

Verfahren zur Herausnahme der organischen Schwefelverbindungen aus vornehmlich aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen bestehenden Treibstoffgemischen.

B.T.F.

Treibstoffmischungen, die als Hauptbestandteil niedrig siedende, gasförmige oder leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten, weisen, soweit sie aus schwefelhaltigen Rohstoffen hergestellt worden sind, einen nennenswerten Gehalt an gas- und dampfförmigen organischen Schwefelverbindungen auf, die nur äusserst schwierig entfernt werden können. Dies gilt sowohl für Motorenmethan wie Gasol und Leichtbenzine.

Für die Entfernung von organischen Schwefelverbindungen aus brennbaren Gemischen sind eine Reihe von Massnahmen vorgeschlagen worden. Vornehmlich wurden Verbindungen der Schwermetalle, vor allem des Eisens, verwandt. Eine wirksame Herausnahme wurde aber einzig durch Anwendung von Temperaturen in der Grössenordnung von annähernd 500°C bei alleiniger Anwendung von Oxyden bzw. Hydroxyden des Eisens erreicht. Finden dagegen bei Benutzung der genannten Verbindungen Temperaturen von $300 - 325^{\circ}$ Verwendung, so ist die Schwefelentfernung aus brennbaren Gemischen bei weitem nicht ausreichend. Auf diese Weise ist es z.B. einzig möglich, einen Schwefelgehalt von 22 g in 100 m^3 Gas auf 2 g herabzusetzen. Der verbleibende Schwefelgehalt kann aber, wenn das Gas als Treibstoff verwandt werden soll, nicht als tragbar bezeichnet werden. Zu beachten ist des Weiteren, dass die vorgeschlagenen Massnahmen einzig auf Gase mit hohen Kohlenoxyd- und Wasserstoffgehalten Anwendung gefunden haben, bei denen somit eine wesentliche Unterstützung des reinigenden Einflusses der Oxyde und Hydroxyde des Eisens durch die anwesenden grossen Wasserstoffmengen gegeben ist. Die Entfernung von organischen Schwefelverbindungen aus flüssigen oder gasförmigen, gegebenenfalls verflüssigten Treibstoffgemischen, die als Hauptbestandteile niedrig siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, durch Behandlung mit Oxyden oder Hydroxyden des Eisens war bisher nicht in Betracht gezogen.

Die Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Flüssigkeiten mit den genannten Verbindungen war einzig in Verbindung mit Alkalien oder Erdalkalien vorgeschlagen. Während aber eine Mischung der genannten Eisenverbindungen mit Erdalkalien nur eine nicht ausreichende Reinigungswirkung hinsichtlich der organischen Schwefelverbindungen hat, beschränkte sich der Vorschlag der Anwendung von Oxyden und Hydroxyden des Eisens in Mischung mit Natriumcarbonat, das nur in Mengen bis zu 5% zugesetzt wurde, auf die Herausnahme des anorganischen Schwefels.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, dass eine praktisch restlose Herausnahme von organischen Schwefelverbindungen aus flüssigen oder gasförmigen, gegebenenfalls verflüssigten Treibstoffgemischen, die als Hauptbestandteil niedrig siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, gelingt, wenn diese zwischen 150 und 300°C mit Oxyden bzw. Hydroxyden des Eisens behandelt werden, die mindestens 10% Alkalicarbonate enthalten. Treibstoffgemische, die mit derartigen Reinigungsmassen in dem genannten Temperaturgebiet behandelt sind, weisen Schwefel nur noch in solchen Mengen auf, die irgendeinen schädigenden Einfluss bei ihrer Verwendung nicht mehr auszuüben vermögen. Es gelingt in jedem Fall, den Schwefelgehalt auf 0.1 - 0.4 g/100 m³, bezogen auf den gas- bzw. dampfförmigen Zustand, herabzusetzen.

