



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **266 744 A1**

4(51) **B 01 J 37/00**
B 01 J 23/06
C 01 B 3/56

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 276 257 1 (22) 13.05.85 (44) 12.04.89

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Spindler, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Weissenborff, Helga, Dipl.-Chem.; Hodak, Evelin, Dipl.-Kristall.; Thurm, Gisela; Friese, Hans-Georg; Weitze, Diethard, DD

(54) **Herstellungsverfahren für Gasreinigungsmassen zur Schwefel- und Chlorwasserstoffentfernung**

(57) Herstellungsverfahren für Gasreinigungsmassen zur Schwefel- und Chlorwasserstoffentfernung. Ziel ist ein Kontakt in Form zylindrischer Pillen, der in einem weiten Temperaturbereich von 320 bis 700 K hochaktiv und thermostabil ist. Ein solcher Kontakt dient vor allem als Schutzkontakt für schwefel- und chloridempfindliche Prozeßstufen. Wesen der Erfindung ist die Aktivierung inaktiven Zinkoxids, gegebenenfalls mit Zusätzen, durch starke Säuren oder Laugen in Gegenwart von Wasser unter Bildung einer hochbasischen Zwischenverbindung, durch deren thermische Zerlegung ein hochaktiver Kontakt für die Aufnahmen von Schwefel- und Chlorwasserstoff erhalten wird. Der Kontakt hat die Form zylindrischer Pillen, besitzt eine hohe Lebensdauer und ist auf technologisch einfache Weise herstellbar.

Erfindungsanspruch:

1. Herstellungsverfahren für Gasreinigungsmassen zur Schwefel- und Chlorwasserstoffentfernung aus Gasen, wobei diese Massen Zinkoxid, Kupferoxid und gegebenenfalls außerdem Verbindungen von Aluminium, Silicium sowie Elemente der Gruppe IIA und VIB des Periodensystems enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß praktisch inaktives Zinkoxid durch Behandlung mit einer starken Säure oder Lauge von Wasser aktiviert wird.
2. Herstellungsverfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zur Aktivierung verwendete Säure bzw. Lauge eine Aciditäts- bzw. Basicitätskonstante besitzt, die größer als 0,1 ist.
3. Herstellungsverfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Molverhältnis des Zinkoxids zu der zu seiner Aktivierung verwendeten Säure 40 und 5000 bzw. bei einer Lauge zwischen 20 und 4000 liegt.
4. Herstellungsverfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aktivierung bei Temperaturen zwischen 270 und 380K durchgeführt wird.
5. Herstellungsverfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einwirkungszeit des Aktivierungsmediums zwischen 20 Minuten und 10 Stunden beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Gasreinigungsmasse in Form zylindrischer Kontaktpillen zur Entfernung von Schwefelverbindungen und Chloridspuren, insbesondere von Schwefel- und Chlorwasserstoff, aus Wasserstoff enthaltenden oder inerten Gasen, insbesondere aus Synthesegas.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kontaktmassen zur Entfernung von organischen Schwefelverbindungen sowie Schwefelwasserstoff aus Gasen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich seit langem bekannt. Als besonders wirksam haben sich Feinentschwefelungskontakte auf der Basis von Zinkoxid erwiesen. Solche Kontakte werden insbesondere zum Schutz von Prozeßstufen eingesetzt, die mit schwefelempfindlichen Katalysatoren arbeiten. Das betrifft z. B. Nickelkatalysatoren für Hydrierreaktionen oder Kupferkatalysatoren für die Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid. Solche Katalysatoren sind aber außerdem noch empfindlich gegen Chloride. Insbesondere ist seit langem bekannt, daß z. B. Chlorverbindungen die Aktivität von Cu-ZnO-Al₂O₃-Katalysatoren für die Tieftemperaturkonvertierung vergiften (vgl. z. B. J. S. Campbell, Ind. Eng. Chem., Process Design Development 9 (1970) 588). Die Erfahrung hat weiter gezeigt, daß Chloride bzw. Chlorwasserstoff die Aktivität von Feinentschwefelungskontakten bezüglich der H₂S-Entfernung herabsetzen. Die Technik hat zur Lösung des Problems einer simultanen Beseitigung von H₂S und HCl in Gasen meist Feinentschwefelungskontakte auf Basis von Zinkoxid eingesetzt oder Cu-ZnO-Al₂O₃-Kontakte als Schutz vor die giftempfindlichen Prozeßstufen geschaltet.

