


 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 659 407

KLASSE 26d GRUPPE 804

R 94615 IVb/26d

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 7. April 1938

Ruhrchemie Akt.-Ges. in Oberhausen-Holten*)

 Verfahren zum Herstellen von körnigen Reinigermassen für die Entfernung
 von Schwefelverbindungen aus Gasen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. November 1935 ab

Bei der Durchführung katalytischer Gas-
 reaktionen ist es erforderlich, die Synthese-
 gase von Kontaktgiften, insbesondere von
 Schwefelverbindungen sowohl anorganischer
 5 als auch organischer Art zu befreien. Für
 die Schwefelreinigung der Gase wurden Reini-
 gungsmassen angewendet, die im wesent-
 lichen aus den Oxyden oder Hydroxyden des
 Eisens bestanden. So ist es bekannt, Reini-
 10 gungsmassen in Kugelform anzuwenden, die
 aus Eisenoxyden, einem Bindemittel, wie z. B.
 Zement, und einer äußerst kleinen Menge
 eines in der Wärme zersetzlichen Salzes, wie
 z. B. Ammoniumcarbonat, als Auflockerungs-
 15 mittel bestehen. Die Herstellung der Kugeln
 erfolgt in der Weise, daß die Mischung
 der vorgenannten Stoffe mit einem passen-
 den Wassergehalt zu Formlingen gepreßt
 oder mittels mechanischer Vorrichtungen in
 20 kleine Teilchen aufgeteilt wird, die man
 anschließend über rotierende Scheiben rollen
 läßt, bis sie die gewünschte kugelige Form
 angenommen haben. Während oder nach der
 Formgebung werden die kugeligen Gebilde
 25 erhitzt, um infolge Wasseraustrittes die Po-
 rosität und Festigkeit der Kugeln zu erhöhen,
 wobei die zugesetzten kleinen Mengen an zer-
 setzlichen Salzen, wie z. B. Ammoniumcarbo-
 nat, die Auflockerung der Reinigungsmasse
 30 begünstigen.

Ferner hat man schon vorgeschlagen, zur
 Herstellung von Gasreinigungsmassen von
 großer Oberfläche und Festigkeit reaktions-
 fähige, Eisenoxyde enthaltende Massen mit
 Bindemitteln, wie Zement, Magnesiaement,
 Kalk oder Gips, in Gegenwart kleiner, etwa
 35 $\frac{1}{2}$ % betragender Mengen Alkali- oder Am-
 moniumbicarbonat und wenig Wasser innig
 zu vermischen und die Masse vor oder nach
 kurzzeitigem Erwärmen auf 40 bis 50° zu
 verformen. Dieses kurzzeitige und gelinde
 40 Erwärmen hat lediglich den Zweck, die Bi-
 carbonate zu zersetzen, wodurch feine Poren
 in der Masse gebildet werden.

Auch ist es bekannt, daß die Entfernung
 45 der letzten Anteile an Schwefelverbindungen
 aus Gasen besonders zweckmäßig mit einer
 Masse erfolgt, die aus einem innigen Ge-
 misch der Oxyde und/oder Hydroxyde des
 Eisens mit größeren, mehr als 5 Gewichts-
 50 prozent betragenden Mengen fester Alkali-
 carbonate besteht. Bisher wurde diese Fein-
 reinigungsmasse in der Weise hergestellt, daß
 das mit Wasser zu einem steifen Brei an-
 gerührte Gemenge durch Erhitzen zu einer
 55 festen Masse verbacken und diese alsdann zer-
 kleinert wurde.

Wir haben hierbei gefunden, daß, wenn das
 Gemenge völlig, d. h. bis zur praktischen
 60 Wasserfreiheit getrocknet und die erhaltene

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holten.

Masse anschließend durch Zerkleinern gekörnt wird, die fertiggetrocknete Masse sich als so wenig fest erweist, daß bei der Körnung viel Abrieb in Form eines feinen Staubes entsteht, welcher sich nicht ohne weiteres wieder zu festem Korn verarbeiten läßt. Auch gelang es nicht, das Feinreinigungsmittel in bekannten Mischvorrichtungen unter ständigem Heizen und Rühren der Mischung in fertiger Körnung herzustellen. Auf diese Weise erhält man lediglich knollenförmig granulierten Massen, welche steinhart sind und ihre Porosität vollständig verloren haben.

Die vorstehend geschilderten Übelstände können dadurch vermieden werden, daß man gemäß der Erfindung das Gemisch aus Alkalicarbonat und feuchter Luxmasse zunächst in einen breiigen bis tropfbar flüssigen Zustand überführt, dieses Gemenge alsdann durch Erwärmen und gegebenenfalls gleichzeitiges Rühren lediglich bis zu einem mittleren Wassergehalt trocknet und die durch Abkühlen verfestigte Masse in diesem Zustande zwecks Formgebung aufteilt. Zu diesem Zwecke werden die Ausgangskomponenten innig gemischt und erhitzt, bis die gesamte Mischung breiig bis tropfbar flüssig ist. Es zeigte sich ferner, daß diese verflüssigte Mischung beim Abkühlen zu einer außerordentlich harten und spröden Masse erstarrt, deren Härte und Sprödigkeit mit zunehmendem Wassergehalt stark ansteigt. Diese noch wasserhaltigen erhärteten Massen lassen sich hervorragend kornen, ohne daß viel Abrieb entsteht.

