--|-----------------|---|--|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| H ₂ S | CO ₂ | | | | | |
| (g/Nm ³) | (%) | (°C) | (°C) | (%) | (ml/ml Lsg.) | (ml/ml Lsg.) |
| neg. | 2 | 17 | 109 | 21,5 | 9,5 | 2,7 |
| neg. | 2,7 | 17 | 105 | 20,2 | 10,0 | 2,5 |
| neg. | 3,2 | 17,5 | 100 | 20,9 | 11,0 | 4,0 |
| 0,01 | 6,0 | 17 | 100 | 17,5 | 11,0 | 4,0 |
| 0,09 | 8,4 | 17 | 100 | 15,0 | 17,5 | 2,0 |
| neg. | 3,6 | 19,5 | 100 | 20,2 | 3,0 | 0,1 |
| neg. | 8,8 | 19,7 | 100 | 14,5 | 4,2 | 0,1 |
| neg. | 12,2 | 20,0 | 100 | 12,3 | 4,5 | 0,1 |
| 0,01 | 15,2 | 20,0 | 100 | 9,6 | 4,5 | 0,1 |
| 0,09 | 15,5 | 44 | 103 | 8,6 | 4,4 | 0,1 |
| 0,21 | 18,0 | 38,5 | 103 | 6,1 | 4,4 | 0,1 |
| und 40% Diäthylenglykol und 20% Wasser | | | | | | |
| neg. | 0,4 | 33 | 104 | 23,2 | 27 | 10 |
| neg. | 0,5 | 41 | 104 | 23,0 | 28 | 10 |
| neg. | 6,4 | 17 | 105 | 17 | 30 | 8 |
| 0,07 | 0,4 | 32 | 112 | 20 | 32 | 8 |
| 0,08 | 0,4 | 47 | 105 | 23,8 | 33 | 8 |
| neg. | 0,5 | 30 | 103 | 23,6 | 33 | 8 |
| neg. | 1,5 | 28 | 100 | 21,6 | 33 | 8,5 |
| 0,09 | 1,8 | 37 | 105 | 22,4 | 32 | 9 |
| 0,10 | 4,3 | 37 | 105 | 19,6 | 33 | 9 |
| 0,14 | 5,8 | 33 | 104 | 17 | 33 | 9 |
| 0,22 | 6,4 | 41 | 104 | 17,1 | 32 | 9 |
| neg. | 0,3 | 24 | 103 | 23,9 | 33 | 8 |
| Sulfosolvan „B“ Lauge | | | | | | |
| neg. | 1,6 | 27 | 100 | 18,6 | 26 | 14,5 |
| neg. | 1,8 | 21 | 103 | 17,3 | 28 | 14,5 |
| neg. | 10,8 | 21 | 103 | 9,2 | 28 | 14,5 |

Bei Erhöhung des Gasdurchsatzes nahm auch die pro Raumteil Amin aufgenommene Menge CO₂ zu. Die erreichte Reaktivierung bleibt bis auf geringe Schwankungen für die einzelnen Lösungen verhältnismäßig konstant. In den Abb. 12 bis 19 sind Absorption und Reaktivierung für die verschiedenen Versuchsbedingungen graphisch dargestellt.

Die Abbildungen zeigen nochmals die außerordentlich günstigen Verhältnisse für die 40proz. Monoäthanolaminlösung. Angenähert die theoretische Sättigungsmenge (90%) 0,5 Mol Saugergas/Mol Amin, wie stöchiometrisch nach Gleichung I gefordert wird, wurde erreicht. Nur etwa $\frac{2}{3}$ der im Absorber gebundenen Saugergasmenge wurden ausgetrieben, das restliche Drittel verblieb als Salz gebunden im Kreislauf und wurde mit umgepumpt.