Allen Herstellungsverfahren für ZnO-haltige Feinentschwefelungskontakte ist gemeinsam, daß handtübliches inaktives Zinkoxid in aktives übergeführt wird. Durch eine Gruppe von Verfahren wird das inaktive ZnO auf direktem Wege in Carbonat, im wesentlichen das basische Zinkcarbonat $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$, überführt, woraus durch thermische Zerlegung aktives Zinkoxid entsteht (BRD-AS 1226549). Es wurde auch beschrieben, daß eine Gasreinigungsmasse zur H₂S-Entfernung durch Vermischen von Zink- und Kupfercarbonat und anschließender thermische Zersetzung dieses Gemisches erhalten werden kann (SU-PS 197519). Außerdem ist bekannt, verformte, zur H₂S-Entfernung aus Gasen geeignete Gasreinigungsmassen zur H₂S-Entfernung durch Temperatur von Zinkoxid im Gemisch mit Tonerde, Kieselgel und weiteren Oxiden, im wesentlichen Calciumoxid, bei höheren Temperaturen herzustellen (US-PS 4088736). Ein anderer Vorschlag sieht vor, verformtes, inaktives Zinkoxid durch Reaktion mit Kohlendioxidgas in Gegenwart von Feuchtigkeit und anschließendem thermischen Zerlegen des gebildeten basischen Zinkcarbonates $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$ zu aktivieren (US-PS 4128619).

Allen diesen Lösungen ist gemeinsam, daß sie zwar Kontakte mit einer relativ hohen Schwefelaufnahmefähigkeit betreffen, daß aber die durch die Kontaktmasse hindurchtretende, nicht absorbierte Schwefelwasserstoffmenge im Laufe der Zeit mehr oder weniger stark ansteigt, so daß ein vorgegebener Schwellwert der H₂S-Konzentration im Ausgangsgas, der im allgemeinen mit 1 Vol.-ppm oder kleiner angesetzt wird, überschritten wird, lange bevor die Absorptionsfähigkeit des Kontaktes erschöpft ist. Insbesondere wird die Aktivität dieser Kontakte durch Anwesenheit selbst kleiner Mengen von Chlorid stark herabgesetzt. Die gilt auch beim Einsatz üblicher Cu-haltiger Tieftemperaturkatalysatoren oder anderer bekannter Schutzkontakte, die außer ZnO noch Cu- und Mn-Verbindungen enthalten und vorzugsweise zur Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus Gasen eingesetzt werden (DDR-PS 116208). Eine Ursache dieser beobachteten Aktivitätsminderung ist eine Sinterung der Aktivitätskomponenten unter der Einwirkung von Chloridverbindungen. Die starke Neigung von Cu zur Sinterung ist eine der Ursachen des Aktivitätsverlustes von Tieftemperaturkonvertierungskatalysatoren bei Einsatztemperaturen über 250°C (vgl. J. Völter, H. Berndt u. G. Lietz, Chem. Techn. 28 [1976] 606). Dies hat zur Folge, daß solche Katalysatoren bei Temperaturen um 400°C, wo sie ihre höchste Wirksamkeit entfalten, rasch durch Sinterung an Aktivität einbüßen, bzw. bei tieferen Temperaturen, wo sie hinreichend stabil sind, in ihrer Aktivität nicht befriedigen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für eine hochaktive Gasreinigungsmasse in Form zylindrischer Pillen zur simultanen Entfernung von Schwefel- und Chlorwasserstoff, die über einen weiten Temperaturbereich einsetzbar ist und eine hohe Thermostabilität und Lebensdauer aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Herstellungsverfahren für Gasreinigungsmassen zur simultanen Entfernung von Schwefel- und Chlorwasserstoffspuren aus Synthesegasen in Gestalt geeigneter Formlinge zu entwickeln, die als Schutzkontakt für schwefel- und chloridempfindliche Prozeßstufen Verwendung finden können. Diese Aufgabe wird gelöst, indem praktisch inaktives Zinkoxid durch Behandlung mit einer starken Säure oder Lauge in Gegenwart von Wasser aktiviert wird. Es ist günstig, wenn eine Säure bzw. Lauge verwendet wird, die eine Aciditäts- bzw. Basicitätskonstante besitzt, die größer als 0,1 ist.

