

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

24. MÄRZ 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

2822

Nr 745 242

KLASSE 26d GRUPPE 8 04

M 148272 IVb/26d

Dr.-Ing. Gerhard Roesner, Dr.-Ing. Hellmut Ley und Ernst Wegener
in Frankfurt, Main,

sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verwendung von nach bekannten Verfahren ungesintert gewonnenem Fe_3O_4
als Gasreinigungsmasse

Patentiert im Deutschen Reich vom 23. Juli 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. Dezember 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus technischen Gasen, wie Kokereigas usw., werden Gasreinigungsmassen verwendet, die als wesentlichen Bestandteil Eisenverbindungen enthalten, wie Hydroxyde, beispielsweise Raseneisenerze. Als eine derartige Gasreinigungsmasse ist die aus Rückständen bei der Aluminiumherstellung gewonnene Luxmasse bekannt, die dem natürlichen Raseneisenerz in ihrer Wirkung ebenbürtig ist. Ihre Wiederbelebung erfolgt wie bekannt unter dem Einfluß atmosphärischen Sauerstoffs. Zur Regeneration der Masse hat man versucht, durch Extraktion des Schwefels dieselbe wieder verwendungsfähig zu machen. Die extrahierte Gasreinigungsmasse zeigt hierbei jedoch nicht dieselben guten Adsorptionseigenschaften wie die ursprüngliche. Im

allgemeinen wird jedoch die verbrauchte Masse abgeröstet, wobei ein wertloser Rückstand anfällt und nur das Röstgas verwertet werden kann. Dieser Nachteil wird durch die Reinigungsmasse nach der Erfindung vermieden.

Die Anwendung von künstlichem Eisenoxydhydrat in Verbindung mit den Alkalien ist unter dem Namen Luxmasse als Gasreinigungsmasse bekannt. Es ist ferner bekannt, das in dieser Masse wirksame Eisenhydrat aus natürlichem oder künstlichem Eisenoxyduloxyd durch Schmelzen mit Soda und Zufügung von Wasser herzustellen. Diese derart künstlich hergestellte Luxmasse besitzt an sich die gleichen guten Adsorptionseigenschaften wie die als Nebenerzeugnis anfallende Luxmasse. Wie diese Luxmasse hat

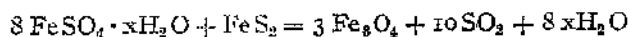
aber diese künstlich hergestellte Gasreinigungsmasse den Nachteil, daß sie sich nicht regenerieren läßt.

Demgegenüber besteht die Erfindung in der Verwendung von nach bekannten Verfahren ungesintert gewonnenem Fe_3O_4 als Gasreinigungsmasse und Wiederverwendung einer derartigen Gasreinigungsmasse nach Abrösten und Erhitzen derselben in neutraler Atmosphäre auf Temperaturen von 600 bis 1000° C, worauf eine Krümelung der Gasreinigungsmasse vorteilhaft mit 3 Teilen Fe_3O_4 auf 1 Teil Wasser erfolgt.

Das nach der Erfindung zu verwendende Fe_3O_4 als Gasreinigungsmasse wird beispielsweise durch Umsetzung von ferrioxydhaltigen Stoffen, etwa Eisenerzen oder Kiesab-

bränden mit Sulfid- oder Elementarschwefel, ungesintert gewonnen, wie dies beispielsweise nach dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 1 001 536 bekannt ist. Ferner kommen Umsetzungen von Eisensulfat mit Schwefeleisen zu Eisenoxyduloxyd nach bekannten Gleichungen in Frage (vgl. österreichische Patentschrift 91 171).

Nach einem eigenen Vorschlag, der nicht zum Stande der Technik gehört, kann $FeSO_4$ vorteilhaft mit so geringen Mengen an schwefelhaltigen Zuschlägen bei Temperaturen zwischen 600 und 700° C und indirekter Beheizung umgesetzt werden, daß neben Wasserdampf und Schwefeldioxyd ausschließlich Fe_3O_4 ungesintert erhalten wird, beispielsweise nach der Gleichung



Ferrioxydhaltige Abbrände enthalten, wie gefunden wurde, noch einen solchen Gehalt an Sulfidschwefel, daß durch Erhitzen in inerte Gasatmosphäre, also unter nicht oxydierenden Bedingungen, eine restlose Umsetzung zu Fe_3O_4 neben SO_2 nach an sich bekannten Reaktionen erfolgt. Unter dem Gesichtspunkt der Herstellung der Masse nach der Erfindung braucht man also derartige Abbrände gar nicht restlos zu entschwefeln, vielmehr nur so weit, daß ein ausreichender Gehalt an Schwefel verbleibt, um die gewünschte Reaktion zu erzielen. Um die auf die vorbeschriebene Weise erzeugte magnetische Eisenoxystufe Fe_3O_4 zur Verwendung als Gasreinigungsmasse geeignet zu machen, wird sie nach einem weiteren Merkmal der Erfindung, beispielsweise durch Zusatz von Wasser etwa im Verhältnis 3:1 gekrümelt, wozu im übrigen alle in der Zementtechnik hierzu geeigneten Verfahren und Apparaturen Verwendung finden können. Diese gekrümelte

