



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT NR. 151658

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M. B. H. IN MÜLHEIM/RUHR.

Verfahren zur Entschwefelung von Gasen.

Angemeldet am 31. Jänner 1935; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 31. Jänner 1934 beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. Juli 1937.

Es ist bekannt, daß man Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase dadurch von organischen Schwefelverbindungen befreien kann, daß man die Gase bei erhöhter Temperatur über Carbonate der Alkalimetalle leitet. Das Reinigungsvermögen der Alkalimetalle ist jedoch praktisch auf die Entfernung organischer Schwefelverbindungen beschränkt.

5 Auch hat man schon vorgeschlagen, lediglich zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen bei der sogenannten trockenen Gasentschwefelung Gasreinigungsmassen anzuwenden, die aus Eisenoxyden oder -hydroxyden bestehen und nicht mehr als 5% bezogen auf die Eisenoxydmenge an Alkalicarbonaten enthalten. Ferner ist es bekannt, zur Entfernung von organischen Schwefelverbindungen aus Gasen entweder Alkalicarbonate oder Eisenoxyd enthaltende Körper für sich allein
10 in heißem Zustand zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, daß eine vollständige Entschwefelung möglich ist, ohne daß dabei auch nur Spuren von neugebildetem Schwefelwasserstoff im abziehenden Gas auftreten, indem man die Gase bei Temperaturen von über 100° bis zu 300° mit Alkalicarbonaten behandelt, welche mit Oxyden oder Hydroxyden des Eisens innig gemengt werden. Es hat sich gezeigt, daß Reinigungsmassen, welche
15 aus derartigen Gemischen bestehen, eine überraschend weitgehende Reinigung von allen Schwefelverbindungen ermöglichen, so daß bei richtiger Arbeitsweise im gereinigten Gase keinerlei Schwefel, weder in organischer Bindung noch als Schwefelwasserstoff nachweisbar ist. Diese Wirkung war weder bekannt, noch vorauszusehen. Sogenannte alkalisierte Gasreinigungsmassen, welche lediglich zur Erzielung alkalischer Reaktion oder zur Aktivierung der Schwefelwasserstoffaufnahme nur wenige
20 Procente Alkali enthalten, teilen diese Wirkung nicht. Dies ist abhängig von der Anwesenheit größerer, mindestens 10% in bezug auf die vorhandenen Eisenoxyd- oder Eisenhydroxydmassen betragende Mengen von Alkalicarbonaten. Das Alkalicarbonat kann auch nicht durch Erdalkalicarbonate, z. B. Kalk, ersetzt werden, wie dies z. B. bei der Herstellung sogenannter alkalischer Gasreinigungsmassen der Fall ist.

25 Die Wirkung der erfindungsgemäßen Reinigermasse besteht darin, daß sie bei den genannten Temperaturen auf die in den zu reinigenden Gasen enthaltenen organischen Schwefelverbindungen zersetzend einwirkt, wobei der bei der Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen gebildete Schwefelwasserstoff von der Reinigermasse gleichzeitig aufgenommen wird. Ebenso vermag die Reinigermasse den in den zu reinigenden Gasen enthaltenen Schwefelwasserstoff zu binden, jedoch ist es zweck-
30 mäßig, den Schwefelwasserstoff vor der Heißreinigung entweder ganz oder wenigstens teilweise zu entfernen, um den Verbrauch an erfindungsgemäßer Reinigungsmasse zu verringern.

Als besonders wirksam haben sich innige Gemenge von 1—2 Teilen Soda mit 2—3 Teilen reaktionsfähigen Oxyden oder Hydroxyden des Eisens erwiesen. Hiefür können beispielsweise geeignete Eisenerze verwendet werden, wie Raseneisenerz, sowie ferner die als sogenannte trockene Gasreinigungsmassen allgemein benutzten Rückstände der Bauxitverarbeitung. Zur Herstellung der beschriebenen
35 Gemische genügt es, wenn die beiden Bestandteile Alkalicarbonat und Eisenoxyd innig miteinander trocken verrieben werden. Dieses Gemenge kann dann als Pulver oder auch in Form von daraus hergestellten Preßkörpern angewendet werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das mit Wasser zu einem steifen Brei abgerührte Gemenge durch Erhitzen zu einer festen Masse zu verbacken. Diese
40 liefert dann bei der Zerkleinerung harte Stücke, welche auch bei der Reaktionstemperatur ihre Form

und mechanische Festigkeit behalten und trotzdem infolge großer Porosität durch die ganze Masse hindurch für den Reinigungsvorgang wirksam sind. Die Formgebung und Auflockerung der Masse kann noch durch Bindemittel, wie Wasserglas bzw. durch andere Zusätze, wie Kieselgur, unterstützt werden.

