


 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT
 119

№ 678 191

KLASSE 26d GRUPPE 904

I 52200 IVb/26d

 I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)
 Verfahren zur Entfernung von organisch gebundenem Schwefel aus Gasen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. April 1935 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 15. Juni 1939

Es ist bekannt, daß organisch gebundener Schwefel in Gasen vielfach sehr störend wirkt, besonders wenn die Gase katalytischen Prozessen unterworfen werden sollen.

5 Unter den bisher vorgeschlagenen Verfahren zur Entfernung des organisch gebundenen Schwefels ist die katalytische Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff bis jetzt die erfolgreichste Arbeitsweise. Man benutzt hierbei
 10 Katalysatoren, die Schwermetalle, insbesondere Eisen, Blei, Molybdän, Nickel oder Wolfram, oder vorteilhaft Molybdänsulfid oder Wolframsulfid enthalten. Ein Nachteil
 15 dieses Verfahrens ist, daß man verhältnismäßig hohe Temperaturen von 300 bis 600° C anwenden muß.

Weiter wurde vorgeschlagen, die Gase bei etwa 200° C über ein Metall der 5., 6. oder
 20 7. Gruppe des periodischen Systems, das ein Metall einer anderen Gruppe enthält, zu leiten und die gebrauchte metallische Masse durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen bei etwa 450° C zu regenerieren. Auch
 25 dieses Verfahren ist verhältnismäßig umständlich und kostspielig.

Es ist weiter bekannt, daß man organisch gebundenen Schwefel aus Gasen entfernen

kann, indem man diese mit alkoholischen Alkaliläugen behandelt; jedoch kommt diese
 30 Arbeitsweise für technische Zwecke nicht in Frage, da in den Gasen stets Kohlensäure enthalten ist, die ebenfalls von den Alkaliläugen absorbiert wird und somit einen großen
 35 Laugenverbrauch bedingt.

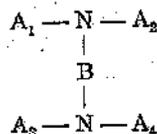
Es wurde nun gefunden, daß man organisch gebundenen Schwefel, insbesondere Schwefelkohlenstoff und vor allem Kohlenstoffoxyd, aus Gasen entfernen kann, wenn man das
 40 zu reinigende Gas bei so hohen Temperaturen mit starken organischen Basen oder basisch reagierenden Salzen starker anorganischer oder organischer Basen in Berührung bringt,
 45 daß der organisch gebundene Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, der zusammen mit dem Gas aus dem Reinigungsmittel abgeführt wird.

Die basischen Stoffe, die für das vorliegende Verfahren verwendet werden können, lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die
 50 1. Gruppe enthält die organischen Basen. Unter diesen sind sämtliche stark basischen Amine brauchbar, insbesondere solche, die Hydroxygruppen enthalten. Es seien beispielsweise
 55 Tetramethylammoniumhydroxyd, Mono-, Di- und Triäthanolamin, Butyldiäthanolamin und

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

Dr. Hans Bühr und Dr. Wilhelm Wenzel in Leuna, Kr. Merseburg.

Dimethyläthanolamin genannt. Auch noch stärker basische Amine, die mehr als 20% Stickstoff und mehr als ein Stickstoffatom enthalten, wie zum Beispiel Diaminoisopropanol, können verwendet werden. Besondere Vorteile bietet die Verwendung von solchen Basen, die mindestens 2 Atome Stickstoff im Molekül enthalten und der allgemeinen Formel