Gasreinigungsmasse nach der Erfindung besitzt eine mindestens so große, teilweise sogar bessere Gasdurchlässigkeit als die bekannten Gasreinigungsmassen. Auch in chemischer Hinsicht wurde ihre Überlegenheit gegenüber den bekannten Gasreinigungsmassen durch Versuche erhärtet. So behud sich die Eisenoxyduloxymasse nach der Erfindung bei 30% Wassergehalt mit 37,5% Schwefel, wogegen eine Mischung von Luxmasse und Raseneisenerze sich unter gleichen Versuchsbedingungen mit nur 29,2% Schwefel auflud. Die Versuchsbedingungen wurden hierbei nach dem in der Brennstoffchemie, 1932, S. 201/221, beschriebenen Verfahren durchgeführt, bei dem die Temperaturen bei Aufladung bzw. Wiederbelebung auf konstant 20 bzw. 40° C durch Kühlung eingestellt werden. Bei dieser Vergleichsweise wurde der Widerstand der beiden Massen in den Absorptionstürmen gemessen und wie folgt ermittelt:

	Bei der Masse nach der Erfindung Fe_3O_4	Bei Luxmasse Raseneisenerz
Vor der 1. Beladung	2 mm Wasser	2 mm Wasser
Nach - 1. -	2 - -	3 - -
- - 1. Wiederbelebung	3 - -	5 - -
- - 2. -	3 - -	6 - -
- - 3. Beladung	3 - -	10 - -
- - 3. Wiederbelebung	3 - -	10 - -

Zur Wiederverwendung der Gasreinigungsmasse nach der Erfindung wird zunächst in an sich bekannter Weise der Schwefelgehalt abgeröstet. Hierauf wird die Masse zweckmäßig im gleichen Arbeitsgang, beispielsweise in einem Drehrohrofen, dessen oxydie-

rende Atmosphäre auf neutrale umgestellt wird, auf 600 bis 1000° C erhitzt und in neutraler Atmosphäre abgekühlt. Hierbei setzt sich der durch die voraufgegangene Abröstung nicht vollständig zu entfernende Sulfidschwefel, wie nachträglich erkannt wurde, noch-

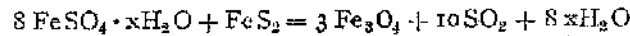
aber diese künstlich hergestellte Gasreinigungsmasse den Nachteil, daß sie sich nicht regenerieren läßt.

Dagegenüber besteht die Erfindung in der Verwendung von nach bekannten Verfahren ungesintert gewonnenem Fe_3O_4 als Gasreinigungsmasse und Wiederverwendung einer derartigen Gasreinigungsmasse nach Ab-
rösten und Erhitzen derselben in neutraler Atmosphäre auf Temperaturen von 600 bis 1000° C, worauf eine Krümelung der Gasreinigungsmasse vorteilhaft mit 3 Teilen Fe_3O_4 auf 1 Teil Wasser erfolgt.

Das nach der Erfindung zu verwendende Fe_3O_4 als Gasreinigungsmasse wird beispielsweise durch Umsetzung von ferrioxydhaltigen Stoffen, etwa Eisenerzen oder Kiesab-

bränden mit Sulfid- oder Elementarschwefel, ungesintert gewonnen, wie dies beispielsweise nach dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 1 001 536 bekannt ist. Ferner kommen Umsetzungen von Eisensulfat mit Schwefeleisen zu Eisenoxyduloxyd nach bekannten Gleichungen in Frage (vgl. österreichische Patentschrift 91 171).

Nach einem eigenen Vorschlag, der nicht zum Stande der Technik gehört, kann $FeSO_4$ vorteilhaft mit so geringen Mengen an schwefelhaltigen Zuschlägen bei Temperaturen zwischen 600 und 700° C und indirekter Beheizung umgesetzt werden, daß neben Wasserdampf und Schwefeldioxyd ausschließlich Fe_3O_4 ungesintert erhalten wird, beispielsweise nach der Gleichung



