

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

— № 411389 —

KLASSE 26d GRUPPE 8

(B 111187 VI|26d)

Firma Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.\*).

Entschwefelung von Gasen und Dämpfen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. September 1923 ab.

Es ist bekannt, daß man den gebundenen Schwefel aus Wassergas, in welchem er in vielen Fällen außerordentlich störend wirkt, insbesondere dann, wenn man das Gas katalytischen Reaktionen unterwerfen will, dadurch entfernen kann, daß man es in der Hitze über Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd leitet. Es wurde nun gefunden, daß man die entschwefelnde Wirkung wesentlich verbessern kann, wenn man Zinkoxyd oder -hydroxyd in Verbindung oder im Gemisch mit anderen Stoffen, z. B. Metalloxyden wie Kupferoxyd, Wolframoxyd, Molybdänoxyd, Chromsäure, Manganoxyd oder Eisenoxyd, ferner mit den Oxyden der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle, verwendet. Sofern die Gase erhebliche Mengen von Schwefelverbindungen enthalten, wird zweckmäßig zur Schonung der erwähnten Masse zunächst der Schwefelwasserstoff durch die üblichen Mittel entfernt: auch kann es sich empfehlen, die Hauptmenge des organisch gebundenen Schwefels vorher auf andere Weise zu entfernen. Bei wasserstoffhaltigen Gemischen von Gasen oder Dämpfen kann man z. B. die Gase in der Hitze über metallisches Kupfer leiten, wodurch die Hauptmenge der Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, der sich leicht, z. B. mit Wasser unter Druck, auswaschen läßt. Zum Schluß wird dann zur Entfernung der Schwefelreste die Behandlung mit der erwähnten zinkoxyd-

haltigen Masse vorgenommen, wobei es in vielen Fällen zweckmäßig ist, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die aktivierten Zinkoxydmassen haben sich als vorzügliche Vorkontakte bei katalytischen Reaktionen bewährt, z. B. bei der Hydrogenisation der Kohlenoxyde. Die Zinkoxydmassen behalten dabei ihre schwefelaufnehmende Eigenschaft noch lange, nachdem ihre anfänglich vorhandene Wirkung als Hydrogenisationskatalysator durch den Einfluß des Schwefels nachgelassen oder aufgehört hat. Man kann für die Entfernung des Schwefels andere Arbeitsbedingungen, z. B. andere Temperaturen, anwenden, als sie für die Verwendung der Masse als Hydrogenisationskatalysator erforderlich wären. Die Zinkoxydmassen können im Kontakt selbst vor den eigentlichen Kontakt geschichtet oder in besondere Öfen gefüllt werden, die von den Gasen vor ihrem Eintritt in den Kontaktöfen durchlaufen werden. Das Verfahren ist sowohl für Gase indifferenten wie reduzierender Art anwendbar.

## Beispiel 1:

Aus englischer Kohle erhaltenes und von Schwefelwasserstoff gereinigtes Leuchtgas wird zur weiteren Entschwefelung bei 500° über eine Masse geleitet, die aus 95 Prozent Zinkoxyd und 5 Prozent Kalk oder Tonerde durch Zusammenreiben mit wenig Wasser

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Rudolf Wietzel und Dr. Martin Luther in Ludwigshafen a. Rh.

und nachheriges Trocknen bereitet worden ist. Ebenso wirken Zinkchromat, Zinkaluminat, Zinkwolframat, Zinkmolybdat, Zinkuranat, Zinkzirkonat, Kaliumzinkat usw.

5

#### Beispiel 2:

Man führt ein aus Kohlendgasen erzeugtes, noch geringe Mengen von Schwefelverbindungen enthaltendes Stickstoff-Wasserstoffgemisch, bevor es über einen ammoniakbildenden Kontakt geht, bei 500—600° und unter 200 Atm. über eine Masse, die in der gleichen Weise wie bei Beispiel 1 angegeben aus 80 Prozent Zinkoxyd, 10 Prozent Kupferoxyd und 10 Prozent Manganoxyd hergestellt wurde, wobei völlige Entschwefelung eintritt. Ebenso wirken Gemische von Zinkoxyd mit Kupferoxyd und Chromoxyd, Bleioxyd und Tonerde, Cadmiumoxyd und Manganoxyd.

20

#### Beispiel 3:

Wassergas wird mit Wasserdampf katalytisch teilweise umgewandelt, so daß ein in der Hauptsache aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 4 bestehendes Gasgemisch erhalten wird. Dieses wird auf übliche Weise vom Schwefelwasserstoff und ganz oder teilweise von der Kohlensäure befreit; dann wird das Gas bei 500° und bei 200 Atm. Druck über Kupferspäne geleitet, wobei ein

30

Teil der noch vorhandenen organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff übergeht, der durch Waschen mit Wasser unter Druck entfernt wird. Das immer noch schwefelhaltige Gasgemisch wird dann bei 400 bis 450° und unter 200 Atm. zweckmäßig feucht über eine Masse geleitet, die aus 95 Prozent Zinkoxyd und 5 Prozent Chromsäureanhydrid erhalten wurde, wodurch praktisch die letzten Schwefelreste entfernt werden. Das Gas wird schließlich bei 450° und 200 Atm. über einen hochwirksamen Kontakt zur Bildung von Methanol geführt. Die Ausbeute des so gewonnenen Methanols ist sehr hoch, das Produkt ist von außerordentlicher Reinheit, und der Kontakt zeigt eine lange Haltbarkeit.

35

40

45

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

50

1. Verfahren zur Entschwefelung von Gasen und Dämpfen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in der Hitze über Massen leitet, die Zinkoxyd in Verbindung oder in Mischung mit anderen Stoffen enthalten.

55

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinkoxyd enthaltenden Massen in der Hitze, insbesondere unter Druck, als Vorkontakt bei der Ausführung katalytischer Verfahren benutzt.

60