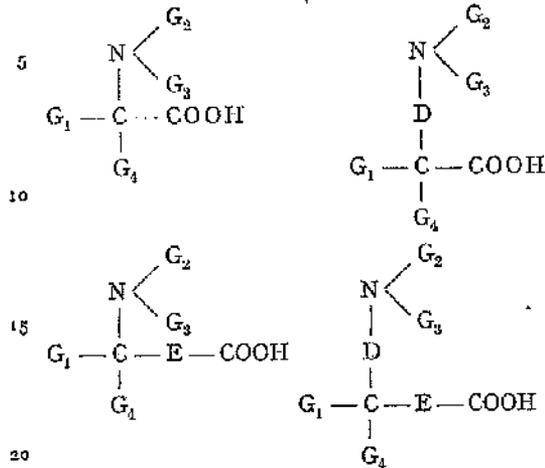
entsprechen, wobei B ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der auch eine einfache oder substituierte Aminogruppe enthalten kann, und wobei mindestens eine der Gruppen A eine Alkyl- oder Arylgruppe, die eine Oxygruppe, eine einfache oder substituierte Aminogruppe enthalten kann, oder eine einfache oder substituierte Aminogruppe ist oder wobei zwei an verschiedenen Stickstoffatomen befindliche Gruppen A eine Alkylgruppe darstellen, während jede der übrigen Gruppen A Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt. Basen dieser Art leiten sich vorteilhaft von leicht zugänglichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen oder Propylen, ab. In erster Linie kommen die Substitutionsprodukte des Äthyldiamins, Diäthylentriamins, Triäthylentetramins und des Tetraäthylenpentamins, ferner die entsprechenden Derivate des Triaminopropylens und des Tri- und Tetraminobutylens in Frage. Als geeignete Stoffe dieser Art seien beispielsweise Dioxäthyläthyldiamin, Monooxymethyläthylentriamin, Monomethylmonooxäthyltriäthylentetramin, Monooxäthyläthyldiamin und Methyloxäthyläthyldiamin genannt. Stoffe dieser Art besitzen bei verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht eine hohe Basizität und sind daher besonders gut brauchbar. Man ist aber nicht auf die Verwendung solcher verhältnismäßig komplizierter Basen angewiesen, sondern kann beispielsweise auch Äthyldiamin selbst verwenden, muß dann allerdings im allgemeinen mit Rücksicht auf seinen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt unter erhöhtem Druck arbeiten.

Eine weitere Gruppe der basischen Stoffe bilden die alkalisch reagierenden Salze anorganischer Basen mit anorganischen Säuren. Unter diesen eignen sich besonders Kaliumphosphat, Kaliummetaborat und Natriumtetraborat. Diese Stoffe wird man im allgemeinen in Form von Lösungen benutzen, die Wasser als Lösungsmittel oder Lösungsvermittler enthalten; indessen lösen sich die ge-

nannten Stoffe, wenn auch nicht besonders leicht, auch in manchen organischen Lösungsmitteln, insbesondere solchen mit Hydroxylgruppen, so daß man dann auch Lösungen ohne Wasserzusatz verwenden kann.

Eine zwischen den vorstehend genannten Stoffgruppen stehende Gruppe der basischen Stoffe bilden die Salze starker Basen mit verhältnismäßig schwachen Säuren, wobei entweder die Basen oder die Säuren oder beide organische Stoffe sind. An dieser Stelle seien insbesondere die Alkali- oder Erdalkalisalze von schwachen organischen Säuren, wie einfache oder substituierte Aminosäuren, genannt. Beispielsweise kann man vorteilhaft Alaninatrium oder -kalium, Glykokollnatrium oder -kalium, Methylalaninkalium, Dimethylalaninnatrium, Dioxäthylglykokollkalium und ähnliche Stoffe anwenden. Salze von Aminosäuren, die sich von Aminen ableiten, die 2 oder mehr Stickstoffatome enthalten, bieten häufig besondere Vorteile. Solche Aminosäuren können beispielsweise aus Äthyldiamin oder seinen Polymeren, insbesondere Diäthylentriamin, Triäthylentetramin oder Tetraäthylenpentamin, aufgebaut werden. Die Säuren können von diesen Aminoverbindungen in beliebiger Weise abgeleitet sein. Beispielsweise kommen Carbonsäuren in Frage, die sich von den einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, wie Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, oder von zwei- oder mehrbasischen Säuren, z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure oder deren Homologen, oder Tricarballysäure oder von Mono- oder Polyoxysäuren, wie Milchsäure, β -Oxybuttersäure, Weinsäure oder Citronensäure, oder von Ketsäuren, wie Brenztraubensäure, oder von ungesättigten Säuren, wie Maleinsäure, ableiten. Auch können Aminosäuren, die schon eine einfache oder substituierte Aminogruppe enthalten, als Grundsubstanzen für die zu verwendenden Säuren dienen. Auch von aromatischen Verbindungen können die Säuren abgeleitet sein. In diesem Falle können sie beispielsweise im Ring oder in einer Seitenkette eine COOH-Gruppe oder auch eine Sulfo- oder andere anorganische Säuregruppe enthalten. Ebenso können die beanspruchten Substanzen von aromatischen Aminen abgeleitet sein, wobei die Aminogruppe sowohl im Ring als auch in einer Seitenkette sitzen kann. Auch von Oxysäuren, wie Salicylsäure, oder Halogensäuren, wie Chlorbenzoesäure, können die benutzten Säuren abgeleitet werden. Weiterhin können alle diese Stoffe mehrere Kerne besitzen, wie Naphthalin oder Anthracen. Ganz allgemein können sich also die Säuren sowohl von acyclischen als auch von iso- oder heterocyclischen Verbindungen mit einem oder mehreren Ringen ableiten. Besonders geeignet