Aufgetragen wurde in den Abbildungen die Menge Gas pro Menge Lösung gegen die Anzahl Liter Gas pro Minute. Die Absorptionskurve und Reaktivierungskurve wurde durch senkrechte Striche verbunden, deren Länge die Menge abgeschiedenen Gases veran-

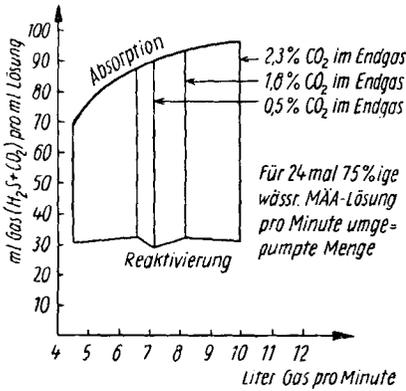


Abb. 12

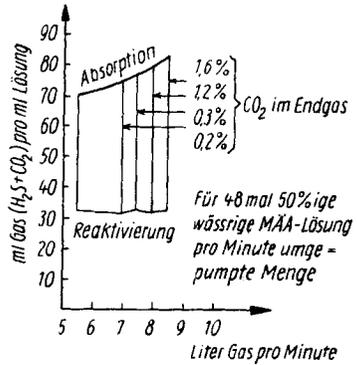


Abb. 13

Abb. 12 u. 13. Absorptions- und Reaktivierungsverlauf

schaulich. Die teilweise beachtlichen Abweichungen in den einzelnen Bildern sind durch die großen Schwankungen in der Zusammensetzung des Rohgases erklärbar. Aus dem Abstand der Absorptions- und Reaktivierungskurve sowie der Lage im Koordinatensystem ist ohne Schwierigkeiten auf die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Lösungen zu schließen.

Einige Versuchsergebnisse, bei denen offensichtlich die maximale Leistungsgrenze für die Aminlösung unter den Bedingungen der Apparatur gerade überschritten wurde,

d. h. im Reingas nicht mehr als 0,5% CO₂ auftrat, wurden in Tabelle 6 zusammengestellt. Wenn 7,2 Liter Rohgas durch 28 ml 75proz. Aminlösung auf die genannten Endwerte gebracht werden, so ergibt sich daraus das Verhältnis Lauge zu Gas wie 1:300. Mit anderen Worten: für 300 m³ Gas wird 1 m³ Lauge benötigt, um am Ende ein H₂S-freies Starkgas zu erhalten.

In Tabelle 6 finden sich weitere Meßergebnisse der in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßten Versuchsreihen, die das Verhältnis Lauge zu Rohgas und umgerechnet Lauge zu reinem CO₂-Gas übersichtlicher zeigen sollen. Zum Vergleich wurde die mit reinem CO₂-Gas

und in Tabelle 2 enthaltenen Werte, die zur Bestimmung der optimalen Leistungsfähigkeit der Amine in der Versuchsapparatur gemessen wurden (Vers. 1.7; 2.8; 3.4) mit aufgenommen. Bei allen Versuchen trat nicht mehr als 0,5% CO₂ im gereinigten Gas auf, außer bei der 60proz. Diäthanolaminlösung 2%, bei der 60proz. Triäthanolaminlösung 3,6% und bei dem zur Gegenüberstellung mit angeführten Sulfosolvan „B“, bei dem 1,6% CO₂

Tabelle 5

| | Rohgas | Reingas |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------|
| CO ₂ | 21% | 0,5% |
| C _n H _m | 1% | 1,0% |
| O ₂ | 0,1% | 0,2% |
| CO | 20% | 24,0% |
| H ₂ | 34,2% | 38,1% |
| CH ₄ | 14,2% | 23,5% |
| N ₂ | 9,5% | 12,7% |
| H ₂ S | 7,65 g/Nm ³ | negativer Bleiacetat-test |

