

KUMROHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Pat.-Abt. Fb./Msl.  
R 602

Oberhausen-Rolten, den 2. Februar 1942

Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Kochsolfengas, in organischer Bindung vorliegender Schwefels in eine leicht absorbierbare Form.

Gf.  
E VI  
S 10

Es ist eine grosse Reihe von Vorschlägen zur Beseitigung der schädlichen Auswirkungen gemacht worden, die die Anwesenheit von organischem Schwefel bei der Wärmebehandlung von technischen Gasen, die im allgemeinen Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, auslöst. Die Verwendung von Metallen, die Kohlenoxyd unter Kohlenstoffabscheidung zersetzen, scheidet von vornherein aus, da der ausgeschiedene Kohlenstoff sehr bald ein unwirksamwerden der Kontakte bedingt und eine derartige Umwandlung des Kohlenoxyds im Übrigen unerwünscht ist.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein katalytisches Verfahren, nach dem sich die schädlichen Auswirkungen, die sich beim Erwärmen von technischen Gasen aus der Anwesenheit von organischen Schwefelverbindungen ergeben, in einfacher Weise und für praktisch unbeschränkte Zeit beheben lassen. Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, dass die Gase bei Temperaturen zwischen etwa 200 und 500°, vorzugsweise zwischen 400 und 450°, mit Kontaktmassen behandelt werden, die als allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten. Der verwandte Katalysator kann durch thermische Zersetzung oder durch Fällung in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Die Massen können entweder durch Fällung oder Zersetzung von Kupferverbindungen gewonnen werden. Beispielsweise werden voluminöse Fällungen von Hydraten oder Carbonaten des Kupfers aus den Lösungen seiner Salze mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten erzeugt und anschliessend durch vorsichtiges Erhitzen in Erzeugnisse übergeführt, in denen Kupfer in aufgelockerter Form vorliegt. Andererseits können derartige Massen z.B. durch Erhitzen von Kupfernitrat erhalten werden. Die Ausbildung der aufgelockerten Form des Kupfers wird in beiden Fällen durch Anwesenheit von grossoberflächigen Substanzen, wie Kieselsäure, wesentlich begünstigt.

Anlage zu Nr. 2636/14/14a über Jng I

Anlage zu Bb. Nr. 2382/42 a. W&F

- 2 -

Das Arbeiten mit den Kontakten bietet den wesentlichen Vorteil, dass die Kontakte eine sehr hohe Belastung zu erhalten vermögen, die beispielsweise diejenige der Kontakte der Benzinsynthese um das Vielfache übersteigt, ohne dass dadurch ihre Aktivität geschädigt wird. Es kann beispielsweise mit Belastungen von 100 l/4 g Cu/h gefahren werden. Die Kontakte sind des weiteren nicht temperaturempfindlich, weil eine Zersetzung von Kohlenoxyd und damit eine Abscheidung von Kohlenstoff auf ihnen nicht erfolgt. Ein weiterer Vorteil, der im Zusammenhang mit der späteren Verwendung des gereinigten Gases von erheblicher Bedeutung sein kann, ist bei Benutzung der Kontakte noch dadurch gegeben, dass neben der Überführung des in organischer Bindung vorhandenen Schwefels auch eine restlose Zersetzung von Cyanwasserstoff eintritt.

Man hat schon Kupfer in Form von Schnitzeln, Spänen, Spiralen, Drahtnetzen usw. verwandt. Hierbei verwandelt sich das Metall in Kupfersulfid, das schliesslich völlig zerfällt, so dass der Kontakt binnen kurzer Zeit unbrauchbar wird. Man hat des weiteren eine Reihe von kupferhaltiger Massen zur Behandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorgeschlagen. Durch die Anwesenheit der weiter vorgeschlagenen Stoffe lässt sich der Kontakt nicht als Dauerkontakt verwenden, da er Schwefelwasserstoff aufnimmt. Er wird somit binnen verhältnismässig kurzer Zeit völlig unbrauchbar und muss für seine Wiederverwendung immer von neuem regeneriert werden. Massen mit derartiger Wirkung sind z.B. Mischungen, die neben 80% Kupfer noch 20% Chrom oder Uran bzw. eine Mischung von gleichen Teilen dieser Elemente enthalten. Auch Mischungen, die unter Verwendung von 2 Teilen Kupfernitrat, 2 Teilen Essigsäure und 1 Teil Aluminiumnitrat hergestellt worden sind, sowie die sogenannten Bleichromat-Kupfer-Kontakte bezwecken die möglichst vollständige Herausnahme des gesamten in organischer und anorganischer Bindung im Gas vorhandenen Schwefels. Das erfindungsgemässe Verfahren erweist sich demgegenüber als erheblich überlegen, da der Kontakt nach den bisherigen Feststellungen über unbegrenzte Zeit für den verwandten Zweck nutzbar gemacht werden kann.