sind solche Säuren, die einer der folgenden Formeln entsprechen:



wobei G₁ und G₃ Wasserstoff oder eine Koh-

lenwasserstoffgruppe, die auch eine Oxy- oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder eine Carboxylgruppe oder mehrere dieser Gruppen enthalten kann, G₂ eine Kohlenwasserstoffgruppe, die auch eine Oxy- oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder eine Carboxylgruppe oder mehrere dieser Gruppen enthalten kann, G₄ Wasserstoff oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, die auch eine Oxy- oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder eine Carboxylgruppe oder mehrere dieser Gruppen enthalten kann, D und E eine Kohlenwasserstoffgruppe, die auch eine Oxy- oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder eine Carboxylgruppe oder mehrere dieser Gruppen enthalten kann, darstellen und wobei zwischen den Gruppen G₁, G₂, G₃, G₄, E und D in beliebiger Weise Ringschlüsse eintreten können.

Als Salze solcher Säuren seien beispielsweise genannt:

1. γ -oxäthylamino- α -diäthyltriaminobuttersaures Kalium 85

$$\begin{array}{c}
 \text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOK} \\
 | \\
 \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2
 \end{array}$$
2. α -propylendiamino- ϵ -aminocaprinsaures Natrium 90

$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COONa} \\
 | \\
 \text{NH} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2
 \end{array}$$
3. Kaliumnatriumsalz der $\alpha \cdot \alpha'$ -(Triäthyltetramino)-dipropionsäure 95

$$\begin{array}{c}
 \text{NaOOC} \qquad \qquad \qquad \text{COOK} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3
 \end{array}$$
4. Kaliumnatriummonoäthanolaminsalz der Triäthyltetramino- α -propionsäurediessigsäure 105

$$\begin{array}{c}
 \text{NaOOC} \\
 | \\
 \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOK} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{COOH} \dots \text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{OH}
 \end{array}$$
5. Kaliumnatriumsalz der Methylendiaminodiessigsäure 110

$$\text{NaOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOK}$$
6. α -diäthyltriaminopropionsaures Natrium 115

$$\begin{array}{c}
 \text{COONa} \\
 | \\
 \text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$
7. diäthyltriaminoessigsäures Kalium 120

$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOK}$$

- 4
8. triäthylentetraminobernsteinsaures Natrium

$$\begin{array}{c} \text{NaOOC} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NaOOC} - \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{array}$$
 65
- 5
9. methyldiaminoessigsäures Kalium

$$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOK}$$
 70
- 10
10. äthylendiaminoessigsäures Barium

$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{Ba} - \text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2$$
- 15
11. Natriumcalciumsalz der Tetraäthylenpentaminocitronensäure

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH} - \text{COO} \\ | \\ \text{C} \begin{cases} \text{COO} \\ \text{OH} \end{cases} \text{Ca} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COONa} \end{array}$$
 75
80
- 20
12. Natriumkaliumsalz der Äthylendiaminoäpfelsäure

$$\begin{array}{c} \text{KOO} - \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{NaOOC} - \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{array}$$
 85
- 25
13. triäthylentetraminodiessigsäures Natrium

$$\text{NaOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COONa}$$
 90
- 30
14. diäthylentriaminotriessigsäures Natrium

$$\begin{array}{c} \text{NaOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COONa} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COONa} \end{array}$$
 95
- 35
15. äthyläthylendiaminodiessigsäures Natrium

$$\begin{array}{c} \text{NaOOC} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COONa} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 100
- 40
16. triäthylentetraminoessigsäures Natrium

