

01744

Patentanmeldung B 193 786 IVb/26d vom 28.3.1941.

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin.

Verfahren zur Entschweflung von Gasmischen.

Zur Entschweflung von insbesondere für katalytische Umsetzungen dienenden Gasmischen ist es bekannt, die Gase bei Temperaturen oberhalb  $200^{\circ}$  über Reinigungsmassen zu leiten, die aus einem Gemisch von Oxyden und/oder Hydroxyden des Eisens mit größeren, über 5 % liegenden Mengen von Alkalikarbonaten bestehen. Diese Reinigungsmassen werden hergestellt, indem feuchtes Eisenoxydhydrat, z.B. Lautamasse, mit Soda derart vermenzt wird, daß ein Brei oder eine tropfbar flüssige Masse entsteht, die nach dem Antrocknen geformt und fertig getrocknet wird. Die so erhaltenen Formlinge sind je nach der Herstellungsweise verschieden porös; das Porenvolumen beträgt beim Arbeiten nach den für diese Massen bekannten Vorschriften höchstens etwa 50 %.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Wirksamkeit dieser Massen von der Porosität ergab sich, daß die Wirksamkeit deutlich, wenn auch nicht sehr stark mit dem Porenvolumen zunimmt. Auch eine Erhöhung der Porosität auf höhere Werte, als sie nach den bekannten Vorschriften erzielbar sind, z.B. auf 55 oder 60 %, brachte keine wesentliche Erhöhung der Wirksamkeit. Als jedoch Massen mit einem Porenvolumen von über 65 %, insbesondere von 70 % und mehr, untersucht wurden, ergab sich überraschenderweise eine ganz bedeutende Wirksamkeitssteigerung.

So ergab sich in einem Kleinversuch bei der Reinigung eines für die Benzinsynthese bestimmten, von Schwefelwasserstoff bereits befreiten Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches bei  $250^{\circ}$  mit einer 30 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthaltenden Lautamasse, daß bei einer Porosität von 50 %, also der höchsten bisher bekannten, noch 0,49 g organischer Schwefel in  $100 \text{ m}^3$  gereinigten Gases vorhanden waren, entsprechend einem Zersetzungsgrad von 85,2 %.

Wurde die Porosität um etwa  $\frac{1}{3}$ , auf 32 %, verringert, so enthielt das Gas 0,70 g S/100 m<sup>3</sup>, also etwa das 1,4fache (Zersetzungsgrad 78,8 %). Eine Erhöhung der Porosität um etwas mehr als  $\frac{1}{3}$ , nämlich auf 69,4 %, bewirkt dagegen ein Absinken des Restschwefels auf nur 0,11 g S/100 m<sup>3</sup>, d.h. auf weniger als den vierten Teil (Zersetzungsgrad 96,6 %).

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Masse mit einer Porosität von mehr als 65 % wird besonders nach langer Benutzungsdauer der Massen ersichtlich. Nach mehr als 8000-stündiger Benutzung ergab die Masse mit 50 % Porenvolumen einen Restgehalt von 1,04 g S/100 m<sup>3</sup> (70,2 % Zersetzung), während die Masse mit 32 % Porosität unter denselben Bedingungen 1,13 g S/100 m<sup>3</sup> im Gas zurückließ (61,0 % Zersetzung). Die Masse mit 69,4 % Porenvolumen zerstörte die organischen Schwefelverbindungen dagegen immer noch zu 96,2 % und ließ nur 0,11 g S/100 m<sup>3</sup> durch.

Beim Vergleich dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, daß die erfindungsgemäße Masse eine Verringerung des Schwefelgehaltes auf unter 0,2 g S/100 m<sup>3</sup> erlaubt, welchen Grenzwert zu unterschreiten besonders schwierig ist.

Der günstigste Gehalt der Massen an Alkalikarbonat hängt etwas von den Eigenschaften des zur Darstellung verwendeten Eisenoxydhydrats ab. Im allgemeinen benötigen die erfindungsgemäßen Feinreinigungsmassen weniger Soda als die weniger porösen. Verwendet man sowohl die übliche Masse mit 50 % Porosität als auch die erfindungsgemäße mit dem optimalen Sodagehalt, so wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Masse mit einer Porosität von mehr als 65 % noch deutlicher, wie sich aus nachstehender Tabelle ergibt, in der die bei einem bereits länger als 2 Monate laufenden Großversuch erhaltenen Zahlenwerte wiedergegeben sind. Dabei wurde ein im wesentlichen aus CO und H<sub>2</sub> bestehendes Synthesegas nacheinander in zwei Türmen (A und B) behandelt, die bei I mit bekannter, bei II mit erfindungsgemäßer Masse beschießt waren.

