

Abschrift / 6.7.39 / Kr.

Berlin, den 27. Juni 1939
Dr.Z.H./Su.

Artonzeichen: Z 23.254. 121, 17, Zahn & Co., Berlin
angemeldet: 15.6.1936
bekanntgegeben: 15.6.1939
Einspruch bis: 15.6.1939

Verfahren zur katalytischen Gewinnung von S aus H₂S-haltigen Gasen.

Patentanspruch:

Verfahren zur katalytischen Gewinnung von S aus H₂S-haltigen Gasen, die Kohlenwasserstoffe als Verunreinigungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur des Gemischs von H₂S-haltigen Gasen und die für die Verbrennung erforderliche Menge Luft über 350°C, nötigenfalls auf 600°, erhöht, unter Verwendung von bei diesen Temperaturen nicht zerfallenden Katalysatoren, vorzugsweise aus Bauxitpulver gepressten Körnern und Röhren.

Anmerkung: Zur Herstellung der Katalysatoren werden gepulverter Bauxit mit bindenden in der Hitze sinternden Zusätzen verwendet.

gez. Locke.

Abchrift / 6.7.39 / Kr.

Berlin, den 27. Juni 1939
Dr. Z. H. / Su.

Artenzeichen: Z 23.254. 12i, 17, Zahn & Co., Berlin
angemeldet: 15.6.1936
bekanntgegeben: 15.6.1939
Einspruch bis: 15.6.1939

Verfahren zur katalytischen Gewinnung von S aus H₂S-haltigen Gasen.

Patentanspruch:

Verfahren zur katalytischen Gewinnung von S aus H₂S-haltigen Gasen, die Kohlenwasserstoffe als Verunreinigungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur des Gemischs von H₂S-haltigen Gasen und die für die Verbrennung erforderliche Menge Luft über 350°C, nötigenfalls auf 600°C, erhöht, unter Verwendung von bei diesen Temperaturen nicht zerfallenden Katalysatoren, vorzugsweise aus Bauxitpulver gepressten Körnern und Röhren.

Anmerkung: Zur Herstellung der Katalysatoren werden gepulverter Bauxit mit bindenden in der Hitze sinternenden Zusätzen verwendet.

gez. Lecke.

Berlin, den 30. September 1941
We. - 8+1 -

Altzeichen: I 61.007, 12i, 17, I.G. Farbenindustrie AG.
angemeldet: 5.4.1938
bekanntgemacht: 25.9.1941
Einspruch bis: 25.12.1941

Verfahren zur Gewinnung von Schwefel. *sufr*

Patentanspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Schwefel durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen mit weniger Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, als zur vollständigen Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefeldioxyd notwendig ist, und Abführung der Reaktionswärme in einem Kessel, dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem Kessel abziehenden Restgase in Gegenwart von Wasser umgesetzt werden.

Beispiel:

Ein aus 90 % Schwefelwasserstoff und 10 % Kohlenure bestehendes Gas wird mit soviel Luft in dem Verbrennungsraum eines Dampfkessels eingeführt, als theoretisch nötig ist, um Schwefelwasserstoff zu Schwefel zu oxydieren. Durch Verbrennung unter dem Kessel werden 85 % des Schwefelwasserstoffs in Schwefel umgewandelt. Wenn die Gase den Kessel mit einer Temperatur von 145° verlassen, werden dabei 96 % der überhaupt gewinnbaren Verbrennungswärme in Form von Dampf im Kessel gewonnen. Der Kessel, der Dampf von 2,5 atü erzeugt, ist in Richtung des Gasstromes geneigt, sodass der in ihm abgeschiedene Schwefel in flüssiger Form abfließen und sich in einer gut isolierten und erhitzten Leitung sammeln kann. Die Verbrennungsgase ziehen aus dem Kessel mit einer Temperatur von etwa 145-150° ab und gelangen in einen Kühlturm, den sie von unten nach oben durchströmen und in den oben Wasser in fein zerstäubter Form eingeführt wird. Die Gase werden hier auf 60° gekühlt und gelangen dann in zwei parallel geschaltete, mit Holzhorsten ausgesetzte Türme, die auf je 100 m³ Gas mit 3 m³ Wasser von 35° berieselt werden. Das Gas strömt durch diese Türme ebenso wie die Flüssigkeit von oben nach unten und verlässt sie mit einer Temperatur von 45°. Es enthält dann nur noch 1 % des eingeführten Schwefels und kann ohne irgendwelche Gefahr oder Belästigung für die Umgebung durch einen Kamin abgeleitet werden. Das aus den Türmen abfließende Wasser wird mit dem vom Kühlturm kommenden vereinigt und gelangt in ein Absetzgefäß, das in mehrere Abteilungen unterteilt ist. Die größten Schwefelteilchen, die sich am raschesten absetzen, werden in der ersten Abteilung abgeschieden und aus dieser mittels einer Schlammpumpe in ein Druckgefäß gefördert, in dem sie durch Einleiten von Dampf zum Schmelzen gebracht werden.

gez. L e c k e

A K T O R V O R M O T E .

Betrifft: Neues Gasentschwefelungs-Verfahren.

Ein Mangel der zur Gasentschwefelung benutzten Verfahren ist, daß der im Wassergas enthaltene Schwefelwasserstoff erst auf Umwegen, z. B. Wasch-Clausen-Prozeß oder Masseextraktion, als elementarer Schwefel gewonnen wird.

Es wurde daher ein Weg gesucht, den Schwefelwasserstoff aus dem Wassergas direkt als Schwefel abzuscheiden.

Ausgehend von der Überlegung, daß aufgrund der verschiedenen Zündpunkte der im Wassergas enthaltenen Gase (Tabelle 1) eine fraktionierte Verbrennung in Bezug auf den Schwefelwasserstoff möglich sein müßte, habe ich am 20. Februar 1939 mit Versuchen in dieser Richtung begonnen.

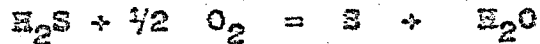
Tabelle 1.

Gasart	Zündpunkt in Sauerstoff °C
H ₂ S	220
H ₂	450
CO	590
CH ₄	645

Diese Versuche wurden in einem kleinen Röhrenofen durchgeführt, lichter Bohrdurchmesser 18 mm, beheizte Länge 400 mm. Die ganze Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 wiedergegeben.

Das in Bau 79 vorentschwefelte und vor Bau 6 mit 0,4 Vol. % Sauerstoff versetzte Wassergas wurde bei etwa 180 bis 250 °C

Über einen Kontakt (Baurit) geleitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 l/h. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases vor dem Ofen betrug 4 g S/m³ und hinter dem Ofen 1,5 g S/m³. Der Versuch wurde dreimal mit dem selben Ergebnis ausgeführt, längste Versuchsdauer 5 Stunden. Rund 65 % des H₂S - Schwefels wurden also nach der Reaktion



ausgeschieden. Die Reaktion verläuft unter einer Wärmetönung von 2 976 Kcal je Nm³ verbrannten Schwefelwasserstoffs. Der Schwefel kam an dem kalten Rohrende zur Abscheidung, je nach dem Verteilungsgrad in weißer bis gelber Farbe (Abb.2). Die feinsten Schwefelteilchen wurden in der nachgeschalteten und mit Wasser gefüllten Waschflasche festgehalten.

Daß der Schwefelwasserstoff bei den gewählten Bedingungen allein verbrennt, wurde durch die Gasanalyse bestätigt. Die Proben vor und hinter dem Reaktionsofen (Tabelle 2) wurden zweimal gezogen und ergaben praktisch gleiche Werte.

Tabelle 2.