$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COONa}$$
- 45
17. Mononatriumsalz des N-(β-hydracrylsäure)-N'-(äthyl)-N'-(aminoessigsäure)-hydrazins

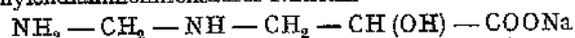
$$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COONa} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
 110
- 50
18. diäthylentriaminoölsäures Kalium

$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOK}$$
 115
- 55
19. p-diäthylentriaminobenzoessäures Kalium

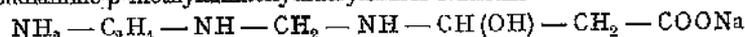
$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOK}$$
 120
- 60
20. (äthylendiamino)-oxyessigsäures Kalium

$$\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{COOK}$$

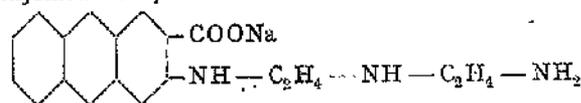
21. β -methylendiaminomilchsaures Natrium



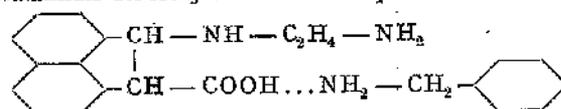
22. Äthylendiamino- β -methylaminohydracrylsäures Natrium



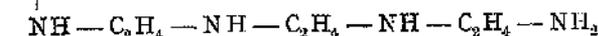
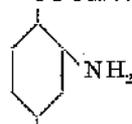
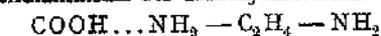
23. 3-(diäthylentriamino)-anthracen-2-carbonsaures Natrium



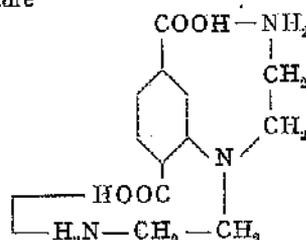
24. Benzylaminsalz der Äthylendiaminoacenaphthencarbonsäure



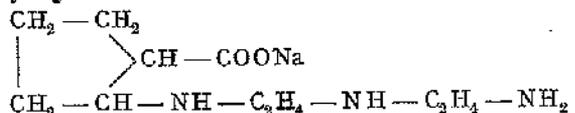
25. Äthylendiaminsalz der Triäthylentetraminoanthranilsäure



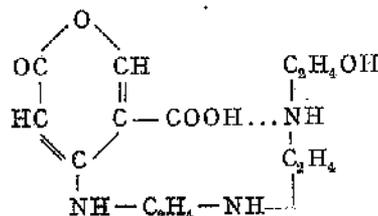
26. Diäthylentriaminoterephthalsäure



27. diäthylentriaminocyclopentancarbonsaures Natrium



28. Verbindung, entstanden durch Ringschluß unter Wasserabspaltung aus dem Diäthanolamin-salz der Äthylendiaminocumalinsäure



Weiterhin seien in dieser Gruppe als Salze schwacher Säuren mit starken organischen Basen beispielsweise Monoäthanolaminborat, Äthylendiaminphosphat, Äthylendiaminmeta-borat, das Alaninsalz des Triäthylentetramins und das Phenolsalz des Tetramethylammoniumhydroxyds genannt.

In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, solche basischen Stoffe zu verwenden, die keinen Stickstoff enthalten oder in denen an etwa vorhandenen Stickstoffatomen keine Wasserstoffatome mehr vorhanden sind, da Stoffe dieser Art unter Umständen eine noch größere Lebensdauer besitzen können. Es

kommen in solchen Fällen also beispielsweise Stoffe, wie Kaliummetaborat, Pottasche oder Triäthanolamin, Butyldiäthanolamin und Dimethyldioxäthyläthylendiamin oder Dimethylalaninnatrium, Dioxäthylglykokolkalium oder Methyloxäthylalaninkalium, in Frage.

An Stelle einer einzigen basischen Substanz kann man auch beliebige Gemische mehrerer solcher Stoffe benutzen, wobei die einzelnen Komponenten auch verschiedenen der vorstehend genannten Gruppen angehören können.

