

Kurzbez.: Aufspaltung der organischen S-Verbindungen mit Cu-Kontakten, die Zusätze von Ca, Mg oder Al enthalten

7719

PTIRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Folten, 2. Februar 1942

Pat. Abt. XFÖ/Su.  
R 603

Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form

(Zusatzanmeldung zur gleichnamigen Anmeldung vom heutigen Tage)

Im Hauptpatent ist beschrieben, die Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form durch Erhitzen auf Temperaturen von 200 bis 500°, vorzugsweise 400 bis 450°, in Gegenwart von Kontakten durchzuführen, die als allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten. Derartige Kontakte zeichnen sich durch eine besonders hohe Belastungsfähigkeit aus, die 100 1/4 g Cu/h und mehr zu betragen vermag. Besondere Vorteile werden durch Verkoppelung dieses Verfahrens mit einer Nachbehandlung bei rund 200° und darüber mit Massen bedingt, die Oxide und Hydroxide des Eisens in inniger Mischung mit mindestens 10 % Alkalicarbonat enthalten. Hierbei wird eine praktisch vollständige Herausnahme und Bindung des in den Ausgangsgasen in organischer Bindung vorliegenden Schwefels auch bei sehr hoher Belastung des Kupferkontaktes erreicht.

In weiterer Ausbildung dieses Verfahrens wurde erkannt, daß eine wesentliche Verbesserung durch Anwendung von Kontakten gegeben ist, in denen das in aufgelockerter Form verwendete Kupfer einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums erhalten hat. Es liegt auf der Hand, daß Massen, die Kupfer in aufgelockerter Form enthalten, gegen mechanische Einflüsse empfindlich sind. Es ist erwünscht, ihre Festigkeitseigenschaften beim Lagern in hohen Schichten besonders für den Gebrauch über längere Zeit zu erhöhen. Es gelingt nun, die Kornfestigkeit durch verkittend wirkende Zusätze von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums und Aluminiums so

weitgehend zu verbessern, daß nunmehr Schädigungen bei der technischen Anwendung aus einem etwaigen Zusammensinken, durch Zerbröckeln oder anderweitige mechanische Einflüsse nicht mehr gegeben sind. Der Erhöhung der Kornfestigkeit kommt besondere Bedeutung im Hinblick auf die Tatsache zu, daß nunmehr sämtliche Voraussetzungen für die praktisch unbeschränkt lange Anwendung der Kontakte nach dem Hauptpatent erfüllt sind.

Die Herstellung der Kontakte erfolgt unter Anwendung der an sich hierfür bekannten Maßnahmen. Es können z.B. Hydroxyde oder Carbonate der Komponenten, nämlich des Kupfers einerseits und des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums andererseits, aus den Mischungen ihrer Salzlösungen unter Anwendung der bekannten Fällungsmittel niedergeschlagen und anschließend durch vorsichtiges Erhitzen in die gewünschte Form übergeführt werden. Ebenso ist eine Bildung der erstrebten Massen durch thermische Zersetzung beispielsweise aus den Mischungen ihrer Nitrate möglich. Es kann aber auch so verfahren werden, daß der Kupferkontakt für sich durch Fällung oder Zersetzung hergestellt und daß die verkittend wirkenden Zusätze der Verbindungen des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums gleichfalls für sich durch Fällung oder Zersetzung erzeugt werden, worauf anschließend in an sich bekannter Weise eine innige Vermischung der jeweils verwandten Komponenten vorgenommen wird. In allen Fällen kann eine Erhöhung der Auflockerung durch Zugabe von großoberflächigen Stoffen, wie Kieselgur, erhalten werden.

Das nachfolgende Beispiel möge die besondere Eignung der erfindungsgemäßen Kontakte erläutern.

Eine Lösung der Nitrate, die auf 100 Teile Cu 10 Teile  $Al_2O_3$  enthält und mit 50 Teilen Kieselgur, bezogen auf 100 Teile Cu, versetzt ist, wird mit der entsprechenden Menge Soda ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und bei  $300^\circ$  mit Wasserstoff behandelt. Über eine Schicht dieses Produktes von 45 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden bei einer Temperatur von  $450^\circ$  in der Stunde 100 l von

anorganisch gebundenem Schwefel im wesentlichen befreites Koksgas geleitet, das in  $100 \text{ m}^3$  12 bis 15 g organisch gebundenen Schwefel enthält. Nach 1400 Stunden ist die Wirksamkeit des Kontaktes noch völlig unverändert. Das hindurchgeleitete Koksgas zeigt nach dieser Zeit einen Gehalt von organisch gebundenem Schwefel, der unter  $0,5 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  liegt. Auch nach dieser Zeit wird also der organisch gebundene Schwefel noch mit einem Wirkungsgrad beseitigt, der rund 96 bis 98 % beträgt. Besonders bemerkenswert ist, daß die Wirksamkeit des Kontaktes durch stoßweises Auftreten von anorganisch gebundenem Schwefel im Koksofengas, wie es in der Praxis leicht aufzutreten vermag, in keiner Weise geschädigt wird. Bei stoßweisem Auftreten von 73 g Gesamtschwefel bei gleichbleibendem Gehalt des organisch gebundenen Schwefels von 12 bis 15 g stieg der Gehalt des letzten im behandelten Gas vorübergehend auf  $2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ , um nach dem praktisch vollständigen Verschwinden des anorganisch gebundenen Schwefels im Ausgangsgas wieder auf den ursprünglichen Wert von weniger als  $0,5 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  herabzugehen.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form, weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent ..... (Patentanmeldung .....), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Kupfer in aufgelockerter Form enthaltende Kontakte verwendet werden, die einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums und Aluminiums enthalten.