	I	II
	Masse mit 50 % Porenvolumen (28,9 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Masse mit 72 % Porenvolumen (16 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
Insgesamt verwendete Masse, t	56	38
Fe-Gehalt der Masse, t	20	18
Temperatur Turm A	225	150
" B	205	135
Gasbelastung $\text{m}^3/\text{h}$	12.000	16.250
g org.S/100 $\text{m}^3$ nach Turm A	1,31	0,15
"          " B	0,25	0,06

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die erfindungsgemäße Masse trotz geringerer Eisenmenge im Reiniger in der Zeiteinheit eine größere Gasmenge weit vollständiger zu reinigen vermag als das gleiche Volumen der bekannten Masse mit nur 50 % Porenvolumen. Dabei arbeitet die erfindungsgemäße Masse bei wesentlich tieferer Temperatur, was in mehrfacher Hinsicht von besonderem Vorteil ist. Das Arbeiten bei tieferer Temperatur ermöglicht eine wesentliche Ersparnis an Heizgas; so wurden bei Versuch I stündlich  $735 \text{ m}^3$ , im Fall II dagegen nur  $368 \text{ m}^3$  Heizgas verbraucht. Weiter tritt die an Eisenoxyd verhältnismäßig leicht vor sich gehende und zu störender Kohlenstoffabscheidung führende Kohlenoxydspaltung praktisch nicht mehr auf, wodurch die Lebensdauer der Massen erheblich ansteigt. Auch ist bei den mit den erfindungsgemäßen Massen möglichen tiefen Temperaturen eine Neubildung von Kohlenwasserstoffen, die sich bei einer nachfolgenden katalytischen Verarbeitung des Gases schädlich auswirken, nicht möglich. So stieg beim Versuch I der Gehalt des Synthesegases an kondensierbaren Bestandteilen beim Durchgang durch die Reiniger von 0,08 auf 0,11 g/ $\text{Nm}^3$ , während er beim Versuch II auf 0,05 g/ $\text{Nm}^3$  absank.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen mit einer Poresität über 65 % können die an sich bekannten Verfahren zur Herstellung poröser Massen aus breiartigen Stoffen Verwendung finden, indem z.B. Stoffe hinzugesetzt werden, die während der beim Trocknen erfolgenden Verfestigung Gase entbinden.

So kann man bei dem bekannten Verfahren, bei dem das Eisenoxydhydrat mit Alkalikarbonat, insbesondere Soda, und gegebenenfalls Wasser in den breiartigen oder tropfbar flüssigen Zustand übergeführt und danach getrocknet wird, das Karbonat durch das entsprechende Bikarbonat ersetzen oder Stoffe, wie Ammonkarbonat, zusetzen, welche beim Erwärmen bzw. Trocknen Gas entbinden.

Als besonders vorteilhaft hat sich aber eine Arbeitsweise herausgestellt, bei der auf den Zusatz von solchen gasentwickelnden Stoffen verzichtet wird. Es wurde nämlich beobachtet, daß man Massen besonders hoher Porosität dann erhält, wenn man beim Vermischen des feuchten Eisenoxydhydrats, z.B. der handelsüblichen Lautamasse mit etwa 50 % Wassergehalt, mit dem Alkalikarbonat und beim weiteren Verarbeiten der Mischung das Auftreten des breiartigen oder tropfbar-flüssigen Zustandes peinlich vermeidet. Vermischt man, wie bekannt, Lautamasse mit 50 % Wasser mit kalsinierter Soda, so tritt unter starker Erwärmung Verflüssigung ein. Der entstandene Brei liefert beim Eintrocknen Massen mit einer Porosität von höchstens 50 %. Verwendet man dagegen kristallwasserhaltige Soda, z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , so tritt kaum Erwärmung auf, und die Masse bleibt pulvrig bis krümelig. Feuchtet man dann durch vorsichtiges Besprühen mit Wasser soweit an, daß die Masse sich bei gelindem Druck zu Körpern formen läßt, so ergeben diese beim Trocknen harte Massen, die Porositäten von 70 % und mehr aufweisen. Sowohl beim Anfeuchten der Masse als auch beim Beginn des Trocknens muß darauf geachtet werden, daß jede örtliche oder zeitweilige Bildung eines Breies vermieden wird.