Diese basischen Stoffe können entweder als solche, soweit sie unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, oder auch in Form von Lösungen zur Anwendung gelangen. Beispielsweise kann man reines Triäthanolamin als Reinigungsmittel benutzen. Soweit Lösungen der basischen Stoffe zur Anwendung gelangen, können Wasser oder beliebige nicht hydratisierende Lösungsmittel oder beliebige Gemische mehrerer Lösungsmittel verwendet werden. Als nicht hydratisierende Lösungsmittel eignen sich insbesondere solche, die sich durch einen hohen Siedepunkt und ein gutes Lösungsvermögen für den anzuwendenden basischen Stoff auszeichnen. Als solche seien beispielsweise höher siedende Kohlenwasserstoffe, die der aromatischen oder der cycloaliphatischen oder der aliphatischen Reihe angehören können, oder deren Gemische, wie z. B. die üblichen Waschöle, Steinkohlenteeröle, Braunkohlenteeröle, ferner die Öle, wie sie bei Schwel-, Crack- und Druckhydrierungsverfahren anfallen, endlich auch Erdölfraktionen und Tetrahydronaphthalin genannt. Wenn man auch verhältnismäßig niedrigsiedende Fraktionen solcher Kohlenwasserstoffgemische anwenden kann, so ist es im allgemeinen doch vorteilhaft, keine Stoffe zu verwenden, deren Siedepunkt unter 100° liegt. Auch sauerstoffhaltige Lösungsmittel, insbesondere Äther, Ketone und Alkohole, können benutzt werden. In erster Linie seien hier beispielsweise technischer Amylalkohol, ferner die als Isobutylöl bekannten, hauptsächlich Isobutylalkohol enthaltenden Gemische genannt, die bei der katalytischen Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs anfallen. Auch mehrwertige Alkohole, wie Glykol oder Glycerin, oder die zahlreichen in der Technik als Lösungsmittel für die verschiedensten Zwecke gebräuchlichen Stoffe können Anwendung finden. Durch Vermischen mehrerer Lösungsmittel miteinander kann man beispielsweise den Siedepunkt erhöhen oder das Lösungsvermögen für die basischen Stoffe steigern oder das Benetzungsvermögen der Lösung gegenüber den Gasen verbessern. Erforderlichenfalls kann man zu den gleichen Zwecken den Lösungen auch noch andere feste oder halbfeste Stoffe zusetzen, wie z. B. Paraffin

oder anorganische Salze oder Mittel, die die Oberflächenspannung herabsetzen, wie z. B. alkylierte aromatische Sulfosäuren. Solche Zusätze brauchen dabei nicht unbedingt wahre Lösungen zu geben, sondern können auch als Emulsionen oder Suspensionen zur Anwendung gelangen. Beispielsweise sei hier eine Suspension von Calciumchlorid in Amylalkohol genannt. Man kann auch mehrere Lösungsmittel, die sich nicht miteinander mischen, gemeinsam anwenden, wobei dann die basischen Stoffe nur in einem dieser Lösungsmittel gelöst sind, während die andere Flüssigkeit die Benutzung des Gases mit der Flüssigkeit begünstigt. Als solches Gemisch sei beispielsweise eine Lösung von Alaninnatrium, in Wasser gemischt, mit Amylalkohol genannt.

Die Konzentration der basischen Stoffe kann in beliebigen Grenzen schwanken. So können organische Basen, wie bereits erwähnt, in unverdünntem Zustand zur Anwendung gelangen, sofern sie unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, wie z. B. Triäthanolamin. Es hängt von den jeweils anzuwendenden basischen Stoffen und ihren Eigenschaften ab, welche Konzentrationen besonders günstig sind. Bei Lösungen fester Stoffe wird man in den meisten Fällen nicht über die Konzentration der Sättigung bei Zimmertemperatur hinausgehen, doch kann man unter Umständen auch mit Lösungen arbeiten, die erst bei der Arbeitstemperatur gesättigt sind oder bei dieser sogar noch feste basische Stoffe in ungelöster Form enthalten. Im allgemeinen liegt die günstigste Konzentration der basischen Stoffe zwischen 20 und 60 %.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, wenn die Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels in Gegenwart von Wasser erfolgt. Es genügen hierfür indessen schon geringe Mengen, so daß auch, wenn man keine wässrigen Lösungen anwendet, entweder die geringen Wassermengen, die fast immer in den Lösungen oder in den zu reinigenden Gasen vorhanden sind, ausreichen. Erforderlichenfalls kann man indessen die Gase vorher befeuchten oder den Reinigungsmitteln Wasser in flüssiger Form oder als Dampf zuführen.

