



DEUTSCHES REICH  
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH  
PATENTSCHRIFT NR. 155035

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-G. M. B. H. IN MÜLHEIM-RUHR.

Verfahren zur katalytischen Entfernung des organisch gebundenen Schwefels aus Gasen.

Angemeldet am 29. Oktober 1935; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 5. November 1934 beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. Juni 1938.

Für die Herausnahme aller, auch der organischen Schwefelverbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen hat man bereits sowohl die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen in der Hitze mit nachfolgender Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs vorgeschlagen als auch die direkte Herausnahme der organischen Schwefelverbindungen durch 5 schwefelaufnehmende Massen bei höherer Temperatur. Beide Wege haben ihre besonderen Nachteile. Die katalytische Reinigung arbeitet zwar kontinuierlich und ohne Verbrauch anderer Chemikalien als der ohnehin zur Herausnahme des Schwefelwasserstoffs benötigten Stoffe. Es ist aber bekanntlich unmöglich, auf diese Weise zur vollständigen Entfernung auch der letzten Reste des Schwefels und damit zu so weitgehend gereinigten Gasen zu kommen, wie sie z. B. für die katalytische Hydrierung 10 des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen erforderlich sind. Die direkte Herausnahme des Schwefels durch chemische Bindung in der Wärme andererseits gestattet zwar die Entfernung des gesamten Schwefels bis auf unschädliche Spuren, aber sie hat für jedes Gramm aufgenommenen Schwefels einen entsprechenden Verbrauch an Reinigungsmasse bzw. die Notwendigkeit einer Regeneration derselben zur Folge.

15 Gemäß vorliegender Erfindung wird die Entschwefelung derart durchgeführt, daß zunächst die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen katalytisch bei höherer Temperatur in an sich bekannter Weise zersetzt wird, mit anschließender Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs und daß dann die nun noch verbleibenden restlichen organischen Schwefelverbindungen in der Wärme durch eine katalytische Masse zersetzt werden, die gleichzeitig den bei der Zersetzung der 20 organischen Schwefelverbindungen entstehenden Schwefelwasserstoff als auch die im Gase noch verbliebenen Reste an Schwefelwasserstoff zu binden vermag. So gelingt die vollständige Entschwefelung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen, ohne daß deren Zusammensetzung eine schädliche Veränderung erleidet. Durch die gemeinsame Anwendung der zwei ganz verschiedenen Reinigungsarten wird gleichzeitig erreicht, daß die Gesamtreinigung in mehrfacher Hinsicht wesentlich vorteilhafter 25 ausgeführt werden kann, als auf einem der beiden Wege allein.

Von der als erste Stufe benutzten katalytischen Reinigung wird nicht mehr die für sie schwierige Entfernung der letzten Spuren des Schwefels verlangt. Daher kann man erstens mit großen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten und so die Hauptmenge schnell umsetzen. Man braucht zweitens keine 30 Rücksicht mehr darauf zu nehmen, daß sich unter dem Einfluß der katalytisch wirkenden Apparatewandungen, z. B. in Wärmeaustauschern in den abziehenden Gasen aus Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff beim Abkühlen mehr oder weniger weitgehend organische Schwefelverbindungen zurückbilden. Daher kann man hier ohne Nachteil die fühlbare Wärme des abziehenden Gases in Wärmeaustauschern auf das eintretende Gas übertragen und so wiedergewinnen.

Da es nicht darauf ankommt, in der ersten Stufe des Verfahrens die Zersetzung der organischen 35 Schwefelverbindungen quantitativ zu Ende zu führen, kann ferner das eintretende Gas auch noch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff mit sich führen. Aus diesem Grunde ist es möglich, die katalytische Zersetzung in den Gang der normalen Entfernung des Schwefelwasserstoffes einzuschalten. Diese erfolgt zumeist mit den üblichen Gasreinigungsmassen, wie z. B. Luxmasse, in mehreren hintereinander geschalteten Apparaten. Die erste Stufe der katalytischen Zersetzung der organischen 40 Schwefelverbindungen wird man an einer solchen Stelle der normalen Entfernung des Schwefelwasserstoffes einschalten, wo bereits die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffes aus dem Gase heraus-

genommen ist. Die aus der ersten Stufe der katalytischen Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen anstretenden Gase, die von der Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen her weitere Mengen Schwefelwasserstoff enthalten, gelangen alsdann durch die letzten Reinigungsapparate der normalen Schwefelwasserstoffentfernung und erst dann in die zweite Stufe der Entfernung der organischen Schwefelverbindungen. Daher ist nicht nur hinter der ersten Stufe der katalytischen Reinigung eine besondere Schwefelwasserstoffherausnahme überflüssig, sondern man gewinnt in der normalen Schwefelreinigung, z. B. mittels Eisenoxyd, auch noch denjenigen Schwefel, welcher ursprünglich in den Gasen in organischer Bindung enthalten war, was dessen Gewinnung erst lohnend macht.

