


 REICHPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 671 189

KLASSE 26d GRUPPE 804

W 95282 IVb/a6 d

3957

Dr. Dietrich Witt in Berlin-Wannsee

 Verfahren zur Entschwefelung von Destillationsgasen der Braun- oder Steinkohle
 für katalytische Zwecke

Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Oktober 1934 ab

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 12. Januar 1939

Es ist bekannt, Gase auf katalytischem Wege in ihrer Beschaffenheit zu verändern; so kann z. B. Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators in Methan, höhere Kohlenwasserstoffe oder andere Verbindungen übergeführt werden. Die Herstellung derartiger an Kohlenwasserstoffen und anderen Hydrierungsprodukten des Kohlenoxyds reicher Gase stößt aber bei der praktischen Durchführung auf Schwierigkeiten, da die angewandten Katalysatoren bei normalem Druck sehr empfindlich gegen Kontaktgifte sind. Wenige Gramm Schwefel je 100 m³ Gas machen die Katalysatoren sehr schnell unwirksam, so daß die Hydrierung von Kohlenoxyd unter normalem Druck bisher mit hohen Katalysatorkosten verbunden und deshalb unwirtschaftlich war. In der Literatur ist z. B. die Überführung von Kohlenoxyd in Methan seit langem bekannt, es fehlen aber bisher Angaben darüber, wie die Entfernung des im Gas vorhandenen organisch gebundenen Schwefels zu erfolgen hat, ohne daß dabei die Kosten des Entschwefelungsverfahrens die ganze Kohlenoxydhydrierung unwirtschaftlich gestalten.

Die Entfernung der organischen Schwefelverbindungen kann z. B. in bekannter Weise durch Überleiten des zu entschwefelnden Gases über geeignete Katalysatoren bei entsprechend hohen Temperaturen erfolgen, wobei die organischen Schwefelverbindungen zum größten Teil in Schwefelwasserstoff überführt werden und dann leicht entfernt werden

können. Die Nachprüfung der Verhältnisse zeigt aber, daß bei Anwendung von Entschwefelungskatalysatoren nur eine unvollkommene Überführung von organisch gebundenem Schwefel in Schwefelwasserstoff erreicht wird, die nicht ausreicht, um eine Vergiftung des Hydrierungskatalysators durch organische Schwefelverbindungen zu verhüten.

Andererseits kann eine Entschwefelung erfolgen, indem die zu reinigenden Gase über aktive Kohle geführt werden, wobei neben den Schwefelverbindungen auch die evtl. vorhandenen sonstigen Katalysatorgifte sowie die benzol- und benzinartigen Kohlenwasserstoffe von der Kohle aufgenommen werden. Diese Art der Entschwefelung führt aber ebenfalls nicht zum Ziele, da bei benzol- oder benzinhaltigen Gasen unwirtschaftlich große Mengen von aktiver Kohle angewandt und regeneriert werden müssen. Es kommt also weder ein katalytisches noch das Aktivkohleverfahren für die Entschwefelung allein in Frage, da die Verfahren entweder nicht weit genug entschwefeln oder für das Entschwefelungsverfahren viel zu hohe, wirtschaftlich nicht tragbare Kosten entstehen.

Es konnte nun die überraschende Feststellung gemacht werden, daß eine für katalytische Zwecke ausreichende Entschwefelung durchgeführt werden kann, ohne daß dabei große Mehrkosten aufzuwenden sind, wenn das Entschwefelungsverfahren in Verbindung mit der Benzolgewinnung mittels Aktivkohle und den katalytischen Verfahren zur Anwen-

2
 dung gelangt, wie sie z. B. für die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff vorgeschlagen worden sind. Es gelingt dann, den restlichen Gehalt des Gases an Schwefelverbindungen, der immer noch ausreicht, eine schnelle Vergiftung der Hydrierungskatalysatoren zu bewirken, in einfacher Weise mit aktiver Kohle herauszunehmen. Natürlich muß vor der Herausnahme des letzten Restes der organischen Schwefelverbindungen mit Aktivkohle der an dem Katalysator neu gebildete Schwefelwasserstoff entfernt werden, da es bekannt ist, daß Schwefelwasserstoff die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle für organische Schwefelverbindungen herabsetzt.

Die Entschwefelung wird nun in der Weise durchgeführt, daß vor Beginn des eigentlichen Hydrierungsverfahrens das vom Schwefelwasserstoff in bekannter Weise befreite Gas zur Gewinnung der in ihm von Anfang an enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe über aktive Kohle geführt wird. Die Gewinnung des Benzols oder Benzins durch Abtreiben der gesättigten Aktivkohle mit Dampf erfolgt dann in der üblichen Weise. Durch die Adsorptionswirkung der Aktivkohle geht der Schwefelgehalt des Gases bereits von ursprünglich 25 g Schwefel oder mehr je 100 m³ Gas auf 6 bis 10 g Schwefel je 100 m³ Gas zurück, ohne daß dafür besondere Kosten aufzuwenden sind. Das so erhaltene Gas wird darauf zwischen 300 und 500° über einen an sich bekannten Wassergaskatalysator zwecks Überführung eines Teiles des Kohlenoxyds mit Wasserdampf in Kohlendioxyd und Wasserstoff geleitet, wobei der restliche organisch gebundene Schwefel sich bis auf etwa 1 g Schwefel je 100 m³ in Schwefelwasserstoff umsetzt. Der Schwefelwasserstoff kann bei der Abkühlung des Gases leicht ausgewaschen oder mittels trockener Reinigung entfernt werden.

