



AUSGEGEBEN AM  
22. AUGUST 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 932 032

KLASSE 26d GRUPPE 804

*R 9890 IV b / 26 d*

---

Dr. Otto Roelen, Oberhausen (Rhld.)-Holten,  
Dr. Walter Rottig, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade und  
Franz Hanisch, Oberhausen (Rhld.)-Holten  
sind als Erfinder genannt worden

---

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhld.)-Holten

## Verfahren zur Entfernung des in Gasen vorhandenen Schwefels

Zusatz zum Patent 906 606

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. September 1952 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 21. Oktober 1951

Patentanmeldung bekanntgemacht am 24. Februar 1955

Patenterteilung bekanntgemacht am 28. Juli 1955

Im Patent 906 606 wird ein Verfahren beschrieben, wonach der in Gasen vorhandene Schwefel bei Temperaturen um 450° zwecks Hydrierung vorwiegend organischer Schwefelverbindungen und Beseitigung der Harzbildner über oxydierte und zweckmäßig geschwefelte Nickelkatalysatoren geleitet wird. Der hierbei unter Reduktion der organischen Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff umgesetzte Schwefel soll dann dadurch aus den Gasen herausgenommen werden, daß diese bei Temperaturen von 100 bis 500°, vorzugsweise 300 bis 450°, in Gegenwart geringer Mengen von Sauerstoff über eine katalytisch wirkende, aus Oxyden und/oder Hydroxyden und/oder Carbonaten der Erdalkalien bestehende Masse geleitet werden. Diese Arbeitsweise stellt also eine Kombi-

nation dar zwischen der Umwandlung der in Gasen enthaltenen, vorwiegend organischen Schwefelverbindungen unter Verwendung oxydierter und zweckmäßig geschwefelter Nickelkatalysatoren im ersten Arbeitsgang mit einer nachfolgenden Behandlung der Gase unter Zusatz von Sauerstoff durch Überleiten über die erwähnte Masse als zweiten Arbeitsgang.

Es wurde gefunden, daß sich das geschilderte Verfahren zur Entfernung des in Gasen vorhandenen Schwefels durch Überleiten der Gase bei Temperaturen von 100 bis 500° in Gegenwart geringer Mengen von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen über eine katalytisch wirkende, aus Oxyden und/oder Hydroxyden und/oder Carbonaten der Erdalkalien bestehende Masse nach

Patent 906 606 in abgeänderter Form auch dann durchführen läßt, wenn Gase, die Schwefelwasserstoff von vornherein enthalten oder in denen Schwefelwasserstoff durch chemische Umsetzungen ohne Verwendung von Nickelkatalysatoren entstanden ist, in Gegenwart von für die Oxydation des Schwefels ausreichenden Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen über die angegebene Masse geleitet werden.

Die Verwendung von z. B. Calciumoxyd zur Herausnahme von Schwefel ist zwar für Temperaturen, bei welchen Calciumoxyd in Rotglut vorlag, bekannt. Hierbei fand jedoch keine Umsetzung des Schwefels mit Sauerstoff und Kalk zu Calciumsulfat statt. Vielmehr wurde Calicumsulfid gebildet, ein in der Technik sehr unerwünschtes Produkt, vor allem wegen der bei dieser Umsetzung auftretenden, sehr störenden Gerüche. Da außerdem die Bildung von Calciumsulfid als stark reversibel angesehen werden muß, war häufig zu beobachten, daß durch gleichzeitig im zu entschwefelnden Gas enthaltene Gase wie  $\text{CO}_2$  eine Austreibung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem  $\text{CaS}$  erfolgte, bzw. daß die Entschwefelung nur teilweise erfolgte.

Hier greift die Erfindung ein, indem durch Zusatz einer für die Oxydation des Schwefels ausreichenden Menge an Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen für eine Bildung von Calciumsulfat in der Entschwefelungsmasse Sorge getragen wird. Dadurch wird das Sulfid-Gleichgewicht dauernd gestört, und die Reinigung kann zu Ende geführt werden.

