

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 651 462

KLASSE 26d GRUPPE 8₀₄

St 51780 IVb/26d

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 23. September 1937

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr*)

Verfahren zur restlosen Entfernung der organischen Schwefelverbindungen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. Februar 1934 ab

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur restlosen Entfernung der organischen Schwefelverbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen, zweckmäßig nach
5 Herausnahme des etwa in diesen enthaltenen Schwefelwasserstoffs. Gemäß der Erfindung wird zur Erreichung dieses Ziels so verfahren, daß die Gase bei Temperaturen zwischen 150 und 300° C über Katalysatoren
10 geleitet werden, die Alkalicarbonate in einer Menge von mindestens 10% im innigen Gemisch mit den Oxyden oder Hydroxyden des Eisens enthalten. Es hat sich gezeigt, daß
15 Reinigungsmassen, die aus derartigen Gemischen bestehen, eine überraschend weitgehende Reinigung von allen Schwefelverbindungen ermöglichen, so daß bei richtiger
Arbeitsweise keinerlei Schwefel, weder in
20 organischer Bindung noch als Schwefelwasserstoff, mehr nachweisbar ist.

Wie angestellte Versuche ergeben haben, läßt sich dieses Ziel nicht erreichen, wenn in bekannter Weise an Stelle von Mischungen der angegebenen Art lediglich Kalk oder
25 andere Alkalien bzw. Alkalicarbonate einerseits oder auch lediglich Oxyde bzw. Hydroxyde des Eisens andererseits angewandt werden. Die so erzielbare Reinigung ist vielmehr nur sehr unvollständig. Eine voll-
30 ständige Entfernung des Schwefels würde

bei diesem bekannten Verfahren nur unter Verwendung von Eisenoxyd o. dgl. möglich sein, wenn Temperaturen von 400 bis 500° zur Anwendung kämen. In diesem Falle
35 aber treten in den kohlenoxydhaltigen Gasen störende Nebenreaktionen auf, wodurch sich deren Zusammensetzung empfindlich ändert. Bei Benutzung der Reaktionsmassen gemäß der Erfindung hingegen werden solche stören-
40 den Nebenreaktionen der Gasbestandteile vermieden, da sich hier infolge der Anwendung des angegebenen Gemisches von Alkalicarbonaten und Oxyden bzw. Hydroxyden des Eisens bei Temperaturen zwischen 150 und
45 300° arbeiten läßt, und daher bleibt bei der Entschwefelung die Zusammensetzung des behandelten Gases praktisch unverändert.

Zwar war es an sich auch schon bekannt, bei der Entfernung von Schwefelverbindungen
50 im Temperaturbereich von 150 bis 300° zu arbeiten. So wurden die Oxyde des Zinks und des Eisens sowie ganz allgemein die Metalle der 1. bis 4. sowie der 6. bis 8. Gruppe des periodischen Systems entweder die Me-
55 talle selbst oder deren Verbindungen als Reinigungsmittel vorgeschlagen. Es war aber keineswegs vorauszusehen, daß bei Benutzung einer aus Alkalicarbonaten und Oxyden bzw. Hydroxyden des Eisens in der angegebenen
60 Weise zusammengesetzten Reinigungsmasse

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Otto Roelen und Dr. Walter Feißt in Mülheim, Ruhr.

in diesem Temperaturbereich mit solchem Erfolg würde gearbeitet werden können, daß eine restlose Entfernung der organischen Schwefelverbindungen gelingt.

5 Andererseits hat man auch schon vorgeschlagen, sogenannte Luxmassen, die neben Eisenoxyd etwa 5% Natriumcarbonat enthalten, für die Herausnahme des Schwefelwasserstoffs aus Gasen bei gewöhnlicher
10 Temperatur zu benutzen. Daraus konnte aber nicht entnommen werden, daß es möglich sein würde, mit Hilfe von Gemischen aus mindestens 10% Alkalicarbonat und Oxyden bzw. Hydroxyden des Eisens eine
15 restlose Entfernung des organisch gebundenen Schwefels aus Gasen zu bewirken.

