

DEUTSCHES REICH

Bibliothek
Bur. Int. Eigentum
1. Januar 1941



AUSGEGEBEN AM
23. JANUAR 1941

808

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 701758

KLASSE 26d GRUPPE 13¹⁰

I 53894 IVb/26d

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Entfernung von organisch gebundenem Schwefel aus Wassergas

Patentiert im Deutschen Reiche vom 17. Dezember 1935 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 19. Dezember 1940

Die Entfernung organisch gebundenen Schwefels aus Gasen bei der sog. Feinreinigung der Gase ist bekanntlich erheblich schwieriger durchzuführen als die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs. Es sind für diesen Zweck verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, so insbesondere die Behandlung des Gases mit Ölen, um die organischen Schwefelverbindungen herauszuwaschen, oder die Adsorption der organischen Schwefelverbindungen an aktiver Kohle oder die Überführung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff durch Einwirkung metallischer Katalysatoren, wie Eisen oder Nickel, bei hohen Temperaturen. Von diesen Verfahren ergibt nur die letztgenannte Behandlung mit einem Nickelkatalysator bei etwa 450° eine einigermaßen befriedigende Reinheit; nachteilig ist indessen, daß das Verfahren auf hohe Temperaturen angewiesen ist.

Nach einem älteren bekannten Vorschlag soll Kohlenoxysulfid dadurch aus Gasen, z. B. Wasserstoff, entfernt werden, daß man das Gas mit einer alkalisch gemachten aktiven Kohle, und zwar einer durch Glühen von Holz mit geeigneten Metallchloriden erzeugten Kohle, behandelt, wobei vorzugsweise in

Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet werden soll. Dieses Verfahren hat indessen keinen Eingang in die Technik gefunden.

Es wurde nun gefunden, daß aktive Kohle, die nach dem Verfahren des Patents 463 772 hergestellt und mit oxydierenden Mitteln imprägniert ist, befähigt ist, nicht nur Kohlenoxysulfid, sondern auch andere als Verunreinigungen auftretende, zum Teil sehr beständige organische Schwefelverbindungen, wie Thiophen, praktisch vollständig zu beseitigen. Die Herstellung der aktiven Kohle nach dem genannten Patent erfolgt in der Weise, daß man das auf einer Schicht feuerfesten Materials lagernde stückige oder fein gekörnte, zu aktivierende Material mit Hilfe der heißen aktivierenden Gase ständig durchrührt. Schlägt man auf derartige Kohle beispielsweise Natriumnitrit nieder, so erhält man eine Masse, welche befähigt ist, aus Wassergas die organischen Schwefelverbindungen praktisch vollständig zu entfernen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die Behandlung des Gases bei erhöhten Temperaturen durchzuführen; vielmehr erfolgt in den meisten Fällen bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine hinreichend vollständige Entschwefelung.

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

Dr. Fritz Giller in Mannheim und Dr. Fritz Winkler in Ludwigshafen, Rhein.

An Stelle des Natriumnitrits kann man auch andere Nitrite verwenden. Von anderen für die Imprägnierung der aktiven Kohle geeigneten oxydierenden Mitteln sind beispielsweise Chromate, wie Kaliumbichromat, ferner Manganate, Persulfate und Perborate zu nennen.

Es ist zwar bereits bekannt, zwecks Beseitigung übelriechender, schwefelhaltiger Stoffe ans den Abgasen der Viscosekunstseidefabriken in den Strom der Gase zerkleinertes Holz, Sägemehl oder andere Abfälle pflanzlicher, holzartiger Natur einzuschalten, wobei man sich gleichzeitig der Mitwirkung oxydierender Stoffe bedienen kann, die entweder dem Gas oder den Abfällen zugesetzt werden. Dieses Verfahren versagt, wenn man es zur Entfernung organisch gebundenen Schwefels aus Wassergas benutzen will. Weder mit Sägespänen noch auch mit Holzkohle noch gar mit Kieselgel gelingt es, den organisch gebundenen Schwefel in nennenswertem, geschweige denn weitgehendem Maß zu entfernen, gleichgültig ob man die genannten Stoffe mit dem Oxydationsmittel imprägniert oder dieses dem zu reinigenden Gas zusetzt.

Beispiel 1

In einem senkrecht angeordneten Rohr mit einem Querschnitt von $3,6 \text{ cm}^2$ wird auf eine Länge des Rohres von etwa 1 m eine gemäß Patent 463 772 hergestellte, mit 10%iger Kaliumbichromatlösung getränkte und dann bis auf einen Wassergehalt von 20% getrocknete aktive Kohle angeordnet. Durch das Rohr wurde bei gewöhnlicher Temperatur Wassergas, welches je Kubikmeter 135 mg organisch gebundenen Schwefel enthielt, mit einer Geschwindigkeit von 60 l in der Stunde geleitet. Das gereinigte Gas enthielt nur 1,6 mg organisch gebundenen Schwefel je Kubikmeter.

Beispiel 2

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurde nach der gleichen Anordnung eine gemäß Patent 463 772 hergestellte, mit einer 10%igen Natriumnitritlösung getränkte und dann bis auf einen Wassergehalt von 20% getrocknete aktive Kohle verwendet. Durch das Rohr wurde Wassergas, das je Kubikmeter 135 mg organisch gebundenen Schwefel enthielt, mit einer Geschwindigkeit von 60 l in der Stunde geleitet. Nachdem 1000 l Gas hindurchgeströmt waren, zeigte eine Analyse, daß das Gas nur noch 0,34 mg Schwefel je Kubikmeter enthielt.

Beispiel 3

Eine gemäß Patent 463 772 hergestellte aktive Kohle wurde mit einer 16,6%igen Lösung eines Gemisches aus Ammonnitrit und Ammonnitrat 6:1 getränkt und dann auf einen Wassergehalt von 30% getrocknet, indem Wassergas bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgeleitet wurde. Mit dieser Masse wurde das im Beispiel 1 beschriebene Rohr auf eine Länge von 0,33 m versehen. Nachdem 15 cbm Wassergas mit einem Gehalt von 130 bis 140 mg organisch gebundenen Schwefels je Kubikmeter bei einer Geschwindigkeit von 50 l je Stunde hindurchgeleitet waren, enthielt das das Rohr verlassende Gas je Kubikmeter nur 0,6 mg organisch gebundenen Schwefel.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Entfernen von organisch gebundenem Schwefel aus Wassergas, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Gas aktive Kohle einwirken läßt, die nach dem Verfahren des Patents 463 772 hergestellt und mit oxydierenden Mitteln imprägniert ist.