Gaszusammensetzung	vor dem Ofen	hinter dem Ofen
CO ₂	25,6	24,8
CO	28,8	28,8
H ₂	43,8	44,6
CH ₄	1,0	1,0
H ₂	0,8	0,8

Weiterhin war zu beachten, daß der Schwefelwasserstoff nach der Reaktion $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nicht zu Schwefeldioxyd verbrennt. Wenn schweflige Säure gebildet worden wäre, hätte diese unbedingt in der nachgeschalteten Waschflasche gefunden werden müssen. Die Analyse dieses Wassers ergab aber kein SO₂.

Hiernach ist es also gelungen, aus einem Gasgemisch (Wassergas) den größten Teil des Schwefelwasserstoffs am Kontakt bei 180 bis 250 °C zu Schwefel zu verbrennen, ohne daß die anderen Gasbestandteile mitverbrannt sind oder SO₂ gebildet worden ist.

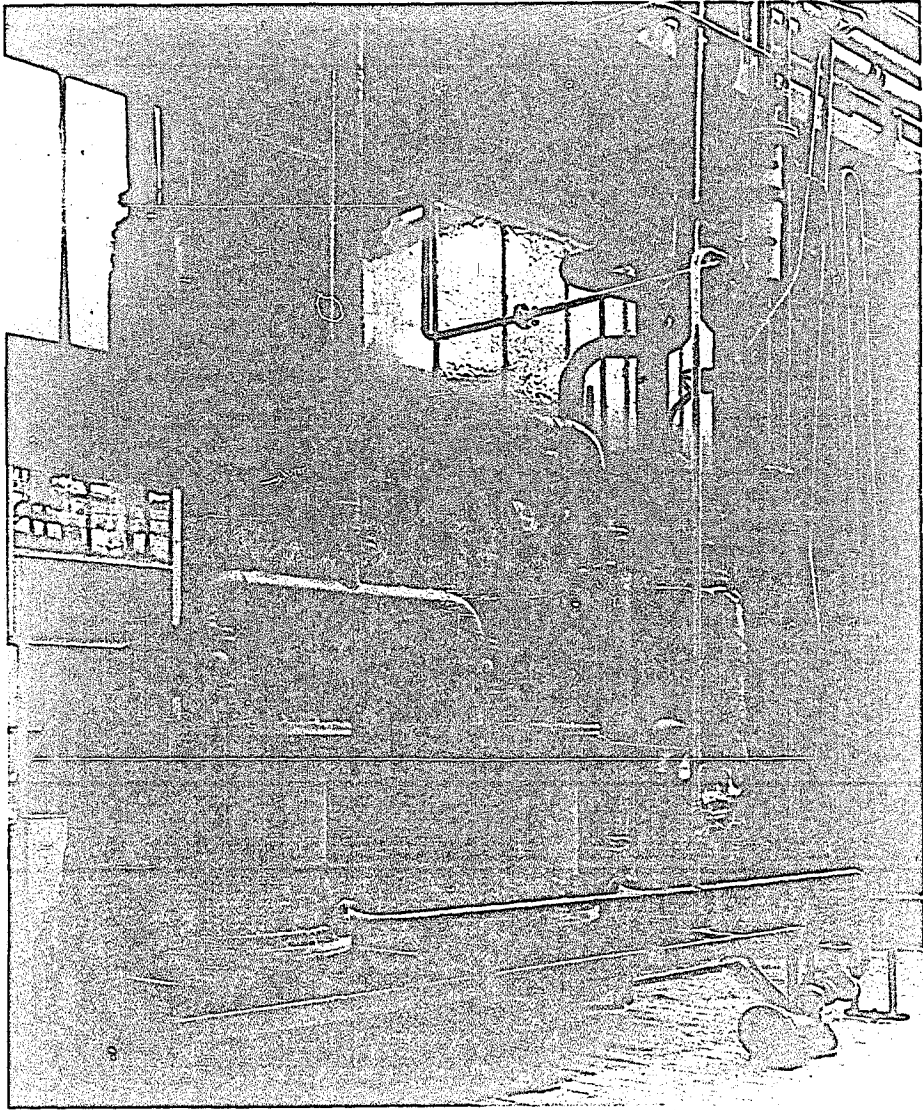
Der Reaktionsofen brauchte infolge der auftretenden Wärmetönung nur etwa die Hälfte der Versuchszeit beheizt werden.