Ein besonderer Vorteil ergibt sich, wenn an die Behandlung von technischen Gasen nach dem erfindungsgemässen Verfahren eine Behandlung bei rund  $200^{\circ}$  und darüber mit Massen angeschlossen wird, die Oxide und Hydroxide des Eisens im innigen Gemisch mit mindestens 10% Alkalicarbonat enthalten. Derartige als Feinreinigermassen bezeichnete Mischungen dienen im vorliegenden Fall vornehmlich dem Zweck der Herausnahme des bei der Behandlung mit Kupferkontakten gebildeten Schwefelwasserstoffs. Die Feinreinigermassen der genannten Zusammensetzung sind zwar an anderer Stelle auch für die Herausnahme von organisch gebundenem Schwefel aus Kohlenoxyd- und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorgeschlagen worden. Sie besitzen jedoch diese Wirkung nicht gegenüber allen organischen Schwefelverbindungen. Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, dass eine praktisch vollständige Herausnahme des organisch gebundenen Schwefels aus technischen Gasen durch kombinierte Anwendung der vorgeschlagenen Kupferkontakte mit anschliessender Behandlung des austretenden Gases mit Feinreinigermassen der genannten Zusammensetzung auch dann möglich ist, wenn bei sehr hoher Belastung des Kupferkontaktes in der 1. Stufe keine vollständige Überführung des organisch gebundenen Schwefels in eine leicht absorbierbare Form stattfindet. In diesem Fall erfolgt die Bindung des organischen Restschwefels gemeinsam mit dem in der 1. Stufe gebildeten Schwefelwasserstoff bei der Behandlung mit der Feinreinigermasse.

Die erfindungsgemäss verwandten Massen unterscheiden sich grundsätzlich von den bisher zur Einwirkung auf organische Schwefelverbindungen benutzten Massen darin, dass eine Wirkung von praktisch nicht beschränkter Dauer ermöglicht wird, die einzig durch die Anwesenheit des in ihnen in aufgelockerter Form enthaltenen Kupfers ausgelöst wird. Die Wirkung der bisher verwandten kupferhaltigen Massen, die im übrigen auch den Nachteil haben, dass sie die Gegenwart anderer Substanzen benötigen, ist jedoch nur jeweilig eine kurze, da sie die Aufgabe haben, den im Gas enthaltenen Schwefel zu binden. Sie bedürfen daher zu ihrer jeweiligen Wiederverwendung einer Zeit und Kosten erfordernden Aufarbeitung.

Das erfindungsgemäße Verfahren möge durch das nachstehende Beispiel erläutert werden:

Eine Lösung von Kupfernitrat, die mit soviel Kieselsäure versetzt ist, dass auf 100 Teile Cu 50 Teile Kieselsäure kommen, wird mit einer entsprechenden Menge Soda ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und bei 300° mit Wasserstoff behandelt. Über eine Schicht dieses Produktes von 20 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden bei einer Temperatur von 450° in der Stunde 100 l vom anorganisch gebundenen Schwefel im wesentlichen befreites Koksgas geleitet, das in 100 m<sup>3</sup> 10 - 12.5 g organisch gebundenen Schwefel enthält. Die nach 100, 300 und 800 Betriebsstunden erhaltenen Ergebnisse werden durch die nachstehende Tabelle erläutert:

Betriebsstunden	g Gesamtschwefel/100 m <sup>3</sup> im		g org. geb. S/100 m <sup>3</sup> im Endgas
	Ausgangsgas	Endgas	
100	11	9.1	0.5
300	10	8.0	0.5
800	12.5	11.3	0.5

#### Patentansprüche

1) Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form durch Erhitzen auf Temperaturen von 200 - 500°, vorzugsweise 400 - 450°, in Gegenwart von Kupferkontakten, dadurch gekennzeichnet, dass Kontakte verwandt werden, die als allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten.

2) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase mit einer Geschwindigkeit von 25 - 100 l/4g Cu/h übergeleitet werden.

3) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Behandlung mit Kupferkontakten eine Herausnahme des Schwefels bei rund 200° und darüber in Massen erfolgt, die Oxyde und Hydroxyde des Eisens in innigem Gemisch mit mindestens 10% Alkalicarbonat enthalten.