Für die als zweite Stufe arbeitende Reinigung ergeben sich durch das vorliegende kombinierte Verfahren ebenfalls Vorteile. Da in der ersten Stufe bei sachgemäßem Arbeiten 90% und mehr des organischen Schwefels entfernt werden können, so ist in der zweiten Stufe der infolge der chemischen Bindung des Restschwefels eintretende Verbrauch an Reinigungsmasse nur noch gering. Außerdem ist es, wie sich gezeigt hat, weit besser als ohne die vorgeschaltete erste Stufe möglich, durch diese Masse die letzten Spuren Schwefel zurückzuhalten. So wurde z. B. gefunden, daß bei Heißreinigungsmassen, welche gemäß dem österr. Patente Nr. 151658 aus Eisenoxyd und mindestens 10% Alkalicarbonat bestehen, die Ergiebigkeit der Masse bis zum Durchbruch der ersten Spuren Schwefel um so größer ist, je geringer die Anfangskonzentration desselben ist. Der technische Effekt des Zusammenwirkens beider Stufen geht also über die rein additive Wirkung der beiden Einzelstufen hinaus. Statt mit den genannten gemischten Reinigungsmassen kann man für die zweite Stufe, wenn auch weniger vorteilhaft, z. B. auch so verfahren, daß man die Gase zunächst bei Temperaturen von 200—300° über Alkalicarbonate leitet, zwecks Zersetzung der etwa noch vorhandenen organischen Schwefelverbindungen und anschließend den gebildeten Schwefelwasserstoff durch Überleiten über Eisenoxyd od. dgl. bindet.

Gewisse Gase, z. B. Kokereigas, lassen sich durch Anwendung einer der beiden Verfahrensstufen für sich überhaupt nicht vollständig entschwefeln, u. zw. infolge der besonderen Natur der in ihnen enthaltenen Verbindungen. Die katalytische Reinigung einerseits wird durch schwere Kohlenwasserstoffe beeinträchtigt. Die zweite Reinigungsstufe andererseits, z. B. mittels der oben bereits bezeichneten Massen, läßt sich nur bei so tiefen Temperaturen ausführen, daß einige besonders widerstandsfähige Schwefelverbindungen, wie z. B. das Thiophen, dabei nicht angegriffen werden. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, auch derartige Gase, wie z. B. Kokereigas, quantitativ zu entschwefeln, indem die Temperatur in der ersten Stufe so hoch gewählt wird, daß die resistenten Schwefelverbindungen in andere organische oder anorganische übergeführt werden, die anschließend in einem der beiden nachgeschalteten schwefelaufnehmenden Prozesse zurückgehalten werden können.

Zur Zurückhaltung des Schwefels in der zweiten Stufe können zwar beliebige an sich bekannte schwefelaufnehmende Massen verwendet werden, wie z. B. fein verteilte Metalle. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, solche Reinigungsmassen anzuwenden, die bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vollständig entschwefelnd wirken können. So können die in dem Patente Nr. 151658 beschriebenen aus Eisenoxyd und mindestens 10% Alkalicarbonat bestehenden Reinigungsmassen bereits bei 150—300° C zur Herausnahme auch der letzten Spuren Schwefel angewendet werden. Für die katalytische Zersetzung in der ersten Stufe sind andererseits durchwegs Temperaturen von oberhalb 300° erforderlich.

Dies ergibt gleichzeitig die Möglichkeit, die Erwärmung der Gase vor der zweiten Stufe mittels der abziehenden Heizgase von der Erwärmung vor der ersten Stufe vorzunehmen. Dabei kann man zugleich die Wärmeverluste durch Wärmeaustausch zwischen den eintretenden und abziehenden Reaktionsgasen, zum mindesten bei der ersten Stufe, gering halten. Letzteres ist, wie weiter oben bereits ausgeführt, infolge der Reinigung in zwei Stufen ohne Nachteil möglich.