Das neue Gasentschwefelungsverfahren das nun nach allen Richtungen hin weiterbearbeitet werden muß und nach dem jetzigen Stand schon die Rolle einer guten Vorreinigung übernehmen kann, halte ich für patentfähig und für die Brabag verwertbar. Ich bitte, diese Fragen zu prüfen unter Berücksichtigung der gegenseitigen Rechte und Pflichten.

Nach den aussichtsreichen Versuchen in dem kleinen Röhrenofen soll zu einem größeren Versuchsofen aus Eisen übergegangen und die Apparatur entsprechend den augenblicklichen Erkenntnissen ausgebaut werden. Dabei soll der Schwefel nach Möglichkeit in flüssiger Form abgezogen werden. Auch die Verwendung eines Wärmetauschers wird zweckmäßig sein. Der Entwurf der 2. Versuchsapparatur ist in Arbeit.

Die wärmewirtschaftliche Durchrechnung des Verfahrens ergibt, daß es schon bei einer Verbrennung von 3 Litern Schwefelwasserstoff je 1 m³ Wassergas möglich sein muß, ohne zusätzliche Beheizung zu arbeiten. So ist für die Böhlerner Verhältnisse keine zusätzliche Wärmequelle notwendig, bei einem Schwefelwasserstoff-Gehalt von über 6 g S/m³ müßte voraussichtlich sogar irgendeine Form der Kühlung vorgesehen werden.

24.2.39. *Karlsruhe*



6.7.40

Ø an Seite
wie S. 11
an Lager

А К Т О В О З Н О Ф Е .

Резюме

Betrifft: Neues Gasentschwefelungs-Verfahren.

Ein Mangel der zur Gasentschwefelung benutzten Verfahren ist, daß der im Wassergas enthaltene Schwefelwasserstoff erst auf Umwegen, z. B. Wasch-Clausen-Prozess oder Massocextraktion, als elementarer Schwefel gewonnen wird.

Es wurde daher ein Weg gesucht, den Schwefelwasserstoff aus dem Wassergas direkt als Schwefel abzuscheiden.

Ausgehend von der Überlegung, daß aufgrund der verschiedenen Zündpunkte der im Wassergas enthaltenen Gase (Tabelle 1) eine fraktionierte Verbrennung in Bezug auf den Schwefelwasserstoff möglich sein müßte, habe ich am 20. Februar 1933 mit Versuchen in dieser Richtung begonnen.

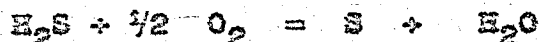
Tabelle 1.

Gasart	Zündpunkt in Sauerstoff °C
H ₂ S	220
H ₂	450
CO	590
CH ₄	645

Diese Versuche wurden in einem kleinen Röhrenofen durchgeführt, lichter Bohrdurchmesser 18 mm, beheizte Länge 400 mm. Die ganze Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 wiedergegeben.

Das in Bau 79 vorentschwefelte und vor Bau 6 mit 0,4 Vol. % Sauerstoff versetzte Wassergas wurde bei etwa 180 bis 250 °C

über einen Kontakt (Baumit) geleitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 200 l/h. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases vor dem Ofen betrug 4 g S/m^3 und hinter dem Ofen $1,5 \text{ g S/m}^3$. Der Versuch wurde dreimal mit dem selben Ergebnis ausgeführt, längste Versuchsdauer 5 Stunden. Rund 65 % des H_2S - Schwefels wurden also nach der Reaktion



ausgeschieden. Die Reaktion verläuft unter einer Wärmetönung von $2976 \text{ Kcal je Nm}^3$ verbrannten Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefel kam an dem kalten Rohrende zur Abscheidung, je nach dem Verteilungsgrad in weißer bis gelber Farbe. (Abb.2). Die feinsten Schwefelteilchen wurden in der nachgeschalteten und mit Wasser gefüllten Waschflasche festgehalten.