Das vorliegende Verfahren ist auf beliebige Gase, die organisch gebundenen Schwefel enthalten, anwendbar. Hauptsächlich kommen Wassergas, Kokereigas, Generatorgas und Leuchtgas, daneben aber auch manche Abgase, wie z. B. Schwelgase oder Crackgase, in Frage. Für die Wahl der Reaktionstemperatur gilt, daß die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen um so besser verläuft, je höher die Temperatur liegt. Aus wirtschaftlichen Gründen wird

man im allgemeinen aber nur so hohe Temperaturen anwenden, daß die Umwandlung noch in dem gewünschten Umfange und mit befriedigender Geschwindigkeit verläuft. Es kommen daher im allgemeinen Temperaturen zwischen etwa 90° und 150 oder 200° in Frage. Je stärker basisch die angewendeten Stoffe sind, um so niedriger kann im allgemeinen die Reaktionstemperatur liegen.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden basischen Stoffe besitzen an sich die Eigenschaft, daß sie schwache gasförmige Säuren, wie z. B. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, zu binden vermögen und beim Erhitzen wieder abgeben. Das vorliegende Verfahren hat aber mit einer solchen Bindung von Schwefelwasserstoff u. dgl. nichts zu tun, denn bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen vermögen die basischen Stoffe nur geringe Mengen von schwachen gasförmigen Säuren zu binden. Wenn daher ein Gas behandelt wird, das neben organisch gebundenem Schwefel auch eine schwache gasförmige Säure, wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, enthält, so kann zwar zunächst in einem gewissen Maße eine Bindung dieser schwachen gasförmigen Säure durch das Reinigungsmittel eintreten. Nach einiger Zeit stellt sich aber ein Gleichgewichtszustand ein, wobei dann der Gehalt der Gase an Schwefelwasserstoff u. dgl. nicht vermindert wird, sondern durch den bei der Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels gebildeten Schwefelwasserstoff sogar noch erhöht wird. Trotz dieses Gehaltes an schwachen gasförmigen Säuren wirkt das Reinigungsmittel in der beschriebenen Art weiter.

Wenn ein Gehalt der Gase an Schwefelwasserstoff oder anderen schwachen gasförmigen Säuren nicht stört, so ist es nicht erforderlich, den bei der Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels gebildeten Schwefelwasserstoff aus den Gasen zu entfernen. Will man andererseits ein Gas erhalten, das auch keinen Schwefelwasserstoff mehr enthält, so kann der gebildete Schwefelwasserstoff in beliebiger Weise entfernt werden. Beispielsweise kann man die von dem organisch gebundenen Schwefel befreiten Gase über Raseneisenerz oder ähnliche Reinigungsmassen leiten oder auch mit einem der nassen Gasreinigungsverfahren behandeln. Wenn das rohe Gas neben organisch gebundenem Schwefel auch Schwefelwasserstoff enthält, so kann dieser entweder vor der Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels oder auch erst nachher zusammen mit dem bei dieser Umwandlung gebildeten Schwefelwasserstoff entfernt werden. Wenn ein Gehalt des Gases an Kohlensäure nicht stört, so wird man für die Entfernung des Schwefelwasserstoffs nach

und gegebenenfalls vor der Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen vorteilhaft eine Arbeitsweise anwenden, bei der eine wesentliche Änderung des Kohlensäuregehalts des Gases nicht eintritt. Andererseits bietet die Entfernung von dem gebildeten Schwefelwasserstoff nach der Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels auch die Möglichkeit, gleichzeitig den Gehalt der Gase an Kohlensäure zu verringern.