Vorteilhaft ist, wenn das Molverhältnis des Zinkoxids zu der zu seiner Aktivierung verwendeten Säure zwischen 40 und 5000 bzw. bei einer Lauge zwischen 20 und 4000 liegt. Vorzugsweise wird die Aktivierung bei Temperaturen zwischen 270 und 380 K durchgeführt. Günstigerweise beträgt die Einwirkungszeit des Aktivierungsmediums zwischen 20 Minuten und 10 Stunden. Das Verfahren wird durchgeführt, indem handelsübliches Zinkoxid, gegebenenfalls mit einem Zusatz, mit einer geringen Menge einer starken Säure oder Lauge versetzt und sodann unter Zusatz einer wäßrigen Lösung einer Kupferverbindung oder unter Zusatz einer basischen oder oxydischen Kupferverbindung in Pulverform vermischt wird, so daß eine nur wenig feuchte, bröcklige Masse entsteht. Das auf diese Weise vorbehandelte Zinkoxid reagiert bei Raumtemperatur relativ rasch mit dem Wasser und der Kupferverbindung zu einem hochbasischen Zwischenprodukt, dessen Bildung und Stabilisierung durch Komplexbildner noch begünstigt werden kann. Durch die thermische Behandlung dieses Zwischenproduktes entsteht bei Temperaturen bereits unter 300°C ein poröses Zink-Kupfer-Mischoxid, das sehr günstige Eigenschaften hinsichtlich der Entfernung von Schwefelwasserstoff- und Chlorwasserstoffspuren aus Synthesegasen aufweist.

Der wesentliche Schritt für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Kontaktes ist die dargestellte Einwirkung einer kleinen Menge einer starken Säure oder Lauge auf das gegebenenfalls mit Zusätzen, wie z. B. Tonerde oder Silikaten dotierte Zinkoxid. Die Gasreinigungsmasse enthält vorzugsweise 2 bis 10 Ma.-% Kupferoxid, 0,5 bis 5 Ma.-% MoO_3 und 0,2 bis 20 Ma.-% Al_2O_3 . Die sich für die Aktivierung geeignet erwiesenen Säuren bzw. Laugen besitzen eine Aciditäts- bzw. Basicitätskonstante größer als 0,1. Solche Konstanten weisen z. B. die starken Mineralsäuren, wie z. B. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , die Alkalilaugen, wie NaOH , KOH , RbOH , und die Hydroxide der höheren Erdalkalimetalle, wie $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, auf.

Zwischen der Wirkung der verschiedenen Säuren und Laugen wurden spezifische Unterschiede beobachtet. So tritt die Aktivierung durch Säuren bereits bei kleineren Mengen ein als bei Laugen, während größere Konzentrationen einer Säure, die zu einer merklichen Auflösung des Zinkoxids führen, sogar ungünstig wirken können.

Die durch eine Säureaktivierung in die erfindungsgemäße Kontaktmasse eingetragenen Anionen wirken offenbar stabilisierend auf das gebildete hochbasische Zink-Kupfer-Zwischenprodukt. Eine solche Stabilisierung, die für die Weiterverarbeitung des Zwischenproduktes günstig ist, kann durch zusätzliche Einbringung von kleinen Mengen von Salzen schwacher Säuren, auch im Falle basischer Aktivierung, noch verstärkt werden. Besonders günstig ist es, hierfür Ammoniumverbindungen zu verwenden, die sich durch anschließende thermische Behandlung wieder zersetzen lassen. Aus demselben Grunde ist es vorteilhaft, die Kupferverbindung in Form von thermisch zerlegbaren Komplexsalzen einzubringen. Besonders bewährt haben sich Ammoniakate des Kupfers. Es ist aber auch möglich, das Kupfer in Form von Oxiden, Hydroxiden, basischen Karbonaten oder anderen basischen Salzen gemeinsam mit dem Zinkoxid zu vermischen und mit diesem erfindungsgemäß zu aktivieren. Die erfindungsgemäße Einbringung des Kupfers in Form einer der genannten Verbindungen bewirkt die Bildung einer hochdispersen kupferhaltigen Phase, wodurch eine sehr gute Wirkung hinsichtlich der raschen und vollständigen Aufnahme von Chloridan, insbesondere Chlorwasserstoff, erzielt wird.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Kontaktes kann für spezielle Zwecke noch gesteigert werden, wenn eine kleine Menge Molybdänsäure zugegeben wird. Hierdurch wird eine Umwandlung eventuell vorhandener organischer Schwefelverbindungen in H_2S und schwefelfreie organische Verbindungen erreicht, wobei das entstandene H_2S quantitativ durch die erfindungsgemäße Kontaktmasse gebunden wird. Günstig wirkt sich auch der Zusatz von porenbildenden bzw. -stabilisierenden Stoffen aus, insbesondere von porösen anorganischen Trägermaterialien, wie z. B. Aktivtonerde oder amorphen Aluminosilikaten.

Vorteilhaft für das vorgeschlagene Herstellungsverfahren für den erfindungsgemäßen Kontakt ist es, daß das Verfahren bei Normaldruck und in der Nähe der Raumtemperatur durchgeführt werden kann und innerhalb kurzer Zeit zum Erfolg führt, ohne daß längere Einwirkungsauern der angegebenen Agenzien schädlich sind. Der erfindungsgemäße Kontakt ist im Temperaturgebiet von 320 bis 700 K hochaktiv für die simultane Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff aus Gasen.