Als besonders wirksam haben sich innige Gemenge von 1 - 2 Teilen Soda mit 2 - 3 Teilen reaktionsfähigen Oxyden oder Hydroxyden des Eisens erwiesen. Hierfür können beispielsweise geeignete Eisenerze, wie Raseneisenerz, ferner die als sogenannte trockene Gasreinigungsmasse benutzten Rückstände der Bauxitverarbeitung verwandt werden. Die Herstellung der Gemische kann in der Weise erfolgen, dass die beiden Bestandteile Alkalicarbonat und Eisenoxyd trocken innig miteinander verrieben werden. Dieses Gemenge kann dann als Pulver oder auch in Form von Presslingen benutzt werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte Gemenge durch Erhitzen zu einer festen Masse zu verbacken. Aus dieser können alsdann bei der Zerkleinerung harte Stücke erhalten werden, welche bei der Anwendung ihre Form und

mechanische Festigkeit behalten und infolge grosser Porosität durch die ganze Masse hindurch für den Reinigungsvorgang wirksam sind. Die Massen können gegebenenfalls einen Zusatz von Wasserglas oder Kiesselgur bzw. anderer ähnlich wirkender Stoffe erhalten.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann in der Weise Anwendung finden, dass die Entschwefelung bei verhältnismässig niedriger Temperatur, z.B. 190 - 235°C, bis zur Erschöpfung der Masse durchgeführt wird. Die Reaktionsfähigkeit der Masse kann dadurch wesentlich erhöht werden, dass mit Nachlassen der Aktivität allmählich eine Steigerung der Temperatur auf ca. 300° vorgenommen wird. So gelingt es z.B., ausgehend von einer Temperatur von 220°, durch jeweilige Temperatursteigerung um ca. 10 - 20° die nachlassende Aktivität der Reinigungsmasse wieder auf die ursprüngliche Höhe zu bringen. Naturgemäss kann die Reinigungsmasse auch unmittelbar bei höherer Temperatur, z.B. bei 280 - 300°, Anwendung finden. Die Benutzung ^{noch} höherer Temperaturen ist dagegen nicht zweckmässig, da die verfahrensgemäss zu behandelnden Gemische in der Regel von ihrer Herstellung noch bestimmte Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd aufweisen, die bei Temperaturen über 300° Änderungen hervorzurufen vermögen, die die Brennstoffeigenschaften der Gemische in unerwünschter Weise beeinflussen.

B e i s p i e l.

100 g einer stückigen Reinigungsmasse, bestehend aus 1 Teil Soda und 2 Teilen Luxmasse bzw. Rotschlamm, die durch Verbacken und Zerkleinern hergestellt wurde, werden stündlich mit 5 l Motorenmethan bei einer Temperatur von 220° beschickt. Das Motorenmethan enthält 14 g organisch gebundenen Schwefel/100 m³. Im Laufe von ungefähr 50 Tagen wurden 6.7 m³ Methan über die Reinigermasse geleitet. Die Reinigung gelang während der ganzen Zeit, in der die Temperatur nach 30 Tagen auf 240° und 35 Tagen auf 250° erhöht war, auf einen Restschwefelgehalt von 0.1 - 0.4 g/100 m³, d.h. mit einem Wirkungsgrad von über 97%.

Die Verteilung des Schwefels nach der angegebenen Verwendung zeigen folgende Schwefelbestimmungen:

erstes Drittel	2.26 %
zweites "	1.05 %
drittes "	0.27 %.

Unter den angegebenen Bedingungen war die verwandte Masse somit bei weitem noch nicht erschöpft. Bei entsprechender Hintereinanderschaltung kann daher noch eine wesentlich weiter gehende Ausnutzung der Masse stattfinden.

-Patentanspruch.-

Herausnahme der organischen Schwefelverbindungen aus überwiegend aus niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen bestehenden, flüssigen oder gasförmigen, gegebenenfalls verflüssigten Treibstoffgemischen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass diese bei Temperaturen von 150 - 300°C mit Oxyden oder Hydroxyden des Eisens behandelt werden, die mindestens 10% Alkalicarbonat enthalten.

RUHRLENDE AKTIENGESELLSCHAFT