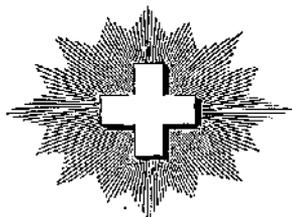


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. August 1927

Nr. 121773

(Gesuch eingereicht: 25. Mai 1926, 18¹/₄ Uhr.)
(Priorität: Deutschland, 29. Juni 1925.)

Klasse 14 d

HAUPTPATENT

Prof. Dr. Franz FISCHER und Dr. ing. Hans TROPSCH,
Mülheim-Ruhr (Deutschland).

Verfahren zur Reinigung von Gasen von kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von Gasen und Dämpfen durch Überführen der kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen solcher Gase und Dämpfe in Schwefelwasserstoff und Absorption des gebildeten Schwefelwasserstoffes. Man hat bereits vorgeschlagen, für diesen Zweck Kontaktsubstanzen, wie insbesondere Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, zu verwenden und die Gase oder Dämpfe unter sehr hohem Druck über diese Metalloxyde und dergleichen zu leiten. Auch hat man schon vorgeschlagen, Metalle der Eisen-Gruppe für den angegebenen Zweck zu verwenden, ist dabei aber in der Praxis nur zu Gasen gekommen, die noch etwa 17 g Schwefel pro 100 m³ enthalten (vergleiche Evans J. Soc. Chem. Ind. 34, 9, 1915). Dieses ungünstige Ergebnis ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die gewöhnlichen Kontaktsubstanzen nicht genügend aktiv sind beziehungsweise ihre Aktivität nicht dauernd bewahren.

Es hat sich nun gezeigt, daß eine sehr vollkommene Reinigung der Gase von kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen durch Über-

führen der kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff mittelst Kontaktmitteln und Absorption des Schwefelwasserstoffes dadurch erhalten werden kann, daß man die Gase über ein fein verteiltes Kontaktmittel leitet, das eine innige Mischung eines Metalls mit einem bei der Reaktionstemperatur festen anorganischen, nicht metallischen Stoff darstellt.

Als nicht metallische Stoffe dieser Art kommen in erster Linie Basen oder Säureanhydride in Betracht, während als Metalle für das Kontaktmittel vorzugsweise solche angewandt werden, welche nur auf die im Gas vorhandenen schwefelhaltigen Verunreinigungen einwirken, das Gas oder Gasgemisch sonst aber nicht chemisch verändern. Derartige Kontaktmittel behalten ihre Wirkung monatelang bei. Dabei kann zweckmäßig bei einer Temperatur von 400—600° C unter Atmosphärendruck gearbeitet werden, und es werden dann alle kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen des Gases in leicht absorbierbaren Schwefelwasserstoff umgewandelt.

Die Beständigkeit der Kontaktmittel ist so groß, daß es bei ihrer Anwendung keineswegs notwendig ist, aus dem technischen Gas zunächst den vorhandenen freien Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise zu entfernen und dann erst mit Hilfe des Kontaktmittels gemäß vorliegender Erfindung die übrigen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff überzuführen; vielmehr kann man das rohe Gas unmittelbar über das Kontaktmittel leiten. Nach Herausnahme des Schwefelwasserstoffes durch Absorption oder dergleichen ist dann das Gas oder Gasgemisch praktisch frei von allen Schwefelverbindungen. Beispielsweise gelang es auf diese Weise, den Schwefelgehalt von Gasen bis unter 0,1 gr in 100 m³ herabzudrücken.

Vorzugsweise verwendet man als Metalle für das Kontaktmittel solche Metalle oder Metallegierungen, deren Schmelzpunkt unterhalb der Reaktionstemperatur liegt, wie insbesondere Blei und Zinn. Bei Anwendung derartiger Metalle oder Metallegierungen wird durch die zugesetzten bei der Reaktionstemperatur festen anorganischen, nicht metallischen Stoffe, wie Basen oder Säureanhydride, mit denen jene Metalle sich in inniger Mischung befinden, das Zusammenballen oder Zusammenfließen der Kontaktmetalle zu Tropfen bei der Reaktionstemperatur verhindert. Daher ist es auch zweckmäßig, als feste Träger für die leicht schmelzbaren Metalle Stoffe von großer Oberfläche zu verwenden beziehungsweise solche hinzuzusetzen, zum Beispiel stark poröse.

Beispielsweise kann man für die Herstellung des Kontaktmittels von Bleichromat ausgehen und dieses durch die reduzierende Wirkung des angewandten Gases in ein Gemisch von Chromoxyd und fein verteiltem Blei umwandeln, das die gewünschte Wirkung ausübt und monatelang beibehält. An Stelle der Chromate können zur Herstellung der Kontakte auch andere Salze, beispielsweise Silikate, Aluminate und dergleichen benutzt werden, oder auch solche, bei denen das wirksame Metall den Säurebestandteil des

Salzes bildet, beispielsweise Calciumplumbat. Zu derartigen Salzen können auch noch andere Stoffe zugesetzt werden, entweder zur Erhöhung der Wirkung, zum Beispiel Kupfer oder Kupferoxyd, oder zur Vergrößerung der Oberfläche, zum Beispiel Kieselgur oder dergleichen. Auch kann man verschiedene der oben erwähnten oder anderer wirksamer Salze in Mischung miteinander verwenden.