Wird das Verfahren im Zusammenhange mit einer nachfolgenden katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds ausgeführt, so ist es auch möglich, ausgebrauchte Hydrierungskatalysatoren in der zweiten Stufe zur Zurückhaltung der letzten Reste des Schwefels zu verwenden, da es sich nur noch um geringe Mengen handelt. Man kann auch das Gas in der zweiten Stufe zunächst durch eine besondere Heißreinigungsmasse, wie z. B. Eisenoxyd und Soda, bei erhöhter Temperatur leiten und die letzten Spuren des Schwefels mit ausgebrauchtem Hydrierungskatalysator herausnehmen, wobei dieser auch in der Hydrierungsapparatur verbleiben kann. Eine derartige Ausnutzung der Hydrierungskatalysatoren ist z. B. dann ohne Nachteil möglich, wenn dieselben für ihren eigentlichen Zweck durch Auflösen in Salpetersäure und anschließendes Wiederausfällen regeneriert werden, wobei der Schwefel als Sulfat in die Regenerationslange geht.

Umgekehrt kann man die ausgebrauchten Reinigungsmassen der zweiten Stufe anschließend bei höherer Temperatur in der ersten Stufe als wirksame Zersetzungskatalysatoren anwenden. Besonders vorteilhaft kann daher die Schwefelreinigung nach der Erfindung so ausgeführt werden, daß ein und dieselbe Masse zunächst zur Herausnahme der letzten Spuren des Restschwefels verwendet wird und dann, nachdem sie infolge weitgehender Schwefelaufnahme nicht mehr als Reinigungsmasse in der zweiten Stufe dienen kann, in der ersten Stufe des Verfahrens als Zersetzungskatalysator dient. Diese doppelte Anwendbarkeit war nicht vorauszusehen.

Beispiel: Rohes Wassergas wird zunächst mittels Trockenreinigung bei gewöhnlicher Temperatur bis auf geringe Reste von Schwefelwasserstoff befreit, indem es mit zwei Drittel der für die vollständige Befreiung von Schwefelwasserstoff erforderlichen Menge Eisenoxyd in Berührung gebracht wird. Dann wird es in einem Wärmeaustauscher von dem aus der katalytischen Reinigung abziehenden Wassergas vorgewärmt und in einem Gaserhitzer bis auf 400° C gebracht. Hierauf wird es über einen Zersetzungskatalysator geleitet, welcher z. B. aus geschwefelten Drehspänen oder Stahlwolle, d. h. also aus Eisensulfid oder aus einem Gemenge von 1 Teil Kobaltsulfid und 2 Teilen Molybdänoxyd oder auch aus auf einem keramischen Träger niedergeschlagenen Nickel bestehen kann. Danach strömt das Gas wieder durch den Wärmeaustauscher und wird durch einen Kühler auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird dann mit dem letzten Drittel der Trockenreinigungsmasse zur Herausnahme des Schwefelwasserstoffs behandelt. Hiernach wird das Gas durch die Abgase des Gaserhitzers wieder auf 250° C erwärmt und mit dieser Temperatur durch eine gekörnte Reinigungsmasse geleitet, die aus 2 Teilen Luxmasse und 1 Teil Soda besteht. Nach Verlassen derselben ist dann in dem im übrigen unverändert gebliebenen Wassergas irgendwelcher Schwefel mit den üblichen analytischen Mitteln nicht mehr nachweisbar.

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Entfernung des organisch gebundenen Schwefels aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in zwei Stufen mit gegebenenfalls zwischengeschalteter Entfernung der bei der Behandlung in der ersten Stufe entstehenden Schwefelwasserstoffmengen, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe des Verfahrens die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen durch Leiten des Gases bei hohen Temperaturen über weniger wirksame Katalysatoren, wie Metallsulfide oder Metalloxyde oder Gemische dieser entfernt werden, während in der zweiten Stufe die Umsetzung der noch nicht zersetzten organischen Schwefelverbindungen an besonders wirksamen Katalysatoren bei Temperaturen unterhalb 300° erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herausnahme des Restschwefels in der zweiten Stufe Gemenge aus Oxyden oder Hydroxyden des Eisens mit mindestens 10% Carbonaten der Alkalimetalle verwendet werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ausgebrauchte Reinigungsmassen der zweiten Stufe in der ersten Stufe des Verfahrens als Zersetzungskatalysatoren verwendet werden.