

DEUTSCHES REICH

Bibliothek:
Bur. Ind. Eigent.



AUSGEBEN AM
3. JUNI 1943

27 SEP 1943

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 735 662

KLASSE 26d GRUPPE 804

C 54586 II^b/26d

1029

* Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main-Eschersheim
und Dr. Helmut Rüping in Frankfurt, Main,
sind als Erfinder genannt worden. *

Carbo-Norit-Union-Verwaltungsgesellschaft m. b. H. i. L. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasen

Patentiert im Deutschen Reich vom 24. März 1938 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 15. April 1943

Gasgemische, beispielsweise Gemische aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Stickstoff und Wasserstoff, die für katalytische Umsetzungen, beispielsweise nach der Fischer-Tropsch-Synthese, Methanolsynthese und anderen katalytischen Verfahren, bestimmt sind, bedürfen meist einer vorherigen sorgfältigen Reinigung von solchen Stoffen, die die Katalysatoren zu schädigen vermögen bzw. unwirksam machen können. Solche Stoffe sind in erster Linie anorganische und organische Schwefelverbindungen, sodann instabile Verbindungen, die unter der Einwirkung des Kontaktes zu Polymerisaten und Harzen umgesetzt werden. Ferner kommen wahrscheinlich noch weitere Stoffe in Frage, die die Kontaktmassen ebenfalls zu schädigen vermögen, die jedoch analytisch noch nicht erfaßt werden konnten. Für die Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffverbindungen sind z. B.

Synthesegase erwünscht, die höchstens noch 0,2 g Schwefel in 100 cbm Gas enthalten. Eine noch größere Schwefelfreiheit ist vorteilhaft, wenn Methan oder methanhaltige Gase mit Wasserdampf oder Kohlendioxyd oder Gemischen dieser Stoffe an Nickelkatalysatoren in Kohlenoxyd und Wasserstoff umgewandelt werden sollen. Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, wie Wassergas, Generatorgas, Kokereigas, ist schon in der Weise durchgeführt worden, daß das von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Benzol o. dgl., und von Schwefelwasserstoff befreite Gas zunächst zwecks katalytischer Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff bei Temperaturen von etwa 100° behandelt wurde. Darauf wurde das Gas nach Kühlung in bekannter Weise von dem Schwefelwasserstoff befreit. Indessen

lieferte dieses bekannte Verfahren bei Benutzung von Katalysatoren, die neben der Zerstörung der organischen Schwefelverbindungen gleichzeitig eine Konvertierung von Methan in Kohlenoxyd in Wasserstoff bewirkten, nur in Anwendung auf Wassergas, ein genügend schwefelfreies Synthesegas. Wurden Stadtgas und Generatorgas behandelt, so blieben die Schwefelgehalte in gereinigtem Gas auch dann noch über der zulässigen Höchstgrenze von 0,2 g in 100 cbm Gas, wenn nach der Entfernung des aus den organischen Schwefelverbindungen entstandenen Schwefelwasserstoffs noch eine Reinigung mit Aktivkohle erfolgte.

Es ist auch schon versucht worden, vor der katalytischen Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen mittels chrom-, molybdän- oder wolframhaltiger Katalysatoren, z. B. Katalysatoren, die aus Mischungen von Molybdänsäure und Chromoxyd oder Molybdänsäure und Nickeloxyd bestanden, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die höhermolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffe z. B. durch Waschen mit alkalischen Flüssigkeiten oder mit Adsorptionsmitteln, wie Aktivkohle, Silicagel o. dgl., herauszunehmen. Indessen entstehen bei der katalytischen Umwandlung der Schwefelverbindungen Harzbildner, die bei der nachfolgenden synthetischen Umwandlung des gereinigten Gases schädlich wirken. Auch gelingt es nicht in allen Fällen, die Schwefelverbindungen genügend weit aus dem Gas zu entfernen.

Diese bekannten Reinigungsverfahren sind außerdem teuer, weil sie eine verhältnismäßig umfangreiche Apparatur erfordern und weil im Verlauf der Verfahren eine hohe Erhitzung und nachfolgende Abkühlung der Gase notwendig wird. Außerdem sind die Gase nach beendeter Reinigung weitgehend abgekühlt, was in den Fällen unerwünscht ist, in denen sie mit höheren Temperaturen in die Syntheseanlage eingeführt werden müssen. Sie haben deshalb in die Praxis nicht Eingang gefunden.

Vielmehr hat man hier Verfahren angewendet, bei denen die organischen Schwefelverbindungen in einem Arbeitsgang in Schwefelwasserstoff umgewandelt und der Schwefelwasserstoff gleichzeitig aus dem Gas herausgenommen wurde. Allerdings ist auch der Vorschlag, hierfür aktive Kohle zu verwenden, gescheitert. Denn die Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen verharzenden und schwefelhaltigen Bestandteilen aus Kohlendestillationsgasen unter Verwendung von Aktivkohle war nur durchführbar, wenn die Aktivkohlebeladung unterbrochen wurde, bevor leichter als Äthan und Äthylen verflüchtigbare Kohlenwasserstoffe durch die

Aktivkohle durchschlugen. Das gelang nur bei Einhaltung sehr kurzer Beladzeiten und entsprechend häufigem Wechsel von Beladung und Regeneration, der das Verfahren technisch und wirtschaftlich unbrauchbar machte.