Ferrioxydhaltige Abbrände enthalten, wie gefunden wurde, noch einen solchen Gehalt an Sulfidschwefel, daß durch Erhitzen in inerte Gasatmosphäre, also unter nicht oxydierenden Bedingungen, eine restlose Umsetzung zu Fe_3O_4 neben SO_2 nach an sich bekannten Reaktionen erfolgt. Unter dem Gesichtspunkt der Herstellung der Masse nach der Erfindung braucht man also derartige Abbrände gar nicht restlos zu entschwefeln, vielmehr nur so weit, daß ein ausreichender Gehalt an Schwefel verbleibt, um die gewünschte Reaktion zu erzielen. Um die auf die vorbeschriebene Weise erzeugte magnetische Eisenoxystufe Fe_3O_4 zur Verwendung als Gasreinigungsmasse geeignet zu machen, wird sie nach einem weiteren Merkmal der Erfindung, beispielsweise durch Zusatz von Wasser etwa im Verhältnis 3:1 gekrümelt, wozu im übrigen alle in der Zementtechnik hierzu geeigneten Verfahren und Apparaturen Verwendung finden können. Diese gekrümelte

Gasreinigungsmasse nach der Erfindung besitzt eine mindestens so große, teilweise sogar bessere Gasdurchlässigkeit als die bekannten Gasreinigungsmassen. Auch in chemischer Hinsicht wurde ihre Überlegenheit gegenüber den bekannten Gasreinigungsmassen durch Versuche erhärtet. So belud sich die Eisenoxyduloxymasse nach der Erfindung bei 30% Wassergehalt mit 37,5% Schwefel, wogegen eine Mischung von Luxmasse und Raseneisenerze sich unter gleichen Versuchsbedingungen mit nur 29,2% Schwefel auflud. Die Versuchsbedingungen wurden hierbei nach dem in der Brennstoffchemie, 1932, S. 201/221, beschriebenen Verfahren durchgeführt, bei dem die Temperaturen bei Aufladung bzw. Wiederbelebung auf konstant 20 bzw. 40° C durch Kühlung eingestellt werden. Bei dieser Vergleichsweise wurde der Widerstand der beiden Massen in den Absorptionstürmen gemessen und wie folgt ermittelt:

	Bei der Masse nach der Erfindung Fe_3O_4	Bei Luxmasse Raseneisenerz	
Vor der 1. Beladung	2 mm Wasser	2 mm Wasser	105
Nach - 1. -	2 - -	3 - -	110
- - 1. Wiederbelebung	3 - -	5 - -	
- - 2. -	3 - -	6 - -	
- - 3. Beladung	3 - -	10 - -	
- - 3. Wiederbelebung	3 - -	10 - -	115

Zur Wiederverwendung der Gasreinigungsmasse nach der Erfindung wird zunächst in an sich bekannter Weise der Schwefelgehalt abgeröstet. Hierauf wird die Masse zweckmäßig im gleichen Arbeitsgang, beispielsweise in einem Drehrohrofen, dessen oxydie-

rende Atmosphäre auf neutrale umgestellt wird, auf 600 bis 1000° C erhitzt und in neutraler Atmosphäre abgekühlt. Hierbei setzt sich der durch die vorausgegangene Abröstung nicht vollständig zu entfernende Sulfidschwefel, wie nachträglich erkannt wurde, noch-

5 mals mit dem gebildeten Ferrioxyd zu Fe_3O_4 um. Überraschenderweise reicht der restliche Gehalt von etwa 2 bis 3% Sulfidschwefel in der abgerösteten Reinigungsmasse nach der Erfindung aus, um im Enderzeugnis ein über 95% magnetisches Eisenoxyd zu erhalten. Es werden also durch dieses Verfahren die an sich bekannten Zuschläge von Sulfidschwefel erspart.

10 Auch nach mehrmaliger Wiederverwendung der Reinigungsmasse nach der Erfindung wird die Aktivität der Masse eher begünstigt als irgendwie schädlich beeinflusst. So zeigte sich nach der ersten Wiederverwendung eine Schwefelaufnahme von 43,8%,
15 nach der zweiten eine solche von 48,8% und nach der dritten sogar von 54,1%.

20 Gegenüber den eingangs geschilderten bekannten Gasreinigungsmassen, die unter Zusatz von Alkalien hergestellt worden sind, besitzt die nach der Erfindung zu verwendende Gasreinigungsmasse den Vorteil, daß sie nur aus Fe_3O_4 , welches nach bekannten Reaktionen hergestellt worden ist, besteht, ohne jeg-

lichen die Aktivität beeinflussenden Zusatz. 25 Nur diese Masse besitzt den entscheidenden Vorteil, daß sie in der beschriebenen Weise sich beliebig oft regenerieren läßt, ohne ihre ursprüngliche Aktivität einzubüßen.

PATENTANSPRUCH: 30

Verwendung von nach bekannten Verfahren ungesintert gewonnenem Fe_3O_4 als Gasreinigungsmasse und Wiederverwendung einer derartigen Gasreinigungsmasse 35 nach Abrösten und Erhitzen derselben in neutraler Atmosphäre auf Temperaturen von 600 bis 1000° C, worauf eine Krümelung der Gasreinigungsmasse vorteilhaft mit 3 Teilen Fe_3O_4 auf 1 Teil Wasser 40 erfolgt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden: 45

deutsche Patentschriften Nr. 78 898, 18 174.