

18. Jan. 1943

280000625

Merseburg

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 13919.

Ludwigshafen/Rh., den 14. Januar 1943.

Rh/K.

Dr. Kuppe Kuppel

Verfahren zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasen.

Es ist bekannt, die Ausgangsgase für die Ammoniakherstellung und die Synthese von Benzin und Öl, die durch Konvertierung von Wassergas mit Wasserdampf erhalten und durch Waschen mit Wasser unter Druck von dem gebildeten Kohlendioxyd befreit wurden, zur Entfernung der im Gas noch vorhandenen Reste von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd mit einer Kupferoxydulsalzlösung unter Druck zu waschen, die Kupferoxydulsalzlösung dann durch Entspannen und Erwärmen wieder zu beleben und im Kreislauf erneut dem Waschverfahren zuzuführen.

Der Betrieb der Wascher bietet bei der Reinigung von Gasen, die aus Steinkohle gewonnen wurden, keine Schwierigkeiten. Werden dagegen Gase verwendet, die aus Braunkohle hergestellt wurden, so zeigen sich schon nach kurzer Zeit lästige Störungen. Die Waschlösung schäumt erheblich, wird teilweise vernebelt und aus den Waschern übergerissen, wodurch das Endgas verunreinigt, die Belastbarkeit der Wascher mit dem zu reinigenden Gas herabgesetzt und Kupferverluste verursacht werden.

Zur Verhinderung dieser Störungen hat man schon vorgeschlagen, den zur Gasreinigung benutzten Flüssigkeiten Stoffe

zuzusetzen, die durch Einführung von Polyglykolätherresten in organische Verbindungen, die im Molekül Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- oder Merkaptogruppen aufweisen, erhältlich sind.

Es wurde nun gefunden, dass man mit einfacheren Stoffen, nämlich durch Synthese gewonnenen Alkoholen mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder Gemischen davon eine weit wirksamere Schaumverhinderung erzielen kann und dass dabei erheblich geringere Mengen je cbm Kupfersalzlösung benötigt werden. Dank der besseren Schaumverhütung können die Wascher stärker belastet werden, z.B. um etwa 80 % mehr als bei der Verwendung des für die Schaumverhinderung bekannten Rizinusöles. Ausserdem wird ein gleichmässig hoher Reinheitsgrad des Endgases erzielt.

Geeignete Alkohole sind z.B. solche, die durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine und Hydrierung der dabei entstehenden Produkte oder durch Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei mittleren Drucken von etwa 25 at in Gegenwart von Katalysatoren der Eisengruppe bei Temperaturen unter 250° hergestellt wurden. Insbesondere kommen die zwischen 220 und 260° siedenden Fraktionen solcher Alkoholgemische in Frage.

Die Alkohole werden der im Kreislauf geführten Kupfersalzlösung, zweckmässig in Form einer wässrigen, beispielsweise 10%igen Emulsion, vorteilhaft kontinuierlich, zugesetzt. Zur Bereitung der Emulsion können Emulgatoren verwendet werden, z.B. Stoffe, die durch Einführung von Polyglykolätherresten in organische Verbindungen, die im Molekül Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- oder Merkaptogruppen aufweisen, erhältlich sind. So ist z.B. das Einwirkungsprodukt von 5 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol eines durch höhere Alkylreste substituierten Phenols sehr wirksam.

13919

- 3 -

Mit besonderem Vorteil kann man auch die Produkte benutzen, die man erhält, wenn man in 1 Mol der genannten höheren Alkohole mehrere, z.B. 5 bis 7 Mol Äthylenoxyd einführt. Von einer solchen Emulsion genügen etwa 1 bis 10 ccm je cbm der umlaufenden Kupfersalzlösung, um das Überreissen der Lösung aus den Waschern vollständig zu verhindern. Die so in die Lösungen gelangenden sehr geringen Mengen des Emulgators üben für sich allein kaum eine merkliche schaumverhindernde Wirkung aus.