Man kann jedoch auch von vornherein von dem freien Metall ausgehen und dieses auf mechanische Weise in innige Mischung mit den bei der Reaktionstemperatur festen anorganischen, nicht metallischen Stoffen bringen, oder man kann zur Herstellung des Kontaktes ein organisches Salz, wie Bleiacetat, auf einen festen anorganischen Körper großer Oberfläche, wie poröse Tonscherben oder Bimsstein auftragen, trocknen und reduzieren.

Die Wahl der angewandten Kontaktmittel richtet sich nach der Art der zu reinigenden Gase oder Dämpfe. Kontaktmittel, die kein Metall der Eisengruppe enthalten, sind besonders wertvoll, wenn es sich darum handelt, solche Gase zu reinigen, die durch den Kontakt keine sonstigen Veränderungen erleiden sollen. Man kann auf die angegebene Weise alle möglichen technischen Gase, wie Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas und dergleichen von ihrem Gehalt an Schwefelkohlenstoff und andern kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen dadurch völlig befreien, daß der Wasserstoff des Gases die Schwefelverbindungen unter der Wirkung des Kontaktmittels quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert, der sich dann ebenfalls quantitativ in an sich bekannter Weise, zum Beispiel durch Gasreinigungsmasse oder aktive Kohle entfernen läßt. Die so gereinigten Gase können dann mit andern Katalysatoren weiter behandelt werden, ohne daß diese der Gefahr einer Vergiftung durch Schwefel ausgesetzt wären, während andererseits der ganze ursprünglich im Gas enthalten gewesene Schwefel aus dem entstandenen Schwefelwasserstoff in elementarer Form gewonnen werden kann.

Beispiel:

In einem Rohr von 5 cm² Querschnitt wird auf einer Strecke von 60 cm eine Menge von 300 cm³ einer Kontaktmasse angeordnet, die aus gleichen Teilchen Bleichromat und Kupferoxyd besteht. Diese Masse wird zunächst mit einem reduzierenden Gas, beispielsweise Wasserstoff, Wassergas oder Generatorgas bei 400° reduziert, so daß sie keine oxydierenden Eigenschaften mehr hat. Das Kontaktmittel besitzt dann weder die Fähigkeit, aus kohlenoxydhaltigen Gasen Kohlenstoff abzuscheiden, noch daraus Methan zu bilden, dagegen die allein erwünschte Eigenschaft, die organischen Schwefelverbindungen dieser Gase in Schwefelwasserstoff umzuwandeln.

Das zu reinigende Gas wird bei 500° durch das mit dem Kontaktmittel beschickte Rohr geleitet. Aus dem austretenden Gas wird der Schwefelwasserstoff mit den üblichen Mitteln entfernt, zum Beispiel durch Raseneisenerz oder aktive Kohle.

Da das Kontaktmittel die Schwefelverbindungen nicht absorbiert, sondern sie nur auf katalytischem Wege umwandelt, so bleibt es beliebig lange brauchbar. So wurde bei 500° über die oben erwähnten 300 cm³ Kontaktmittel monatelang Gas mit einer Geschwindigkeit von 1 m³ pro Stunde geleitet, ohne daß das Kontaktmittel eine Abnahme seiner Aktivität gezeigt hätte. Es wurde auch festgestellt, daß sogar mehr als 1 m³ Gas pro Stunde über dieses Kontaktmittel geleitet werden kann.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Reinigung von Gasen von kohlenstoffhaltigen Schwefelverbindungen durch Überführen der kohlenstoffhaltigen

Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff mittelst Kontaktmittel und Absorption des Schwefelwasserstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase über ein feinverteiltes Kontaktmittel, das eine innige Mischung eines Metalls mit einem bei der Reaktionstemperatur festen anorganischen, nicht metallischen Stoff darstellt, leitet.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als ein bei der Reaktionstemperatur fester anorganischer Stoff eine Base verwendet wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als ein bei der Reaktionstemperatur fester anorganischer Stoff ein Säureanhydrid verwendet wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch, bei dem das Kontaktmittel auf einem Träger sitzt, dadurch gekennzeichnet, daß man einen bei der Reaktionstemperatur unschmelzbaren Träger mit großer Oberfläche verwendet.
4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein solches Kontaktmittel angewandt wird, das eine Metalllegierung enthält.
5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein solches Metall Verwendung findet, dessen Schmelzpunkt niedriger liegt als die Reaktionstemperatur.
6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein solches Kontaktmittel angewandt wird, welches nur auf die im Gas vorhandenen schwefelhaltigen Verunreinigungen einwirkt.

Prof. Dr. Franz FISCHER.
Dr. ing. Hans TROPSCH.
Vertreter: NÄGELI & Co., Bern.