Die Apparatur, in der die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen durchgeführt wird, kann beliebig gestaltet sein. Allgemein gilt, daß man für eine möglichst innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit Sorge tragen muß. Dies kann man entweder durch feinste Verteilung des flüssigen Reinigungsmittels im Gas durch Versprühen in feinste Tröpfchen, beispielsweise durch Anwendung von Düsen, oder auch durch feinste Verteilung des Gases in dem flüssigen Reinigungsmittel erzielen. Die letzte Art der Verteilung erreicht man z. B. durch das Einleiten des Gases durch poröse Platten oder durch die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit mit Hilfe eines schnell laufenden Rührwerkes. Auch zwischen den genannten beiden Extremen liegende Möglichkeiten sind ohne weiteres für das vorliegende Verfahren anwendbar. Es sei beispielsweise die Anwendung von mechanisch bewegten Wäschern, wie Desintegratoren, Feldwäschern oder Ströderwäschern, und die Benutzung feststehender Waschtürme erwähnt. Man kann das vorliegende Verfahren so ausführen, daß man durch eine ständig in dem Waschapparat bleibende Flüssigkeitsmenge, die auf der gewünschten Temperatur gehalten wird, das Gas hindurchleitet. Dabei kann man erforderlichenfalls auch das Gas auf die Arbeitstemperatur vorwärmen. Andererseits kann man auch das Reinigungsmittel außerhalb des Reaktionsgefäßes auf die Arbeitstemperatur erwärmen und im Kreislauf durch den Reinigungsapparat, z. B. einen Waschturm, führen.

Die Reaktionstemperatur kann in beliebiger Weise aufrechterhalten werden. Beispielsweise kann man direkte Beheizung mit Verbrennungsgasen oder Erhitzung durch Dampfschlangen o. dgl. anwenden. Auch Abgase, deren Wärmeinhalt sonst nicht gut ausgenutzt werden kann, sind für das vorliegende Verfahren häufig noch sehr brauchbare Heizmittel, da ja nur verhältnismäßig niedrige Temperaturen erforderlich sind. Wegen ihrer guten Regulierbarkeit kann man auch elektrische Heizung anwenden. Will man gegen das Übersteigen einer bestimmten Temperatur Vorsorge treffen, so kann man beispielsweise ein Lösungsmittel für den basischen Stoff verwenden, dessen Siedepunkt bei der oberen

Grenze der gewünschten Temperatur liegt und das im Sieden gehalten und dadurch teilweise verdampft wird, wobei die Dämpfe in geeigneter Weise kondensiert und in die Lösung zurückgeführt werden.

Das Verfahren kann unter beliebigen Drücken ausgeführt werden. Die Anwendung von vermindertem Druck bietet indessen nur in seltenen Fällen Vorteile. Im allgemeinen wird das Arbeiten bei dem jeweils vorliegenden Gasdruck am wirtschaftlichsten sein. Indessen kann auch die Erhöhung des Druckes Vorteile bieten, da ja bei höheren Drücken als Atmosphärendruck die Temperatur des flüssigen Reinigungsmittels höher sein kann, ohne daß eine Verdampfung eintritt. Da bei dem Komprimieren von Gasen eine beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt, besteht die Möglichkeit, diese Wärme bei dem vorliegenden Verfahren auszunutzen, um die Flüssigkeit auf die nötige Reaktionstemperatur zu bringen und dabei zu erhalten. Als Beispiel für die Entschwefelung eines unter Druck stehenden Gases sei die Reinigung eines für die Ammoniaksynthese dienenden Gemisches aus Wassergas und Stickstoff genannt, das durch die Umsetzung von Koks mit Wasserdampf und nachträgliche Vermischung des Wassergases mit Stickstoff gewonnen wird.

Es ist bekannt, daß man Wassergas zur Entfernung des Schwefels in heißem Zustande durch heiße oder glühende Oxyde, Hydroxyde, Carbonate oder Silicate der Alkalien, alkalische Erden und Erden oder die Oxyde und Hydroxyde von Eisen und Zink leiten kann. Hierbei werden die organischen Schwefelverbindungen zersetzt und ebenso wie der anorganisch gebundene Schwefel durch die genannten Reinigungsmassen gebunden, die dann erneuert werden müssen. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei dem vorliegenden Verfahren um eine Behandlung der zu reinigenden Gase mit starken organischen Basen oder mit basisch reagierenden Salzen starker anorganischer oder organischer Basen, wobei der organisch gebundene Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt, dieser aber nicht gebunden wird. Es ist weiter bekannt, Gase zur Entfernung organischer Schwefelverbindungen mit alkoholischer Anilinlösung zu behandeln, und zwar bei tiefen Temperaturen. Auch hierbei erfolgt nicht wie bei dem vorliegenden Verfahren eine Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff, der dann zusammen mit dem Gas entweicht, vielmehr werden die organischen Schwefelverbindungen mindestens teilweise in der Waschflüssigkeit zurückgehalten, so daß diese im Gegensatz zu dem vorliegenden Verfahren mehr oder weniger rasch unbrauchbar wird.