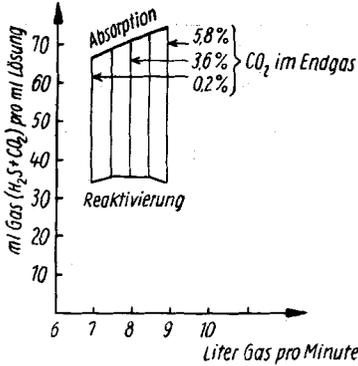


Abb. 14

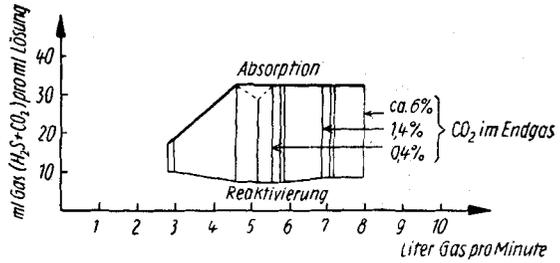


Abb. 15

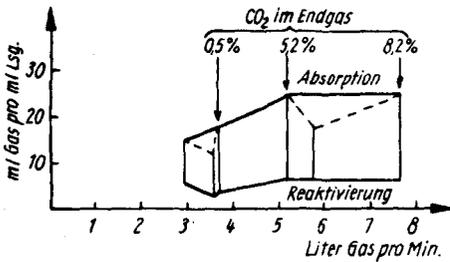


Abb. 16

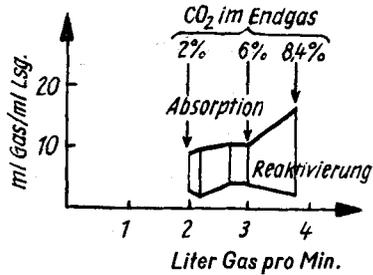


Abb. 17

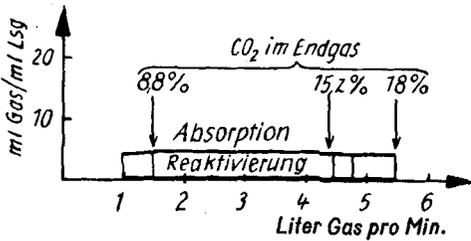


Abb. 18

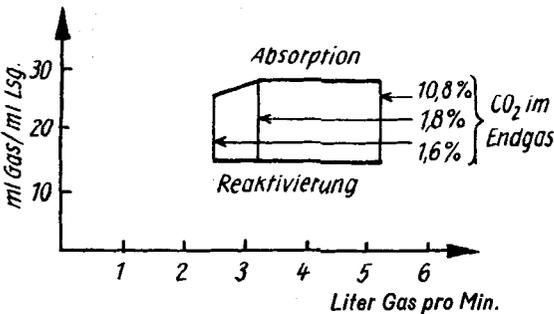


Abb. 19

Abb. 14—19. Absorptions- und Reaktivierungsverlauf.

Abb. 14. Für 60 ml 40proz. wäBr. MÄA-Lösung pro Minute umgepumpte Menge.

Abb. 15. Für 35 ml 40proz. wäBr. MÄA-Lösung mit 40% Diäthylenglykol-Zusatz pro Minute umgepumpte Menge.

Abb. 16. Für 40proz. wäBr. DÄA-Lösung pro Minute umgepumpte Menge von 64 ml.

Abb. 17. Für 35 ml 60proz. wäBr. DÄA-Lösung pro Minute umgepumpte Menge

Abb. 18. Für 35 ml 60proz. wäBr. TÄA-Lösung pro Minute umgepumpte Menge

Abb. 19. Für 35 ml Sulfosolvan „B“ pro Minute umgepumpte Menge

Tabelle 6

| Vers. Nr. | Lösungsart | %-Gehalt der Lösung | m ³ Gas/m ³ Lösung | Gasart | CO ₂ -Gehalt d. Gases % | m ³ CO ₂ /m ³ Lösung |
|-----------|--------------------|---------------------|--|-----------------|------------------------------------|---|
| 10.12 | MÄÄ + DÄG | 40 + 40 | 124 | Lauchh. | 23,4 | 32,4 |
| 10.6 | MÄÄ + DÄG | 40 + 40 | 165,7 | Lauchh. | 24,2 | 40 |
| 1.7 | MÄÄ | 75 | 86 | CO ₂ | 100 | 86 |
| 2.8 | MÄÄ | 40 | 53 | CO ₂ | 100 | 53 |
| 3.4 | DÄÄ | 40 | 24 | CO ₂ | 100 | 24 |
| 4.3 | MÄÄ | 75 | 300 | Lauchh. | 19,7 | 59,1 |
| 5.5 | MÄÄ | 50 | 166 | Lauchh. | 19,4 | 32,2 |
| 6.3 | MÄÄ | 40 | 177 | Lauchh. | 20,9 | 39 |
| 6.4 | MÄÄ | 40 | 116 | Lauchh. | 20,75 | 24 |
| 7.2 | DÄÄ | 40 | 57 | Lauchh. | 22,4 | 12,36 |
| 8.1 | DÄÄ | 60 | 57,1 | Lauchh. | 21,5 | 12,3 |
| 9.1 | TÄÄ | 40 | 15,7 | Lauchh. | 20,2 | 3,17 |
| 11.1 | Sulfosolvan „B“ | 3,3 molar | 71,4 | Lauchh. | 20,2 | 14,2 |