Wesentlich günstiger gestaltet sich die bekannte Entfernung der organischen Schwefelverbindungen aus Synthesegasen o. dgl. mittels alkalischer Eisenhydroxyd- oder Eisenoxydmassen, die bei Temperaturen unter 300° durchführbar ist. Aber auch dieses Verfahren hat noch Nachteile. So nimmt die Wirksamkeit der Feinreinigungsmasse verhältnismäßig schnell ab. Damit geht eine Verschlechterung der Feinreinigungswirkung einher, die sich auf die Katalysatoren der nachgeschalteten Synthese nachteilig auswirkt. Auch kann man mit diesen Feinreinigungsmassen nur die organischen Schwefelverbindungen und Reste von Schwefelwasserstoff aus den Gasen entfernen, während andere für den Synthesekatalysator schädliche Bestandteile nicht herausgenommen werden. Auch haben derartige Massen bei der Reinigung von Brennstoffdestillationsgasen nur eine unverhältnismäßig kurze Lebensdauer bei noch dazu schlechter Reinigungswirkung. Deshalb hat man auch dieses Verfahren noch dadurch zu verbessern gesucht, daß man das in bekannter Weise vorgereinigte Gas zunächst mit Katalysatoren in Berührung brachte, die die organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff umwandelten. Danach wurde das Gas vorzugsweise nach Abscheidung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs mit alkalisiertem Eisenhydroxyd oder Oxydmassen behandelt. Indessen wurde auch hiermit nichts gewonnen. Denn einerseits wurden die Kosten der Feinreinigung durch die doppelte katalytische Behandlung der Gase in der Wärme ganz erheblich verteuert, andererseits bildeten sich bei der katalytischen Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff, die bei Temperaturen über 300° ausgeführt werden muß, merkliche Mengen von Harzbildnern, die die nachgeschaltete Feinreinigungsmasse schädigten und die mit dem gereinigten Gas in die nachgeschaltete Synthese gelangten, wo sie gleichfalls erheblich störend wirkten.

Durch die Erfindung gelingt es, die Feinreinigung der Gase wesentlich zu verbessern. Nach der Erfindung werden Schwefelverbindungen und gegebenenfalls Harzbildner aus Gasen, die für katalytische Umsetzungen verwendet werden, insbesondere Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, wie Generatorgas, Wassergas, Kokereigas o. dgl., dadurch entfernt, daß aus den in bekannter Weise vorgereinigten und insbesondere von Schwefelwasserstoff befreiten Gasen mit festen Adsorp-

tionsmitteln, wie Aktivkohle, im wesentlichen nur die über 50° siedenden organischen Schwefelverbindungen neben gegebenenfalls vorhandenen Harzbildnern herausgenommen werden und daß darauf die in den Gasen verbleibenden niedriger siedenden Schwefelverbindungen mit stark alkalisierten Reinigungsmassen bei Temperaturen von etwa 200 bis 400° abgeschieden werden. Die Einwirkung der Adsorptionsmittel auf die Gase wird also erfindungsgemäß so geleitet, daß das Adsorptionsmittel, durch das die Gase in ständigem Strom geführt werden, insbesondere das Thiophen und gegebenenfalls andere vorhandene höher, über 50°, siedende organische Schwefelverbindungen sowie die Harzbildner zurückhält und daß die übrigen organischen Schwefelverbindungen zwar ebenfalls zunächst adsorbiert, dann aber wieder abgegeben werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß gerade die schwer von Aktivkohle o. dgl. adsorbierbaren Schwefelverbindungen besonders wirksam durch erhitzte alkalisierte Eisenoxyd- bzw. -hydroxydmassen zerstört werden.

Die Erfindung führt somit zu einer besonders wirksamen Feinreinigung. Außerdem hat sie den Vorteil, daß sie mit einer einfachen Apparatur und einem geringen Wärmeaufwand auskommt. Auch gehen die erfindungsgemäß gereinigten Gase aus dem Verfahren mit Temperaturen hervor, die wesentlich über 100° liegen, so daß ihr Wärmehalt in vielen Fällen mit Vorteil im nachgeschalteten Verfahrensgang ausgenutzt werden kann. Weiter ist wichtig, daß durch das neue Verfahren keine unerwünschten Änderungen der Gaszusammensetzung herbeigeführt werden.