Die Aktivitätsmessung hinsichtlich der Schwefelwasserstoffaufnahme erfolgt in einer isotherm arbeitenden Versuchsanordnung, indem durch eine Probe des verprillten Kontaktes H_2S -haltiger Wasserstoff geleitet und die H_2S -Konzentration des Ausgangsgases analytisch als Funktion der Zeit verfolgt wurde. Aus dem Kurvenverlauf wurden die Aktivitätsparameter a und q_m bestimmt. Die Größe a hat die Bedeutung mit der Dimension Liter Gas pro Milliliter Kontakt und Stunde.

Die Aktivitätskonstante a bestimmt auch die Durchbruchzeit t_D eines Gasreinigungskontaktes, bei der die Konzentration des austretenden Gases einen vorgegebenen Schwellenwert, z. B. 1 Vol.-ppm, überschreitet. Die Durchbruchzeit t_D und damit die Lebensdauer des Kontaktes wächst mit anstolgendem a , bis ein stöchiometrisch bedingter Grenzwert erreicht ist (vgl. dazu K. Becker und H. Spindler, Dissertation zur Promotion B, Halle/Saale, 1984, S. 122). Die Größe q_m ist die Schwefelaufnahmekapazität der Kontaktmasse in Millimol Schwefel pro Gramm Kontakt. Die in den folgenden Beispielen angegebenen Werte für beide Größen beziehen sich auf 400°C.

Die Prüfung hinsichtlich der Aktivität für die Chloridentfernung erfolgte durch Zudosierung kleiner HCl -Mengen in den $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Strom. Die HCl -Konzentration des Ausgangsgases war bei allen erfindungsgemäßen Katalysatoren kleiner als 0,1 Vol.-ppm. Die zudosierte Chloridmenge wird innerhalb der Fehlergrenze bei der Analyse eines ausgetesteten erfindungsgemäßen Kontaktes wiedergefunden. Die maximale Chloraufnahmefähigkeit war in keinem Fall erreicht, wenn die Schwefelaufnahmekapazität des Kontaktes bereits erschöpft war.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Allen diesen Beispielen ist gemeinsam, daß aktivierte Kontaktmasse bei 300 bis 400°C calciniert und in Form zylindrischer Pillen getestet wurde. Die Verpillung erfolgte unter Verwendung bekannter Verformungshilfsmittel, wie z. B. Graphit.

Beispiel 1

4000 g Zinkoxid und 200 g frisch gefälltes Kupferhydroxid wurden mit 1350 ml 1%iger Salpetersäure vermischt. In diese Mischung wurden nach 2stündigem Rühren 800 g Ammoniumhydrogencarbonat eingerührt. Nach weiterem 4stündigem Rühren bei Umgebungstemperatur wurde die Masse getrocknet und bei 350°C calciniert. Das verpillte Produkt hatte eine Schüttdichte von 1,35 g/ml, eine Festigkeit von 110 kp/cm² (bestimmt als arithmetisches Mittel des Berstdruckes aus 30 Einzelmessungen). Die Aktivitätsprüfung ergab eine Aktivitätskonstante $a = 6,11$ Gas pro ml Kontakt und Stunde und eine Schwefelaufnahmefähigkeit von 8,2 mmol S/g Kontakt.

Beispiel 2

4000 g Zinkoxid wurden mit 200 ml 8%iger Natronlauge vermischt und 1 Stunde bei 25°C gerührt. In diese Mischung wurden 1400 ml einer ammoniakalischen Kupfertetramminlösung eingerührt, die 110 g Cu pro Liter und insgesamt 450 g Ammoniumhydrogencarbonat enthielt. Die Mischung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben weiter behandelt. Das verpillte Produkt hatte eine Schüttdichte von 1,50 g/ml, eine Festigkeit von 105 kp/cm², und die Aktivitätsparameter betrugen $a = 7,5$ und $q_m = 8,9$ mmol S/g Kontakt.

Beispiel 3

3900 g Zinkoxid wurden mit 500 ml einer Kalkmilch 1 Stunde bei 50°C verrührt, die 50 g Calciumhydroxid im Liter enthielt. In diese Mischung wurden 1500 ml einer ammoniakalischen Lösung gegeben, die 160 g Cu als Kupfertetramminkomplex, 200 g MoO₃ als Ammoniummolybdat und 300 g Ammoniumhydrogencarbonat enthielt. Diese Mischung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben weiter behandelt. Das verpillte Produkt hatte eine Schüttdichte von 1,38 g/ml, eine Festigkeit von 95 kp/cm², und die Aktivitätsparameter betrugen $a = 8,1$ und $q_m = 9,8$.