Daß der Schwefelwasserstoff bei den gewählten Bedingungen allein verbrennt, wurde durch die Gasanalyse bestätigt. Die Proben vor und hinter dem Reaktionsofen (Tabelle 2) wurden zweimal gezogen und ergaben praktisch gleiche Werte.

Tabelle 2.

Gaszusammensetzung	vor dem Ofen	hinter dem Ofen
CO_2	25,6	24,8
CO	28,8	28,8
H_2	43,8	44,6
CH_4	1,0	1,0
H_2	0,8	0,8

Weiterhin war zu beachten, daß der Schwefelwasserstoff nach der Reaktion $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nicht zu Schwefeldioxyd verbrennt. Wenn schweflige Säure gebildet worden wäre, hätte diese unbedingt in der nachgeschalteten Waschflasche gefunden werden müssen. Die Analyse dieses Wassers ergab aber kein SO_2 .

Hiernach ist es also gelungen, aus einem Gasgemisch (Wassergas) den größten Teil des Schwefelwasserstoffs an Kontakt bei 180 bis 250 °C zu Schwefel zu verbrennen, ohne daß die anderen Gasbestandteile mitverbrannt sind oder SO₂ gebildet worden ist.

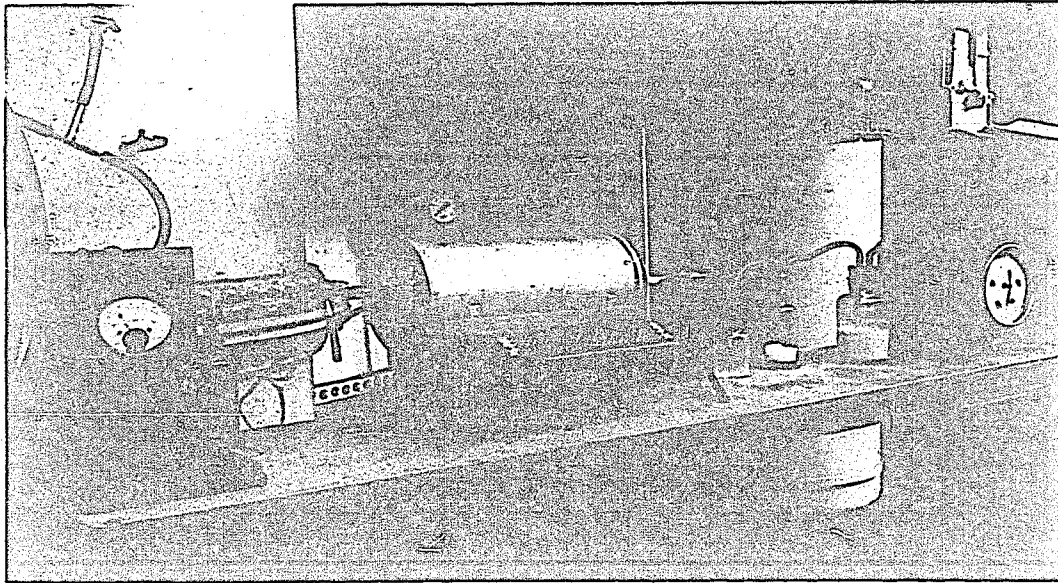
Der Reaktionsofen brauchte infolge der auftretenden Wärmetönung nur etwa die Hälfte der Versuchszeit beheizt werden.

