

DEUTSCHES REICH

Dr. Ing. Ernst Weingaertner
Dipl.-Ing. Herbert Kunze



AUSGEGEBEN AM
9. SEPTEMBER 1942

2 APR 1943

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

3887

Nr 724911

KLASSE 26 d GRUPPE 8 04

B 175954 IVb/26 d

* Dr.-Ing. Ernst Weingaertner und Dipl.-Ing. Herbert Kunze
in Schwarzheide über Ruhland, Lausitz,
sind als Erfinder genannt worden. *

Braunkohle-Benzin AG. in Berlin

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen, insbesondere organischer,
aus Gasen und/oder Dämpfen

Patentiert im Deutschen Reich vom 24. Oktober 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Juli 1942

Bekanntlich ist es für die Durchführung vieler Reaktionen, wie z. B. der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd, erforderlich, die in den Ausgangsgasen enthaltenen Schwefelverbindungen, insbesondere auch die organischen, restlos zu beseitigen. Gerade die Entfernung der organischen Schwefelverbindungen (Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Kohlenoxysulfid, Thioponen, Thiotolen usw.) stößt auf große Schwierigkeiten.

Man hat bereits vorgeschlagen, diese Stoffe durch katalytische Zersetzung o. dgl. bei verhältnismäßig hoher Temperatur (250 bis 300°) zu zerstören. Abgesehen davon, daß diese Verfahren nicht unbedingt zuverlässig arbeiten, gibt das Arbeiten bei so hohen Temperaturen, insbesondere bei Gegenwart CO-haltiger Gase, leicht zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß und ist außerdem wegen der notwendigen Gasaufheizung verhältnismäßig kostspielig.

Es wurde nun gefunden, daß sich oxydier-

bare Schwefelverbindungen, insbesondere auch die organischen, durch Behandlung mit Salzen, die leicht Sauerstoff abgeben und auf großoberflächige Trägerkörper aufgebracht sind, auch bei verhältnismäßig nur wenig erhöhter Temperatur leicht und vollständig beseitigen lassen. Als oxydierende Salze eignen sich vor allem Nitrate, dann Chlorate, Permanganate, Chromate, Bichromate usw. Als Trägerstoffe sind solche mit großer innerer Oberfläche besonders wirksam. Beispielsweise erweisen sich aktive Kohle, Silicagel u. dgl. wirksamer als Raseneisenerz, Koks u. dgl., die jedoch auch gut brauchbar sind.

Bei Verwendung von Natriumnitrit als oxydierendem Salz auf Aktivkohle als Trägerstoff haben sich Temperaturen in der Nähe von 80° als vorteilhaft erwiesen. Es ist nützlich, außer dem oxydierenden Salz alkalische reagierende Stoffe, wie Soda u. dgl., mitzuverwenden.

Falls das zu reinigende Gas erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff enthält, wird es vor der oxydativen Behandlung zweckmäßig von diesem auf üblichem Wege befreit.

Die verbrauchten Massen lassen sich leicht durch Auslaugen mit Wasser, Tränken mit einer Lösung des oxydierenden Salzes (und gegebenenfalls des alkalisch reagierenden) und nachfolgendes Trocknen für erneute Verwendung herrichten; diese Verfahrensschritte können ohne Schwierigkeit im Reaktionsgefäß selbst vorgenommen werden, wobei das Trocknen der Masse dem zu reinigenden Gasstrom überlassen werden kann.