Darüber hinaus kann eine Verfestigung der Reinigungsmasse dadurch erzielt werden, daß die verflüssigte Mischung unter Erhitzen und gleichzeitigem Rühren vorgetrocknet wird. Dadurch, daß die krümelig werdenden Massepartikel ständig erneut mit der noch breiartigen Masse in Berührung kommen, werden die in dem Material durch Wasseraustritt anfänglich entstehenden Poren immer wieder zugeschmiert, wodurch eine Verfestigung des Kornes eintritt.

Die Porosität der fertiggetrockneten Reinigungsmasse hängt von dem Endwassergehalt vor der Fertig Trocknung ab, und zwar derart, daß die fertige Masse um so poröser wird, je weniger Wasser ausgetrieben wurde, solange noch unter Rühren entwässert wurde. Mit dem Wassergehalt bei Beginn des Trocknens in Ruhe (Fertigtrocknung) ist die spätere Porosität gegeben.

Durch Erwärmen und Verrühren der Bestandteile in Gegenwart von geeigneten Mengen Wasser entsteht also zunächst ein dünner Brei. Diesen kann man durch Weitererhitzen unter gleichzeitigem Rühren mehr oder weni-

ger weit verfestigen, während die dann noch verbleibenden Reste Wasser in Ruhe ausgetrieben werden.

Man hat es also durch die Bemessung der Verfestigungs- bzw. Fertig Trocknungsperioden in der Hand, die Eigenschaften des Endproduktes willkürlich zu bestimmen.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Reinigungsmassen soll an folgendem Beispiel näher erläutert werden.

In einer mit einem Rührwerk versehenen Mischvorrichtung werden 700 kg Luxmasse mit einer Feuchtigkeit von 45 % und 180 kg calcinierte Soda innig gemischt. Infolge der Wasseraufnahme der Soda tritt eine starke Selbsterwärmung der Masse ein, so daß mit geringer zusätzlicher Erwärmung nach einer Mischzeit von 10 Minuten eine vollständige Verflüssigung des Gemisches eingetreten ist. Die so gewonnene flüssige Mischung wird unter weiterer äußerer Wärmezufuhr und kräftigem Rühren vorgetrocknet, wobei unter Entweichen von Wasserdampf das Gemisch allmählich zähflüssiger wird. Dieser dreistündigen Vortrocknung schließt sich eine zweistündige Weiter Trocknung an, während der das Rührwerk abgestellt wird, um eine weitere Verfestigung der aus der Mischung erzielbaren Massen zu vermeiden. Die weitere Aufteilung der aus der Mischvorrichtung entnommenen Masse kann entweder auf kaltem oder auf warmem Wege erfolgen. Im ersteren Falle wird die auf die vorbeschriebene Weise erhaltene breiartige Masse auf Blechpfannen ausgeteert und auf Raumtemperatur, d. h. auf etwa 20° abgekühlt, wobei das Gemisch erhärtet. Die so verfestigte Masse wird anschließend in einem Feinbrecher zerkleinert und durch Absieben vom Unterkorn befreit. Die gekörnten Massen weisen einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 23 % auf und werden anschließend durch Trocknen mit hinreichenden Mengen heißer Luft bis auf einen Wassergehalt von weniger als 5 % gebracht. Diese Maßnahme ist notwendig, damit bei der Benutzung der Körner als Reinigungsmasse für die Schwefelentfernung aus Gasen bei erhöhten Temperaturen nicht eine Erweichung der Reinigungsmassen erfolgen kann. Das fertiggetrocknete Korn wies ein Porenvolumen von 43 % und ein Schüttgewicht von 0,50 auf. Der bei der Körnung anfallende Staub betrug etwa 20 % des Fertigtornes und wird stets dem nächsten Ansatz zugesetzt, so daß das Ausgangsmaterial restlos auf Fertigtorn verarbeitet werden kann. Die hervorragende Eignung der verfahrensgemäß hergestellten Feinreinigungsmassen ergibt sich daraus, daß diese Masse 15 bis 20 % ihres Gewichtes an Schwefel aufzunehmen vermag, ohne daß da-

mit das Ende der Schwefelaufnahme erreicht ist.

Die weitere Aufteilung des aus der Mischvorrichtung entleerten, vorgetrockneten, noch wasserhaltigen Gemisches kann auch in der Weise erfolgen, daß die noch warme und plastische Masse durch Strangdrücken oder auf ähnliche Weise aufgeteilt wird. In diesem Falle schließt sich sofort die Fertigtrocknung der Stränge an. Durch gelindes Nachzerkleinern der fertiggetrockneten Stränge wird eine Reinigungsmasse von brauchbarer Korngröße ohne Anfall wesentlicher Staubanteile gewonnen.

15

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Herstellen von körnigen Reinigermassen für die Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasen unter Verwendung eines Gemisches von mehr als 5% Alkalicarbonaten mit

20

Oxyden und/oder Hydroxyden des Eisens, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile zuerst bei mäßig erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Wasser zu einem breiigen bis tropfbar flüssigen Gemenge innig verrührt werden und dieses Gemenge dann durch Erwärmen mit oder ohne gleichzeitigem Rühren unvollständig entwässert wird, worauf das Gemenge entweder nach Abkühlung auf etwa 20° in einem Feinbrecher zerkleinert oder noch heiß durch Strangdrücken aufgeteilt und mit heißer Luft fertiggetrocknet wird und im Falle der Verwendung von Strangdrücken die fertiggetrockneten Stränge nachzerkleinert werden.

25

30

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser aus dem breiig bis tropfbar flüssigen Gemenge durch Erwärmen zunächst mit und dann ohne Rühren unvollständig ausgetrieben wird.

40