Die Ursachen, die für die Schaumbildung bei längerer Verwendung von Kupferoxydulsalzlösungen verantwortlich sind, sind noch nicht genügend geklärt. Es war daher auch nicht vorauszusehen, mit welchen der zahlreichen, für andere Lösungen bekannten Schaumverhinderungsmitteln sich in diesem Falle die lästigen Störungen verhindern lassen würden. Aus dem gelegentlich gemachten Vorschlag, in gärenden Lösungen oder in Leimlösungen durch höhere Alkohole die Schaumbildung zu verhindern, konnte also nichts entnommen werden über die Brauchbarkeit höherer synthetischer Alkohole für die Verhütung des Überreissens bei der Reinigung von Gasen aus Braunkohle mit Kupferoxydulsalzlösungen, also bei einem Verfahren, bei dem ganz andere Verhältnisse vorliegen als bei einer Vergärung oder in einer Leimlösung.

Beispiel 1.

9 Gewichtsteile eines durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine und Hydrierung des dabei entstehenden Produktes erhaltenen Alkoholgemisches, das etwa je zur Hälfte aus einem Alkohol mit 14 und einem solchen mit 15 Kohlenstoffatomen besteht, werden mit 1 Gewichtsteil eines Emulgators gemischt, der durch Einführung von je etwa 6 Mol.

Äthylenoxyd in je 1 Mol des gleichen Alkoholgemisches gewonnen wurde. Durch Einrühren von 90 Gewichtsteilen Wasser in dieses Gemisch erhält man eine Emulsion, die auch nach tagelangem Stehen beständig ist. Man kann sie noch frostbeständig machen, indem man einen Teil des zuzusetzenden Wassers durch Ammoniakwasser ersetzt.

Diese Emulsion lässt man kontinuierlich so in die wiederbelebte Kupfersalzlösung einlaufen, dass auf 1 cbm umlaufende Lösung etwa 1 ccm Emulsion, d.h. etwa 0,1 ccm Alkoholgemisch, kommen. Die Wascher können dann mit etwa 84 % mehr Gas belastet werden als bei Verwendung von Rizinusöl, ohne dass die Lauge aus den Washern übergerissen wird.

Anstelle des Alkoholgemisches mit 14 und 15 Kohlenstoffatomen kann man mit gleichem Vorteil einen auf dieselbe Weise hergestellten Alkohol mit 13 Kohlenstoffatomen verwenden.

Beispiel 2.

9 Gewichtsteile einer zwischen 240 und 260° siedenden Fraktion eines Gemisches von Alkoholen mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei etwa 25 at in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei Temperaturen unter 250° erhalten wurde, werden mit 1 Gewichtsteil eines Emulgators gemischt, der durch Einwirken von 5 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol eines durch höhere Alkylreste substituierten Phenols hergestellt wurde. In das Gemisch werden 90 Gewichtsteile Wasser eingerührt. Von dieser Emulsion wird der wiederbelebten Kupfersalzlösung 1 ccm je cbm Lösung kontinuierlich zugesetzt. Die Lösung hat schon nach kurzer Zeit keine Neigung zum Übersäumen mehr. Es können etwa 80 % mehr Gas durch die Wascher geleitet werden als bei Zusatz von Rizinusöl.

Die gleiche Wirkung wird erzielt, wenn man der wiederbelebten Kupfersalzlösung je cbm etwa 0,2 ccm eines durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine und Hydrierung des dabei entstandenen Produkts erhaltenen Alkohols mit 14 Kohlenstoffatomen im Molekül kontinuierlich und gleichmässig zusetzt.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasen, die aus Braunkohle gewonnen wurden, mit Kupferoxydulsalzlösung unter Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man der Lösung kleine Mengen synthetischer Alkohole mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder solche Alkohole enthaltender Gemische zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkohole verwendet, die durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine und Hydrierung des dabei entstehenden Produktes oder durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei mittleren Drucken in Gegenwart von Katalysatoren der Eisen-~~gruppe bei Temperaturen unter 250° erhalten wurden.~~
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkohole in Form einer wässrigen Emulsion, gegebenenfalls unter Zusatz eines emulgierend wirkenden Stoffes, verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als emulgierend wirkende Stoffe durch Einführung von Äthylenoxyd in die Alkohole hergestellte Verbindungen verwendet.