Beispiel

1,6 kg Aktivkohle wurden mit einer Lösung von 160 g Natriumnitrit und 80 g Soda in 2 l Wasser getränkt und getrocknet durch den zu reinigenden Gasstrom. Über diese Masse wurden bei 80° 2,5 bis 3 l Synthesegas je Minute ($H_2 : CO = 2 : 1$) mit 5 bis 6 g organisch gebundenem Schwefel je $100 m^3$ geleitet; im austretenden Gas werden nur noch 0,01 bis höchstens 0,05 g Schwefel/ $100 m^3$ gefunden. Die Wirksamkeit der Masse bleibt unverändert, bis 80 und mehr Prozent des Nitrits verbraucht sind. Erniedrigt man bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit die Reaktionstemperatur auf 40°, so enthält das austretende Gas noch etwa 0,2 g Schwefel/ $100 m^3$. Benutzt man als Träger für das Natriumnitrit Raseneisenerz, so wird der Schwefelgehalt des gleichen Ausgangsgases bei 80° und der genannten Strömungsgeschwindigkeit bis auf 0,2 bis 0,3 g Schwefel/ $100 m^3$ entfernt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, übelriechende schwefelhaltige Stoffe dadurch aus Abgasen zu entfernen, daß diese mit Holzklein in Berührung gebracht werden, das mit Lösungen oxydierender Stoffe behandelt wird. Aus diesen Angaben ließ sich nicht entnehmen, daß auch feste, ungelöste Stoffe, wenn sie in fein verteilter Form auf großoberflächige Trägerstoffe aufgebracht werden, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine oxydierende Wirkung auf organische Schwefelverbindungen ausüben würden, da es bekannt ist, daß die Reaktionsfähigkeit der meisten Stoffe in festem Zustand außerordentlich viel geringer ist als in gelöstem. Auch aus Schriftumsangaben, wonach in manchen Fällen einzelne Stoffe, sowohl in festem als auch in gelöstem Zustand eine katalytische Wirksamkeit, allerdings auf ganz anderem Wege, entfalten können, konnte nicht vorausgesehen werden, daß nichtkatalytische Oxydationen mit festen Salzen gelingen würden, und zwar dann (und nur dann), wenn sie in fein verteilter Form auf großoberflächigen Körpern aufgebracht sind.

Das vorliegende Verfahren hat auch nichts mit der bekannten Entfernung von Schwefelwasserstoff durch Luftsauerstoff unter Benutzung von Aktivkohle als Katalysator zu tun, denn bei diesem bleiben die organischen Schwefelverbindungen im wesentlichen unangegriffen. Aus der Tatsache, daß gasförmiger Sauerstoff durch Aktivkohle so weit aktiviert werden kann, daß er den leicht oxydablen Schwefelwasserstoff anzugreifen vermag, kann man nicht folgern, daß durch Aufbringen fester Salze auf großoberflächige Trägerstoffe eine Aktivierung des chemisch gebundenen Sauerstoffs dieser Salze eintreten würde, und zwar in einem Maße, daß auch Oxydation der sehr schwer angreifbaren organischen Schwefelverbindungen stattfindet, da man sich wohl die Aktivierung eines Gases durch ein Adsorptionsmittel vorstellen kann, nicht aber ohne weiteres die eines chemisch gebundenen Bestandteils eines auf einem großoberflächigen Stoff auch anderer Art als Aktivkohle befindlichen festen Stoffes.

Es ist weiter bereits vorgeschlagen worden, Brenngas dadurch zu reinigen, daß sie über ein auf Holzklein aufgetragenes Gemisch von Chloriden und Salzsäure geleitet werden. Als Antiseptikum ist dem Holzklein eine sehr geringe Menge von Kaliumpermanganat zugefügt, welches jedoch auf das Gas keinerlei reinigende Wirkung ausüben kann. Ebenso haben die bekannten Vorschläge, organische Schwefelverbindungen ohne Oxydation an aktiver Kohle zu adsorbieren oder Kohlenoxydsulfid an alkalischer aktiver Kohle mit gasförmigem Sauerstoff zu oxydieren, nichts mit dem Verfahren nach der Erfindung zu tun.

Das Verfahren des älteren, jedoch nicht vorherveröffentlichten Patents 701 758, das die Entfernung von organisch gebundenem Schwefel aus Wassergas durch Einwirkenlassen von nach dem Patent 463 772 hergestellten, mit oxydierenden Mitteln getränkter Aktivkohle schützt, wird hier nicht beansprucht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Entfernung von oxydierbaren Schwefelverbindungen, insbesondere organischer, wie Schwefelkohlenstoff, Mercaptane usw., aus Gasen, Gasgemischen und/oder Dämpfen, wie Synthesegas, zur katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gase und/oder Dämpfe, gegebenenfalls nach Entfernung von Schwefelwasserstoff, auf an sich bekannte Weise mit festen, fein verteilten Salzen, die leicht Sauerstoff abgeben und auf

großoberflächigen Trägerkörpern wie aktive Kohle, Silicagel, Raseneisenerz, Stein- oder Braunkohlenkoks o. dgl. aufgebracht sind, bei nur wenig erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei etwa 80°, behandelt werden, wobei das Verfahren des Patents 701758 ausgenommen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Gase mit sauerstoffabgebenden Salzen in Gegenwart eines alkalisch reagierenden Salzes, wie Soda o. dgl., dessen Menge etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der des oxydierenden beträgt, erfolgt.