Die als schädlich erkannte Verflüssigung beim Vermischen von wasserhaltigem Eisenoxydhydrat mit kalsinierter Soda läßt sich vermeiden, wenn man diese zunächst mit mindestens der halben Gewichtsmenge eines trocknen, inerten Pulvers vermischt und die so verdünnte Soda in das feuchte Eisenoxydhydrat einträgt. Als festes Verdünnungsmittel für die Soda sind beliebige Pulver, z.B. Kieselgur oder dergl., verwendbar; besonders zweckmäßig benutzt man den bei der Trocknung der fertigen Mischung anfallenden Staub oder scharf getrocknetes Eisenoxydhydrat. Je sorgfältiger bei der Herstellung das Auftreten von

breiartigen Massen vermieden wird, umso höher ist die Porosität des Produktes.

Das Formen der Masse erfolgt auf an sich bekannte Weise, indem man sie durch eine Siebplatte hindurch drückt, wodurch Stäbchen mit dem Profil des Siebloches gebildet werden. Die Trocknung erfolgt zweckmäßig mehrstufig, indem zunächst sehr langsam bei möglichst tiefer Temperatur bis zur Erhärtung vorgetrocknet und danach bei höherer Temperatur fertig getrocknet wird.

Beispiel:

30-35 kg kalzinierte Soda von einer Korngröße 0,5 - 2 mm, oder noch besser die entsprechende Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , werden mit 100 kg Staub, wie er bei der Trocknung eines vorhergehenden Ansatzes angefallen ist, oder der gleichen Menge scharf getrockneter und gepulverter Lautmasse (Grobreinigermasse), in einem Mischer ohne Kollergang sorgfältig gemischt und danach 400 kg feuchte Lautmasse mit einem Wassergehalt von 40-45 % hinzugegeben. Nach kurzem Mischen wird die erhaltene krümelige Masse soweit durch Besprühen mit Wasserdampf befeuchtet, daß sie preßfähig wird, d.h. sich bei gelindem Druck zu Klumpen zusammenballen läßt. Man preßt die Masse durch ein Sieb und trocknet die erhaltenen Stangen vorsichtig im Luftstrom bei 60-80° bis zur Erhärtung, worauf die Trocknung bei etwa 130° vollendet wird. Nach dem Absieben des Staubes ist die Masse gebrauchefertig; sie zeigt bei einer Porosität von etwa 70 % ein Schüttgewicht von 0,5.

Die angegebenen Porositätswerte sind nach dem bekannten Verfahren gemessen, bei dem die zu untersuchende Probe mit einer bestimmten Menge Schwerebenzin übergossen und das Volumen sowohl der Mischung als auch das des nicht von der Probe aufgenommenen Benzins ermittelt wird.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Entschwefelung von Gasen mit Hilfe von Eisenoxyd und/oder -hydroxyd und mehr als 5 % Alkalikarbonat enthaltenden Massen in der Wärme, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Massen ein Porenvolumen von mindestens 65 %, vorteilhaft 70 % und mehr besitzen.

2.) Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmassen nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß feuchtes, auf nassem Wege gewonnenes Eisenoxydhydrat mit festem Alkalikarbonat unter Vermeidung des tropfbar-flüssigen oder breiartigen Zustandes vermischt, die erhaltene krümelige Masse, gegebenenfalls nach Anfeuchtung bis zur Preßbarkeit, geformt und getrocknet wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das feuchte, etwa 50 % Wasser enthaltende Eisenoxydhydrat mit kristallwasserhaltiger, insbesondere grobkörniger Soda vermischt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das feuchte, etwa 50 % Wasser enthaltende Eisenoxydhydrat mit wasserfreier, vorzugsweise körniger Soda, vermischt wird, die mit mindestens der halben Gewichtsmenge inerten, trocknen Pulvers, vorteilhaft des bei der Trocknung der geformten Masse anfallenden Staubes, vermischt ist.