Für das Verfahren gemäß der Erfindung haben sich als besonders wirksam innige Gemenge von 1 bis 2 Teilen Soda mit 2 bis
20 3 Teilen reaktionsfähigen Oxyden oder Hydroxyden des Eisens erwiesen. Hierfür können beispielsweise verwendet werden geeignete Eisenerze, wie Raseneisenerz, sowie ferner die als sogenannte trockene Gasreinigungsmassen allgemein benutzten Rückstände der
25 Bauxitverarbeitung. Zur Herstellung der beschriebenen Gemische genügt es, wenn die beiden Bestandteile Alkalicarbonat und Eisenoxyd trocken innig miteinander verrieben
30 werden. Dieses Gemenge kann dann als Pulver oder auch in Form von daraus hergestellten Preßlingen angewendet werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte
35 Gemenge durch Erhitzen zu einer festen Masse zu verbacken. Diese liefert dann bei der Zerkleinerung harte Stücke, welche auch bei der Reaktionstemperatur ihre Form und mechanische Festigkeit behalten und trotzdem
40 infolge großer Porosität durch die ganze Masse hindurch für den Reinigungsvorgang wirksam sind. Die Formgebung und Auflockerung der Masse kann noch durch Bindemittel, wie Wasserglas, bzw. durch andere
45 Zusätze, wie Kieselgur, unterstützt werden.

Man kann bei Anwendung des vorliegenden Verfahrens so arbeiten, daß man die Entschwefelung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, z. B. bei 200 bis 230°, bis zur
50 Erschöpfung der Masse durchführt. Eine wesentliche Erhöhung der Ergiebigkeit der Reinigungsmassen ist jedoch in der Weise möglich, daß man die Reaktionstemperatur allmählich bis auf schließlich 300° in dem
55 Maße erhöht, wie durch die wachsende Beladung mit Schwefel die Aktivität der Masse in bezug auf die Auslösung unerwünschter Nebenreaktionen abnimmt. Führt man da-

gegen die Entschwefelung unter solchen Bedingungen durch, z. B. in einer dafür geeigneten Vorrichtung, daß Temperatursteigerungen in dem Reinigungsgemisch nicht möglich sind, so kann man gleich von vornherein höhere Temperaturen als 230° ohne Störung durch Nebenreaktionen anwenden. Oberhalb
60 von rund 300° jedoch läßt sich mittels der genannten besonderen physikalischen Bedingungen nicht verhindern, daß eine mehr oder weniger weitgehende katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds und eine Spaltung desselben
65 unter Kohlenstoffabscheidung eintritt.

Wenn die Reinigungsmassen nach einem entsprechend langen Gebrauch schließlich bei der erhöhten Temperatur nicht mehr entschwefelnd wirken, so ist damit ihre Aufnahmefähigkeit für Schwefel noch nicht vollständig erschöpft. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß ausgebrauchte Reinigungsgemische nach dem Anfeuchten mit Wasser noch weiter
75 benutzt werden können, um bei Zimmertemperatur aus den rohen Gasen in bekannter
80 Weise Schwefelwasserstoff herauszunehmen.

Beispiel

Schwefelwasserstofffreies Wassergas mit
85 etwa 30 g organisch gebundenem Schwefel in 100 cbm wird bei 230° C mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 Raumteilen Gas in der Stunde durch einen Raumteil Reaktionsraum über eine in stückiger Form befindliche
90 Reinigungsmasse geleitet, welche aus 1 Teil Soda und 2 Teilen Luxmasse, oder statt letzterer 2 Teilen Rotschlamm, durch Verbacken und Zerkleinern hergestellt wurde. Unter diesen Bedingungen reinigt 1 kg Gemisch
95 jeweils 100 cbm Gas so weitgehend, daß darin Schwefel mit den üblichen Methoden in keiner Form mehr nachweisbar ist und ohne daß die Zusammensetzung des Wassergases eine
Veränderung erleidet.

100 Wird die Reaktionstemperatur auf 300° erhöht, so reinigt 1 kg Masse bis zu 350 cbm Gas ebenso vollständig.

PATENTANSPRUCH:

105 Verfahren zur restlosen Entfernung der organischen Schwefelverbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen nach Herausnahme des etwa darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs, dadurch
110 gekennzeichnet, daß die Gase bei Temperaturen zwischen 150 und 300° über Katalysatoren geleitet werden, die Alkalicarbonate in einer Menge von mindestens 10% im innigen Gemisch mit den Oxyden
115 oder Hydroxyden des Eisens enthalten.