Als Katalysator gelangen z. B. die für die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf bekannten Katalysatoren, wie Fe, Mn-Verbindungen im Gemisch mit Cr, Alkali u. dgl., zur Anwendung.

Nach dem Passieren des Wassergaskatalysators sind also im Gas noch etwa 0,5 g bis 1 g organisch gebundener Schwefel je 100 m³ vorhanden, die sich praktisch vollkommen durch Aktivkohle adsorbieren lassen. Das behandelte Gas enthält beim Verlassen der Aktivkohle nur noch 0,1 bis 0,2 g Schwefel je 100 m³ und kann dann dem Hydrierungskatalysator zur Umsetzung des restlichen Kohlenoxyds zugeführt werden.

Das hydrierte Gas wird heiß der für die Feinentschwefelung gebrauchten Aktivkohle zugeführt und befreit diese wieder von den auf-

genommenen geringen Mengen organischer Schwefelverbindungen.

Die Vorteile des beschriebenen Verfahrens beruhen also darauf, daß es gelingt, das Gas in überraschend einfacher Weise für die katalytische Behandlung zu entschwefeln.

Das Verfahren kann angewandt werden zur Herstellung von Gasen für katalytische Zwecke, die noch mehr oder weniger Kohlenoxyd enthalten können. Es kann aber auch zur Herstellung von reinen katalysatorgiftfreien Gasen dienen, die nach bekannten Verfahren auf reinen Wasserstoff weiterverarbeitet werden können.

An einem Beispiel soll eine Ausführungsart des Verfahrens gezeigt werden. Ein gewöhnliches Stadtgas soll entgiftet werden. Es wird zunächst durch Aktivkohle vom Benzol befreit, hierdurch sinkt der Gehalt des Gases an organisch gebundenem Schwefel von etwa 25 auf 12 g je 100 m³ Gas. Um die Hydrierung des Kohlenoxyds vornehmen zu können, muß das Gas zuvor praktisch vollkommen von organischen Schwefelverbindungen befreit werden. Die Befreiung vom organisch gebundenen Schwefel wird dabei gemäß der Erfindung wie folgt vorgenommen:

Das schwefelwasserstoff- und benzolfreie Stadtgas habe folgende Zusammensetzung:

CO ₂	3,2%	
C _m H _n	1,5%	
CO	19,0%	
H ₂	51,4%	Gehalt an organisch gebundenem Schwefel 12 g/100 m ³ .
CH ₄	18,6%	
N ₂	6,3%	
	100,0%	

Es wird die vierfache Menge des theoretisch erforderlichen Dampfes zugesetzt und das Gas-Dampf-Gemisch bei 400 bis 500° über einen Eisenkatalysator mit 5% Chromzusatz oder einen ähnlichen für die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf bekannten Katalysator geführt. Hierbei setzt sich ein Teil des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Wasserstoff um, und man erhält ein Gas von z. B. folgender Zusammensetzung:

CO ₂	15,2%	
C _m H _n	1,3%	
CO	4,2%	
H ₂	57,5%	Gehalt an organisch gebundenem Schwefel 1 g/100 m ³ .
CH ₄	16,3%	
N ₂	5,5%	
	100,0%	

Bei dieser Umsetzung geht ein Teil des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff über und wird in einem trockenen Reiniger mit Hilfe von Gasreinigungsma-

in der üblichen Weise entfernt. Das schwefelwasserstofffreie Gas, das noch 1 g Schwefel/100 m³ Gas enthält, wird darauf nochmals über aktive Kohle geführt, die den organisch gebundenen Schwefel praktisch restlos aufnimmt. Die Menge Aktivkohle, die für die Feinentschwefelung erforderlich ist, beträgt je nach der Beschaffenheit des Gases etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{3}$ der für die Benzolgewinnung erforderlichen Aktivkohlemenge, also etwa 5 bis 8 kg Aktivkohle je 1000 m³ verarbeitetes Gas/24 Std.

Das entschwefelte Gas enthält nach der Behandlung nur noch 0,1 bis 0,2 g Schwefel/100 m³, es wird dem Hydrierungskatalysator zugeführt und in bekannter Weise am Nickelkatalysator bei 150 bis 250° das Kohlenoxyd zu Methan hydriert.

Das den Hydrierungskatalysator verlassende, etwa 200° heiße Gas wird nun über einen Teil der zur Feinentschwefelung verwandten Aktivkohle geführt und die Schwefelverbindungen sowie andere leicht siedende, von der Kohle aus dem Gas vor der Hydrierung aufgenommene Stoffe vom hydrierten Gas wieder

aufgenommen. Die aktive Kohle wird auf diese Weise wieder regeneriert und nach dem Erkalten wieder zur Feinentschwefelung benutzt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Erzeugung eines entschwefelten, für katalytische Zwecke geeigneten Gases aus Destillationsgasen der Braun- oder Steinkohle, dadurch gekennzeichnet, daß das von Schwefelwasserstoff befreite, aber noch Benzol- oder Benzinkohlenwasserstoffe enthaltende Gas zwecks Entfernung dieser Stoffe und eines Teiles der organischen Schwefelverbindungen durch Aktivkohle geleitet und hierauf ein Teil des Kohlenoxyds und der größte Teil der noch im Gas verbliebenen organischen Schwefelverbindungen mittels Wasserdampf in Kohlensäure und Wasserstoff bzw. in Schwefelwasserstoff umgesetzt und der Schwefelwasserstoff in bekannter Weise entfernt und schließlich der restliche organisch gebundene Schwefel durch Aktivkohle gebunden wird.