- 5 Der Zweck des vorliegenden Verfahrens ist, solche Gase zu entschwefeln, welche neben Wasserstoff auch Kohlenoxyd enthalten. Es ist bereits bekannt, daß Eisen oder Eisenverbindungen, besonders in Gegenwart von Alkali, auf Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische bei erhöhten Temperaturen nach verschiedenen Richtungen katalytisch einwirken können. Es wurde nun gefunden, daß es trotzdem möglich
10 enthalten, vollständig zu entschwefeln, ohne daß in dem ganz von Schwefel befreiten Gase unerwünschte Nebenreaktionen des Kohlenoxyds auftreten. Die nach der oben gegebenen Vorschrift hergestellten Alkalicarbonat-Eisenoxyd-Gemische üben nämlich ihre volle entschwefelnde Wirksamkeit schon bei wesentlich tieferen Temperaturen aus als diejenigen sind, bei denen erfahrungsgemäß das Kohlenoxyd von den gleichen Massen katalytisch angegriffen wird. Demgemäß werden bei der Durchführung der
15 Reinigung nach dem vorliegenden Verfahren die Reaktionstemperaturen so niedrig gehalten, daß wohl eine vollständige Entschwefelung erreicht wird, aber unerwünschte Nebenreaktionen noch nicht eintreten.

Nach einem bekannten Verfahren erfolgt die Schwefelreinigung von Gasen durch Anwendung alkalischer Stoffe oder durch Anwendung von Oxyden und Hydroxyden des Eisens und Zinks. Hierbei
20 sollen Temperaturen bis zu 500° C Anwendung finden. Bei Benutzung der zuletzt genannten Stoffe und hoher Temperaturen treten bei Anwendung kohlenoxydhaltiger Gase störende Nebenreaktionen auf, wodurch sich die Zusammensetzung des gereinigten Gases empfindlich ändert. Bei Benutzung der Reinigermassen gemäß der Erfindung, die ebenfalls Eisenoxyde enthalten und die bei Anwendung wesentlich niedrigerer Temperaturen schon eine im Gegensatz zu den bekannten Verfahren vollständige
25 Entfernung aller Schwefelverbindungen bewirken, treten diese sonst störenden Nebenreaktionen der Gasbestandteile nicht auf.

Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen kann man so arbeiten, daß man die Entschwefelung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, z. B. von 200 bis 300° bis zur Erschöpfung der Masse durchführt; aber auch die Anwendung wesentlich niedrigerer Temperaturen, wie z. B. solcher
30 von zirka 100°, ermöglicht eine befriedigende Reinigung. Die wesentliche Ergiebigkeit der Reinigungsmassen ist jedoch in der Weise möglich, daß man die Reaktionstemperatur allmählich bis auf schließlich 300° in dem Maße erhöht, als durch die wachsende Beladung mit Schwefel die Aktivität der Masse in bezug auf die Auslösung unerwünschter Nebenreaktionen abnimmt. Führt man dagegen die Entschwefelung unter solchen Bedingungen durch, z. B. in einer dafür geeigneten Apparatur, daß Temperatursteigerungen in dem Reinigungsgemisch nicht möglich sind, so kann man gleich von vornherein Tempera-
35 turen von 230° und darüber ohne Störung durch Nebenreaktionen anwenden.

Wenn die Reinigungsmassen nach einem entsprechend langen Gebrauch schließlich bei der erhöhten Temperatur nicht mehr entschwefelnd wirken, so ist damit ihre Aufnahmefähigkeit für den Schwefel noch nicht vollständig erschöpft. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß ausgebrauchte Reinigungsgemische nach dem Anfeuchten mit Wasser noch weiter benutzt werden können, um bei Zimmer-
40 temperatur aus den rohen Gasen in bekannter Weise Schwefelwasserstoff herauszulösen.