während des Versuches 11.1 ins Endgas gelangte. Bei allen Messungen zeigte das Endgas negativen Bleiacetattest für H₂S.

Die günstigste und für technische Anlagen sicherlich auch wirtschaftlichste Lauge ist die 40proz. Monoäthanolaminlösung. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden sehr viele Versuche mit 40proz. Monoäthanolaminlösung durchgeführt, und zwar einmal ohne und einmal mit Zusatz von 40% Diäthylenglykol (DÄG).

Rechnet man das Verhältnis Lauge zu Gas des Versuches 6.3 in Tab. 3 für 40proz. Monoäthanolaminlösung auf 100proz. Monoäthanolaminlösung um, so ergeben sich die Zahlen 1:445, während das umgerechnete Verhältnis für 75proz. Lösung (Vers. 4.3) bei 1:400 liegt. Sehr gute Werte lieferte auch das Arbeiten mit einer Mischung von Monoäthanolamin und Diäthylenglykol in wäßriger Lösung. Die Aufladung mit Sauer gas ist zwar im Absorber nicht so groß wie bei einer reinwäßrigen Lösung, dafür ist aber die Reaktivierung um vieles besser, da der Zusatz von Diäthylenglykol den Siedepunkt der Lösung erhöht.

Die in den Tabellen 3 und 4 außerdem angeführten 40- und 60proz. Diäthanolaminlösungen, die 60proz. Triäthanolaminlösungen, die Sulfosolvanlauge „B“ und die K₂CO₃-Lauge bleiben mit ihrer Wirksamkeit auch hier weit hinter der des Monoäthanolamins zurück.

5. Analytisches

Zur Bestimmung der von der Aminlösung aufgenommenen Gasmenge wurde die in Abb. 20 gezeigte Zersetzungsvorrichtung benutzt. Zu einer genau abgemessenen Menge mit H₂S bzw. CO₂ gesättigter Aminlösung wurde tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Für

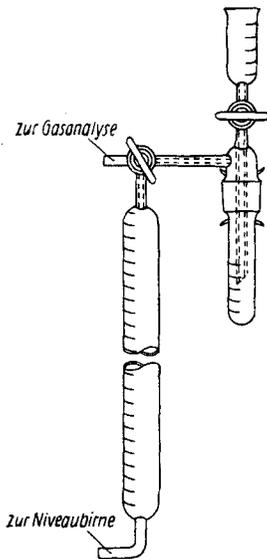


Abb. 20. Vorrichtung zur Zersetzung der Aminsalz-lösungen

2 ml Lösung wurde etwa 1 ml Schwefelsäure gerechnet. In der Meßbürette wird die in Freiheit gesetzte Gasmenge aufgefangen und gemessen. Um H_2S neben CO_2 nachweisen zu können, wird das Gas anschließend mit Hilfe der Sperrflüssigkeit durch einen Scheibewäscher mit Kadmiumacetatlösung gedrückt. Das sich dabei bildende Kadmiumsulfid wird abgetrennt, mit Salzsäure zersetzt und der in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff jodometrisch titriert. Die CO_2 -Werte wurden mit der Orsatgasbestimmungsapparatur ermittelt. Spuren von CO_2 wurden zu Anfang in Barytlaug als Karbonat gefällt und gravimetrisch später durch Auswaschen des CO_2 mit H_2O und Titration mit $n/10 Ba(OH)_2$ -Lauge gegen Phenolphthalein bestimmt.