Es kommt noch hinzu, daß durch die Entfernung der Harzbildner in der vorgeschalteten AK-Anlage und durch die hierdurch ermöglichten mildereren Temperaturbedingungen in der Heißfeinreinigungsanlage die sonst leicht eintretende Neubildung von Harzbildnern in der Feinreinigungsmasse unterbleibt, so daß die Lebensdauer und die Reinigungswirkung der Feinreinigungsmasse ganz erheblich heraufgehen. Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung ist es möglich, den Schwefelgehalt sogar auf absolut Null herabzubringen.

Ein weiterer beachtlicher Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, daß auch die Lebensdauer der Kontaktmasse der nachgeschalteten Synthese, z. B. bei der Benzinsynthese, und die Ausbeute bei der Benzinsynthese sich ganz erheblich verbessern.

Werden methanhaltige Gase nach dem Verfahren gemäß der Erfindung gereinigt, so lassen sich ohne Schwierigkeiten Reinigungsgrade erreichen, die die Benutzung von Nickelkatalysatoren für eine Umsetzung des Methans

in Kohlenoxyd und Wasserstoff möglich machen. Diese Art der Methanumwandlung ist bekanntlich besonders vorteilhaft, weil sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur von etwa 700° durchgeführt werden kann. Dies scheiterte aber bisher daran, daß die Nickelkatalysatoren eine besonders sorgfältige Reinigung der Gase erforderten, die aber bei den bekannten Verfahren nur schwierig und mit großen Kosten erreicht werden konnte.

Die mit Thiophen, Harzbildnern u. dgl. beladene Kohle kann in bekannter Weise durch Ausdämpfen oder andere die Desorption fördernde Maßnahmen viele Male regeneriert werden. Die Aktivkohlebehandlung der Gase kann bei normalem Druck erfolgen. In manchen Fällen kann es aber auch von Vorteil sein, die Behandlung unter erhöhtem Druck stattfinden zu lassen. In den Fällen, in denen die Gase bereits unter Druck stehen, wird die Aktivkohlebehandlung zweckmäßig unter dem Druck des Gases durchgeführt.

Beispiel

Ein durch Vergasung von Magerkohle in Generatoren bekannter Bauart erzeugtes Gasgemisch, bestehend aus 28% CO, 56% Wasserstoff und 15% Inerte (N₂, CO₂, CH₄), wurde in bekannter Weise durch Überleiten über Raseneisenerzmassen von Schwefelwasserstoff gereinigt. Hinter der H₂S-Reinigung enthielt das Gas neben Harzbildnern, feststellbar durch Braunfärbung beim Einleiten in eine Mischung von 3 ccm 30% Formalinlösung mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, noch 0,1 g Schwefelwasserstoff und 15 g organischen Schwefels/100 cbm. Dieses Gas wurde bei Raumtemperatur durch eine Aktivkohleanlage geschickt, in welcher die Harzbildner quantitativ und der organische Schwefel so weit entfernt wurden, daß kein Thiophen mehr austrat. Nunmehr wurden die Gase bei einer Temperatur von etwa 200° über gekörnte, stark alkalisierte Eisenoxydmassen, bestehend aus Lautmasse mit 40% Soda, geleitet. Die Temperatur für diese Behandlung richtet sich im einzelnen nach dem Alter der Masse. Beim Austritt aus der Feinreinigungsanlage enthielt das Gas keinerlei neugebildete Harzbildner. Irgendein Gehalt an organischem Schwefel konnte nicht mehr sicher festgestellt werden. Der S-Gehalt lag zweifellos unter 0,1 g/100 cbm. Das heiß feine gereinigte Gas wurde unmittelbar in einem Kontaktofen der Fischer-Tropsch-Benzinsynthese geleitet. Die Feinreinigungsmasse konnte bis zur Erschöpfung 12% Schwefel, also nahezu das Doppelte der normalen Menge, aufnehmen. Die Lebensdauer der Kontaktmasse in dem Kontaktofen der Benzinsynthese, die normalerweise nur 3 Monate be-

trägt, war 6 Monate. Gleichzeitig wurde die Durchschnittsausbeute an Benzin, Öl und Paraffin von 115 g je Normalkubikmeter inertfreies Ausgangsgas auf 122 g gesteigert.

5 PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen und gegebenenfalls Harz-
10 bildnern aus Gasen, die für katalytische Umsetzungen verwendet werden, insbesondere Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, wie Generatorgas, Wassergas, Kokerei-

gas, dadurch gekennzeichnet, daß aus den von Schwefelwasserstoff befreiten Gasen mit festen Adsorptionsmitteln, wie Aktiv-
15 kohle, im wesentlichen nur die über 50° siedenden organischen Schwefelverbindungen neben gegebenenfalls vorhandenen Harzbildnern herausgenommen werden und daß darauf die in den Gasen ver-
20 bleibenden niedriger siedenden Schwefelverbindungen mit stark alkalisierten Reinigungsmassen bei Temperaturen von etwa 200 bis 400° abgeschieden werden.