

## Abstract

The desulfurization of natural raw materials such as natural gas represents an important process step in the chemical industry. Amongst others, this is necessary because sulfur is detrimental to catalysts. For the deep desulfurization of coke oven gas, no economically feasible process has yet been found. This valuable gas, which contains approx. 60 vol.-% H<sub>2</sub> and approx. 20 vol.-% CH<sub>4</sub>, can potentially be used as a raw material in the chemical industry. To enable the conversion into basic chemicals via heterogeneous catalysts, a new process for the removal of organosulfur compounds is developed in this work. As the most promising process variant a heterogeneous catalysis with a Co-Mo-catalyst was selected. Here, the organic sulfur is converted to H<sub>2</sub>S, which can then be removed from the gas by conventional processes. To test this process, the catalyst was investigated with a laboratory plant and a miniplant with real coke oven gas. It was found that the gas contains interfering components that damage the catalyst permanently. Therefore, further catalysts with precious metals as active components were investigated with the same approach. Here, it could be shown that the catalysts hydrogenate the organic sulfur to H<sub>2</sub>S more efficiently than established catalysts. In miniplant operation with real coke oven gas, it was demonstrated that the catalyst exhibits stable and reproducible behavior. Furthermore, it was shown in a simulation of the process that the exothermic side reactions can be used effectively for heat recovery, so that no additional heat is required to heat up the gas during operation. The results of this work demonstrate that due to the high complexity of the gas, it is necessary to consider the complete gas matrix during process development.

## Kurzfassung

Die Entschwefelung natürlicher Rohstoffe wie bspw. Erdgas stellt einen wichtigen Prozessschritt in der Chemieindustrie dar. Diese ist u.a. notwendig da Schwefel Katalysatoren schädigen kann. Für die Tiefenentschwefelung von Kokereigas wurde bisher keine wirtschaftliche Variante gefunden. Ein solcher Prozessschritt ermöglicht die stoffliche Nutzung dieses wertvollen Gases, das ca. 60 Vol.-% H<sub>2</sub> und ca. 20 Vol.-% CH<sub>4</sub> enthält. Daher wird in dieser Arbeit eine Verfahrensentwicklung für die Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus Kokereigas vorgestellt. Zunächst wurde eine heterogene Katalyse mit Co-Mo-Katalysator ausgewählt, durch den der organische Schwefel in H<sub>2</sub>S umgewandelt wird, was anschließend durch etablierte Verfahren aus dem Gas entfernt werden kann. Für die Erprobung dieses Verfahrens wurden Versuche mit einer Laboranlage und einer Miniplant mit realem Kokereigas durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass im Gas Störkomponenten enthalten sind, die den Katalysator schädigen können. Daher wurden Edelmetallkatalysatoren in einem analogen Vorgehen untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass diese den organischen Schwefel um ein Vielfaches effizienter als etablierte Katalysatoren zu H<sub>2</sub>S hydrieren. Im Miniplantbetrieb mit realem Kokereigas konnte dargelegt werden, dass der Katalysator ein stabiles und reproduzierbares Verhalten aufweist. Weiterhin wurde in einer Simulation des Prozesses gezeigt, dass die exothermen Nebenreaktionen zur Wärmerückgewinnung eingesetzt werden können, sodass im laufenden Betrieb keine zusätzliche Wärme zur Aufheizung des Gases zugeführt werden muss. Die Ergebnisse dieser Arbeit demonstrieren, dass aufgrund der hohen Anzahl an Nebenkomponenten im Gas die vollständige Stoffmatrix in der Verfahrensentwicklung zu betrachten ist.