Kurzbez.: Aufspaltung der organischen S-Verbindungen mit Cu-Kontakten, die Zusätze von Ca, Mg oder Al enthalten

7722

FEHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holteln, 2. Februar 1942

Pat. Abt. KRö/Su.  
R 603

Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form

(Zusatzanmeldung zur gleichnamigen Anmeldung vom heutigen Tage)

Im Hauptpatent ist beschrieben, die Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form durch Erhitzen auf Temperaturen von 200 bis 500°, vorzugsweise 400 bis 450°, in Gegenwart von Kontakten durchzuführen, die als allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten. Derartige Kontakte zeichnen sich durch eine besonders hohe Belastungsfähigkeit aus, die 100 l/4 g Cu/h und mehr zu betragen vermag. Besondere Vorteile werden durch Verkoppelung dieses Verfahrens mit einer Nachbehandlung bei rund 200° und darüber mit Massen bedingt, die Oxyde und Hydroxyde des Eisens in inniger Mischung mit mindestens 10 % Alkalicarbonat enthalten. Hierbei wird eine praktisch vollständige Herausnahme und Bindung des in den Ausgangsgasen in organischer Bindung vorliegenden Schwefels auch bei sehr hoher Belastung des Kupferkontaktes erreicht.

In weiterer Ausbildung dieses Verfahrens wurde erkannt, daß eine wesentliche Verbesserung durch Anwendung von Kontakten gegeben ist, in denen das in aufgelockerter Form verwendete Kupfer einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums erhalten hat. Es liegt auf der Hand, daß Massen, die Kupfer in aufgelockerter Form enthalten, gegen mechanische Einflüsse empfindlich sind. Es ist erwünscht, ihre Festigkeitseigenschaften beim Lagern in hohen Schichten besonders für den Gebrauch über längere Zeit zu erhöhen. Es gelingt nun, die Kornfestigkeit durch verkittend wirkende Zusätze von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums und Aluminiums so

weitgehend zu verbessern, daß nunmehr Schädigungen bei der technischen Anwendung aus einem etwaigen Zusammensinken, durch Zerbröckeln oder anderweitige mechanische Einflüsse nicht mehr gegeben sind. Der Erhöhung der Kornfestigkeit kommt besondere Bedeutung im Hinblick auf die Tatsache zu, daß nunmehr sämtliche Voraussetzungen für die praktisch unbeschränkt lange Anwendung der Kontakte nach dem Hauptpatent erfüllt sind.

Die Herstellung der Kontakte erfolgt unter Anwendung der an sich hierfür bekannten Maßnahmen. Es können z.B. Hydroxyde oder Carbonate der Komponenten, nämlich des Kupfers einerseits und des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums andererseits, aus den Mischungen ihrer Salzlösungen unter Anwendung der bekannten Fällungsmittel niedergeschlagen und anschließend durch vorsichtiges Erhitzen in die gewünschte Form übergeführt werden. Ebenso ist eine Bildung der erstrebten Massen durch thermische Zersetzung beispielsweise aus den Mischungen ihrer Nitrate möglich. Es kann aber auch so verfahren werden, daß der Kupferkontakt für sich durch Fällung oder Zersetzung hergestellt und daß die verkittend wirkenden Zusätze der Verbindungen des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums gleichfalls für sich durch Fällung oder Zersetzung erzeugt werden, worauf anschließend in an sich bekannter Weise eine innige Vermischung der jeweils verwandten Komponenten vorgenommen wird. In allen Fällen kann eine Erhöhung der Auflockerung durch Zugabe von großoberflächigen Stoffen, wie Kieselgur, erhalten werden.

Das nachfolgende Beispiel möge die besondere Eignung der erfindungsgemäßen Kontakte erläutern.

Eine Lösung der Nitrate, die auf 100 Teile Cu 10 Teile  $Al_2O_3$  enthält und mit 50 Teilen Kieselgur, bezogen auf 100 Teile Cu, versetzt ist, wird mit der entsprechenden Menge Soda ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und bei  $300^\circ$  mit Wasserstoff behandelt. Über eine Schicht dieses Produktes von 45 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden bei einer Temperatur von  $450^\circ$  in der Stunde 100 l von

anorganisch gebundenem Schwefel im wesentlichen befreites Koksgas geleitet, das in  $100 \text{ m}^3$  12 bis 15 g organisch gebundenen Schwefel enthält. Nach 1400 Stunden ist die Wirksamkeit des Kontaktes noch völlig unverändert. Das hindurchgeleitete Koksgas zeigt nach dieser Zeit einen Gehalt von organisch gebundenem Schwefel, der unter  $0,5 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  liegt. Auch nach dieser Zeit wird also der organisch gebundene Schwefel noch mit einem Wirkungsgrad beseitigt, der rund 96 bis 98 % beträgt. Besonders bemerkenswert ist, daß die Wirksamkeit des Kontaktes durch stoßweises Auftreten von anorganisch gebundenem Schwefel im Koksofengas, wie es in der Praxis leicht aufzutreten vermag, in keiner Weise geschädigt wird. Bei stoßweisem Auftreten von 73 g Gesamtschwefel bei gleichbleibendem Gehalt des organisch gebundenen Schwefels von 12 bis 15 g stieg der Gehalt des letzten im behandelten Gas vorübergehend auf  $2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ , um nach dem praktisch vollständigen Verschwinden des anorganisch gebundenen Schwefels im Ausgangsgas wieder auf den ursprünglichen Wert von weniger als  $0,5 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  herabzugehen.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Überführung des in technischen Gasen, wie Koksofengas, in organischer Bindung vorliegenden Schwefels in eine leicht absorbierbare Form, weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent ..... (Patentanmeldung .....), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Kupfer in aufgelockerter Form enthaltende Kontakte verwandt werden, die einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Kalziums, Magnesiums und Aluminiums enthalten.