Gase, in denen Schwefelwasserstoff von vornherein als solcher vorlag, können für solche Verwendungszwecke, in denen etwa begleitende organische Schwefelverbindungen nicht stören, direkt bei Temperaturen von 100 bis  $500^\circ$ , vorzugsweise 300 bis  $450^\circ$ , über diese Entschwefelungsmasse geleitet werden. Wie erkannt wurde, ist eine Umsetzung der in den zu entschwefelnden Gasen vorliegenden organischen Schwefelverbindungen zu  $\text{H}_2\text{S}$  nicht nur möglich unter Verwendung oxydischer und zweckmäßig geschwefelter Nickelkatalysatoren. Es können auch andere bekannte Verfahren für diesen Zweck zur Anwendung kommen. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß angewandten Entschwefelungsmassen wird durch diese anderen Verfahren nicht gestört.

Die verwendete Entschwefelungsmasse läßt sich gut in diskontinuierlichem Betrieb zur Anwendung bringen, wobei die Masse selbst auf einem Sieb, einem gelochten Blech, in Entschwefelungstürmen usw. ruht. Eine stückige Form der Masse ist in diesen Fällen am zweckmäßigsten. Reinigungsmasse in gekörnter oder in Kugelform hat sich gut bewährt.

Das Verfahren nach der Erfindung ist nicht auf die diskontinuierliche Arbeitsweise beschränkt. Es kann auch kontinuierlich derart durchgeführt werden, daß eine Gegenstromführung zwischen dem zu entschwefelnden Gas und der Reinigungsmasse erfolgt. Eine derartige Ausführung der Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit festen Massen ist aus

der Technik der katalytischen Krackung und aus anderen Prozessen bekannt.

Auch die Anwendung des »Fließbett-Verfahrens«, bei welchem die feste Masse in Form eines lebhaft wallenden, flüssigkeitsähnlichen Bettes gehalten wird, ist für das Verfahren anwendbar.

Von besonderer wärmetechnischer Bedeutung ist die Tatsache, daß die zu behandelnden Gase unter Ausnutzung der beim Gaserzeugungsprozeß oder bei ihrer Vorbehandlung entstandenen oder angewandten fühlbaren Wärme direkt über die beanspruchten Entschwefelungsmassen geleitet werden können. Ist die fühlbare Wärme der Gase z. B. bei der Gaserzeugung zu hoch, so kann eine teilweise Verwendung dieser Wärme für andere wärmetechnische Zwecke erfolgen.

Besonders zweckmäßig erscheint es, die Behandlung der zu entschwefelnden Gase zwecks Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen einerseits und die Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs andererseits in mehreren Stufen durchzuführen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Abänderung des Verfahrens zur Entfernung des in Gasen vorhandenen Schwefels durch Überleiten der Gase bei Temperaturen von 100 bis  $500^\circ$  in Gegenwart geringer Mengen von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen über eine aus Oxyden und/oder Hydroxyden und/oder Carbonaten der Erdalkalien bestehende Masse nach Patent 906 606, dadurch gekennzeichnet, daß auch Gase, die Schwefelwasserstoff von vornherein enthalten oder in denen Schwefelwasserstoff durch chemische Umsetzungen ohne Verwendung von Nickelkatalysatoren entstanden ist, in Gegenwart von für die Oxydation des Schwefels ausreichenden Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen über die aus Oxyden und/oder Hydroxyden und/oder Carbonaten der Erdalkalien bestehenden Massen geleitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Masse in stückiger, beispielsweise gekörnter oder Kugelform in diskontinuierlichem Betrieb zur Anwendung kommt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine kontinuierliche Arbeitsweise, bei welcher das Gas und die Schwefel aufnehmende Masse im Gegenstrom geführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, gekennzeichnet durch Anwendung der Schwefel aufnehmenden Massen in Wirbelschichten.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Gasen vorliegende organische Schwefelverbindungen vor der Behandlung der Gase mit den den Schwefel aufnehmenden Massen in bekannter Weise unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Gase unter Ausnutzung der beim Gaserzeugungs-

prozeß oder bei der Gasvorbehandlung entstanden oder angewandten fühlbaren Wärme direkt über die Entschwefelungsmassen geleitet werden.

5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der zu ent-

schwefelnden Gase zwecks Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen einerseits und Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs andererseits in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen erfolgt.

10