Das neue Gasentschwefelungsverfahren das nun nach allen Richtungen hin weiterbearbeitet werden muß und nach dem jetzigen Stand schon die Rolle einer guten Vorreinigung übernehmen kann, halte ich für patentfähig und für die Brabag verwertbar. Ich bitte, diese Fragen zu prüfen unter Berücksichtigung der gegenseitigen Rechte und Pflichten.

Nach den aussichtsreichen Versuchen in dem kleinen Röhrenofen soll zu einem größeren Versuchsofen aus Eisen übergegangen und die Apparatur entsprechend den augenblicklichen Erkenntnissen ausgebaut werden. Dabei soll der Schwefel nach Möglichkeit in flüssiger Form abgezogen werden. Auch die Verwendung eines Wärmeaustauschers wird zweckmäßig sein. Der Entwurf der 2. Versuchsanlage ist in Arbeit.

Die wärmewirtschaftliche Durchrechnung des Verfahrens ergibt, daß es schon bei einer Verbrennung von 5 Litern Schwefelwasserstoff je 1 Nm³ Wassergas möglich sein muß, ohne zusätzliche Beheizung zu arbeiten. So ist für die Böhlerer Verhältnisse keine zusätzliche Wärmequelle notwendig, bei einem Schwefelwasserstoff-Gehalt von über 8 g S/m³ müßte voraussichtlich sogar irgendeine Form der Kühlung vorgesehen werden.

24.2.37. Hans Müller



a

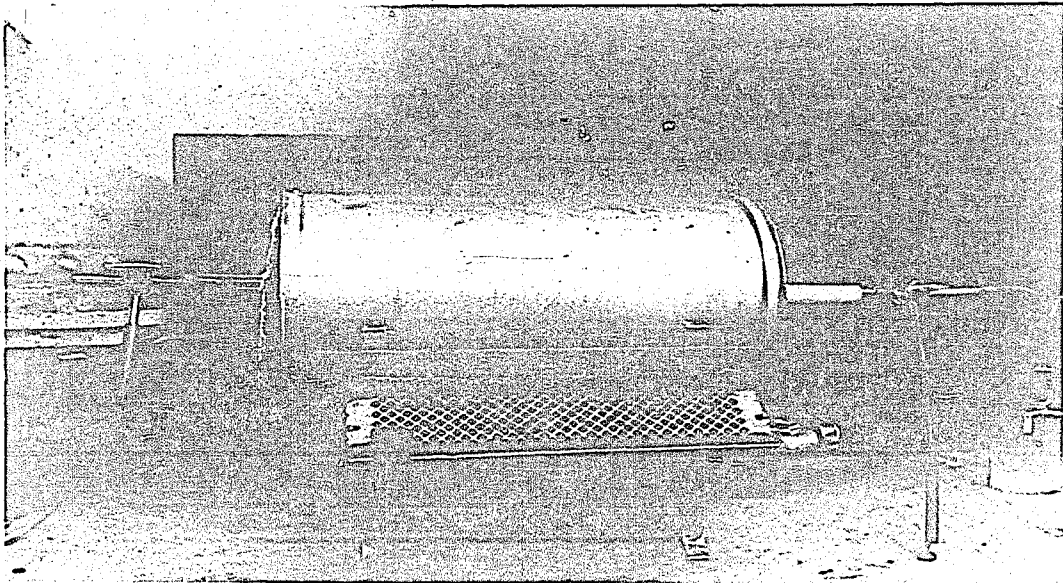
b

c

d

Abb. 1.

1. Versuchsanordnung zur Gewinnung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigem Wassergas.
 - a) Messung der Ofentemperatur.
 - b) Reaktionsofen mit Kontakt.
 - c) Schwefelabscheidung am Rohrende und in der Waschflasche.
 - d) Gasuhr.



a

b

Abb. 2.

Reaktionsofen.

- a) Gaseingang : Rohr durchsichtig.
- b) Gasausgang : Schwefel-Niederschlag.