Ganz ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei einem anderen bekannten Verfahren, bei dem organische Schwefelverbindungen mit Hilfe von Piperidin aus Gasen entfernt werden. Auch hierbei wird bei niedriger Temperatur gearbeitet, und es bilden sich dann aus dem Piperidin und den organischen Schwefelverbindungen kristallinische Verbindungen, die aus dem Gas oder aus der Waschflüssigkeit abgeschieden werden müssen. Auch bei diesem Verfahren tritt also nicht lediglich eine Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff ein, und das Reinigungsmittel muß nach mehr oder minder kurzer Zeit erneuert werden.

Endlich ist es aus der französischen Patentschrift 685 992 bekannt, Gase verschiedener Art zwecks Entfernung von Schwefelverbindungen mit starken organischen Basen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur zu behandeln. Die aufgenommenen Bestandteile werden dann durch Erhitzen wieder ausgetrieben.

Aus keinem dieser bekannten Vorschläge war zu entnehmen, daß es durch die Behandlung der Gase mit starken organischen Basen oder basisch reagierenden Salzen starker anorganischer oder organischer Basen bei hohen Temperaturen möglich ist, den organisch gebundenen Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen, der zusammen mit dem Gas aus dem Reinigungsmittel entweicht und wobei ein Verbrauch des Reinigungsmittels praktisch nicht eintritt.

Beispiel 1

Wassergas, das mit Hilfe von sogenannter Luxmasse von Schwefelwasserstoff gereinigt ist, das aber im cbm noch 148 mg organisch gebundenen Schwefel enthält, wird mit Hilfe einer porösen Platte durch eine 20%ige wässrige Lösung von Triäthanolamin geleitet, wobei die Flüssigkeit in einem Ölbad auf 95° erhitzt wird. Je nach der Flüssigkeitshöhe wird eine mehr oder minder große Menge des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff umgewandelt. Verwendet man an Stelle von Wasser Isoamylalkohol als Lösungsmittel, so ist bei gleicher Flüssigkeitshöhe die Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff selbst bei größerer Gasgeschwindigkeit wesentlich besser.

In ähnlicher Weise kann man bei 105° eine Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels mittels einer 10%igen Lösung von Pottasche in Isoamylalkohol oder einer wässrigen Lösung von Alaninatrium von der Dichte 1,18 oder einer wässrigen Lösung von Methylalaninkalium von der Dichte 1,18 bis 1,25 erzielen.

Beispiel 2

Ein Waschturm, der gegen Wärmeabstrahlung gut isoliert und an verschiedenen Stellen durch indirekten Dampf beheizt wird, wird mit einer heißen wässrigen 37,8%igen Lösung von triäthylentetraminmonoessigsäurem Natrium bericselt. Die Temperatur im Waschturm und in der Lösung wird auf etwa 105°C gehalten. Schickt man durch diesen Waschturm ein Wassergas, aus dem der Schwefelwasserstoff entfernt ist, das aber noch 149 mg/cbm an organisch gebundenem Schwefel enthält, mit einer Geschwindigkeit von 100 Volumina Waschraum pro Stunde, so wird der organisch gebundene Schwefel praktisch restlos in H₂S übergeführt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Reinigung von Gasen durch Behandlung mit Flüssigkeiten, die

aus starken organischen Basen oder aus basisch reagierenden Salzen starker anorganischer oder organischer Basen bestehen oder diese als wirksame Bestandteile enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase zur Entfernung von organisch gebundenem Schwefel bei Temperaturen von etwa 90° oder darüber mit den genannten Stoffen in Berührung gebracht werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als starke organische Basen Amine, die eine oder mehrere Oxäthylgruppen enthalten, oder aber Amine mit mehreren Stickstoffatomen verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basisch reagierende Salze solche von einfachen oder substituierten Aminosäuren mit Alkalien oder mit starken organischen Basen benutzt werden.