Der technische Fortschritt, der durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der Verwendung von schwach alkalierten Eisenhydroxyden erzielt wird, ergibt sich aus den nachstehenden Vergleichsversuchen. Verglichen wurden eine 4% Natriumcarbonat (schwachalkalierte
45 Luxmasse) und eine 10% Natriumcarbonat enthaltende Eisenoxydmasse (erfindungsgemäße Reiniger-masse) mit der Wirkung des reinen Natriumcarbonats für die Entfernung von Schwefelverbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter den gleichen Bedingungen. Bei der Verwendung von Natriumcarbonat bzw. Luxmasse treten bereits von Beginn an oder mindestens kurz nach Beginn des Gasdurchsatzes im austretenden Gase durch die Reinigermasse nicht entfernte Schwefel-
50 verbindungen auf. Während mit Na_2CO_3 schon nach kurzem Gasdurchsatz die im Endgas enthaltenen Schwefelmengen schnell ansteigen, wird mit Luxmasse anfänglich eine einigermaßen annehmbare Grubreinigung erzielt. Nach Durchsatz von 10 m³ fällt die Reinigerwirkung jedoch schon so rasch ab, daß nach Durchsatz von weiteren 5—6 m³ Gas das austretende Gas fast den gleich hohen Schwefel-
55 gehalt aufweist, wie das in die Reinigeranlage eintretende Gas. Eine Feinreinigung, d. h. eine vollständige Entfernung des Schwefels wird mit beiden Mitteln zu keinem Zeitpunkt erreicht. Bei Anwendung der verfahrensgemäßen Reinigermasse wird im Gegensatz dazu über ein ausgedehntes Gebiet hin eine vollständige Entfernung der Schwefelverbindungen erzielt. Erst nach Durchgang von fast
60 57 m³ Gas bei einer gleich großen Gewichtsmenge an Reinigermasse und bei der gleichen Behandlungstemperatur von 300° C beginnt im Endgas Schwefel aufzutreten, wodurch die außerordentlich überlegene Wirkung der erfindungsgemäßen Reinigermasse dargetan ist. Lehrreich ist auch der Vergleich der unter Verwendung der vorgenannten drei Reinigermassen durchsetzbaren Gasmengen bis zu dem Punkte, wo durch Nachlassen der Reinigerwirkung die Hälfte des im Gase enthaltenen Schwefels durchschlägt. Dies ist der Fall:

Bei Verwendung von:	Nach Durchgang von:
Natriumkarbonat	7.5 m ³ Gas
Luxmasse mit 4% Na ₂ CO ₃	12 m ³ Gas
Neue Reinigermasse mit 10% Na ₂ CO ₃ .	44 m ³ Gas

5 Dies zeigt die ungleich größere Ergiebigkeit des erfindungsgemäßen Gemisches gegenüber einem schwach alkalisierten Eisenoxyd.

Beachtenswert ist weiter, daß mit den erfindungsgemäßen Reinigermassen eine vollständige Entschwefelung der Gase möglich ist, ohne daß störende Nebenreaktionen des Wassergases auftreten. Die nachstehende Tabelle, die einen Vergleich der Zusammensetzung des eingeleiteten und des ent-

10 schwefelten Gases gibt, zeigt, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens störende Reaktionen ausgeschlossen sind.

Zusammensetzung	vor der Heißreinigung	nach
CO ₂	3.1%	3.3%
O ₂	0.0%	0.0%
CO	30.4%	30.3%
H ₂	59.5%	59.4%
CH ₄	1.0%	1.1%
N ₂	6.0%	5.9%

15

Beispiel:

Schwefelwasserstofffreies Wassergas mit etwa 30 g organisch gebundenem Schwefel in 100 m³ wird bei 230° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 Raumteilen Gas in der Stunde durch einen

20 Raumteil Reaktionsraum über eine in stückiger Form befindliche Reinigungsmasse geleitet, welche aus einem Teil Soda und 2 Teilen Luxmasse, oder statt letzterer 2 Teilen Rotschlamm durch Verbacken und Zerkleinern hergestellt wurde. Unter Rotschlamm ist hier der beim Aufschluß von Bauxit mit Alkalien anfallende, an Eisenoxyd reiche Rückstand zu verstehen. Unter diesen Bedingungen reinigt 1 kg Gemisch jeweils 100 cm³ Gas so weitgehend, daß darin Schwefel mit den üblichen Methoden in

25 keiner Form mehr nachweisbar ist, wobei die Zusammensetzung des Wassergases keine Veränderung erleidet.

Wird die Reaktionstemperatur auf 300° erhöht, so reinigt 1 kg Masse bis zu 350 m³ Gas ebenso vollständig.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Entfernung der Schwefelverbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ent-

30 haltenden Gasen bei erhöhten bis etwa 300° betragenden Temperaturen unter Verwendung von alkalisierten Eisensauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Reinigermasse ein inniges Gemisch von reaktionsfähigen Oxyden oder Hydroxyden des Eisens mit Alkalicarbonaten, welches mindestens 10% Alkalicarbonat enthält, zur Anwendung gelangt, wobei die Temperaturen so niedrig gehalten werden, daß das angewandte Gemisch jeweils noch keine Nebenreaktion des Kohlenoxyds verursacht.