Der organische Schwefel wurde durch Verbrennung und Überführen in Bariumsulfat nach der in Lauchhammer gebräuchlichen Methode quantitativ bestimmt. Angefangene Versuche, die Bestimmung des organischen Schwefels nach der Verbrennung nach einer von ROELEN-FLEISST³⁷⁾ gegebenen Anordnung, brachte keine reproduzierbaren Werte.

Der mit Kadmiumacetat durch Titration nicht mehr nachweisbare H_2S -Gehalt des Reingases wurde nach einem Bleiacetatpapieretest bestimmt³⁸⁾. Dazu trankten wir Filtrierpapier mit einer Lösung von 30 g Bleiacetat im Liter Wasser und 50 g Glycerinzusatz, letzterer um ein Austrocknen des Filters zu verhindern. Durch eine vorher geeichte Farbskala wurden Vergleiche mit der durch Aufblasen des Gasstromes auf das Testpapier auftretenden Verfärbung desselben angestellt. Die Erfassungsgrenze von H_2S betrug nach dieser Methode 0,0014 Vol.-% H_2S , das entspricht etwa 0,200 g/100m³.

Versuche, in den gebrauchten Aminlösungen und issoziierte Salze wie Thiosulfate, fettsaure Salze usw. nachzuweisen, verliefen in jedem Fall negativ.

Zusammenfassung

Es wurde geprüft, wieweit es möglich ist, aus Braunkohlenschwefelgas mittels des Girbotol-Verfahrens die relativ hohen Anteile an CO_2 und H_2S zu entfernen. Dazu wurde zunächst das Verhalten verschiedener Aminlösungen gegenüber CO_2 und H_2S unter den verschiedenen Gesichtspunkten in Modellversuchen geprüft. Es zeigte sich, daß eine 40–50proz. Monoäthanolaminlösung den Di- und Triäthanolaminlösungen und der Sulfosolvan-, „B“-Lauge überlegen ist. Mittels einer Laboranlage konnten z. B. aus Lauchhammer-Gas bis zu 24,5% Kohlendioxyd und 8 g/Nm³ H_2S im kontinuierlichen Betrieb entfernt werden.

Wir haben gefunden, daß etwa $\frac{1}{3}$ des gesamt aufgenommenen Sauer-gases nach der Reaktivierung unter Normaldruck als Salz gebunden in der Monoäthanolaminlösung verbleibt. Nur durch Druckerhöhung gelingt die gänzliche Austreibung von CO_2 bzw. durch sehr lange Kochzeiten bei gleichzeitiger Anwendung eines kräftigen Dampfstromes, der die in Freiheit gesetzten Sauer-gase aus der Lösung austrägt. Die Austreibung des Schwefelwasserstoffs gelang bei Siedetemperatur unter Normaldruck ohne Schwierigkeiten quantitativ. Das zwischen H_2S und CO_2 unterschied-

³⁷⁾ ROELEN und FLEISST, Brennstoffchemie 15, 187 (1934).

³⁸⁾ R. KRAUS, Chem. Fabrik 9, 241 (1936).

liche Verhalten bei der Reaktivierung kann zur getrennten Abscheidung beider Komponenten ausgenutzt werden.

Anreicherung laugeschädigender Bestandteile und Salzbildner, die die Wirksamkeit der Lösung hätten beeinflussen können, konnten nicht nachgewiesen werden. Dafür werden längere Arbeitsperioden und größerer Gasdurchsatz notwendig sein, d. h. diese Frage kann nur durch den Aufbau einer halbtechnischen Anlage gelöst werden. Da durch die Entfernung von 20 bis 25% CO₂ der untere Heizwert des Gases entsprechend der entfernten CO₂-Menge wesentlich ansteigt, wurde die 4000 kcal-Grenze für den unteren Heizwert des Lauchhammer-Gases erreicht und überschritten.

Das Girbotol-Verfahren nimmt nur wenig organische Schwefelverbindungen aus dem Gas heraus. Bei Messungen wurde festgestellt, daß etwa $\frac{1}{3}$ des gesamten organischen Schwefels während des Reinigungsprozesses mit ausgewaschen werden.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1960.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682, ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 115/61