

20 kwietnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C10K 1/34

K A

# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 7253.

Kl. 26 d 8.

**Franz Fischer**  
(Mülheim-Ruhr, Niemcy)  
i **Hans Tropsch**  
(Mülheim-Ruhr, Niemcy).

### Sposób odsiarkowywania gazów.

Zgłoszono 12 maja 1926 r.

Udzielono 28 marca 1927 r.

Pierwszeństwo: 29 czerwca 1925 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu odsiarkowywania gazów i par zapomocą przeprowadzania zawartych w nich związków siarkowych, zawierających węgiel, w siarkowodor i absorbcję wytworzonego siarkowodoru. W tym celu proponowano dotychczas stosować substancje kontaktowe, szczególnie tlenki metali, mianowicie tlenek cynku i prowadzić gazy i pary ponad temi tlenkami metali i tym podobnymi substancjami pod bardzo wysokim ciśnieniem. Proponowano również stosować w tym celu metale grupy żelaza, przyczem jednakże w praktyce otrzymano gazy, zawierające 17 g siarki na 100 m<sup>3</sup> gazu (porównaj Evans J. Soc. Chem. Ind. 34,9

(1915). Ten niepomysłny wynik należy przypisać niedostatecznej, względnie zbyt krótkotrwałej aktywności zwykłych substancji kontaktowych.

Okazało się obecnie, że można otrzymać stale czynną substancję kontaktową, jeżeli miało proszkowany metal kontaktowy dokładnie zmieszać z substancjami nieorganicznymi, stałymi w temperaturze reakcji, jak np. z zasadami lub bezwodnikami kwasów, przyczem stosuje się także środki kontaktowe, które poza tem nie powodują zmian w traktowanych gazach lub ich mieszaninach. Tego rodzaju substancja kontaktowa zachowuje swe czynne właściwości w ciągu całych miesięcy. Można

przytem pracować w temperaturze 400° do 600° C przy ciśnieniu atmosferycznem i wtedy wszystkie związki siarkowe, zawarte w gazie, przekształcają się na dający się łatwo absorbować siarkowodór. Trwałość tego materiału kontaktowego jest tak wielka, że przy jego użyciu zupełnie zbyteczne jest uprzednie usuwanie zawartego w przerabianych gazach wolnego siarkowodoru, aby potem dopiero przy pomocy substancji kontaktowej według wynalazku niniejszego przeprowadzić w siarkowodór pozostałe związki siarkowe, natomiast można przeprowadzać bezpośrednio gaz surowy ponad taką substancję kontaktową. Po usunięciu siarkowodoru przez absorbcję lub temu podobne gaz taki lub mieszanina gazowa jest praktycznie wolną od wszystkich związków siarkowych. W ten sposób można naprzykład obniżyć zawartość siarki w gazach do 0,1 g na 100 m<sup>3</sup>.

Według wynalazku niniejszego jako metale kontaktowe stosuje się przeważnie metale lub stopy metali, których punkt topliwości leży poniżej temperatury reakcji, jak, np. ołów i cynę. Przy zastosowaniu takich metali lub stopów dokładne ich zmieszanie z substancjami nieorganicznymi, stałymi w temperaturze reakcji, np. z zasadami, albo bezwodnikami kwasowymi zapobiega zbijaniu się i łączeniu się tych metali w krople w temperaturze reakcji. Stąd wynika, że dla łatwo topliwych metali wskazane jest stosować jako podłoże, względnie dodawać materiały o dużej powierzchni, np. mocno porowate.

Można, np. jako substancję kontaktową stosować chromian ołowiu, przyczem wskutek redukującego działania przerabianego gazu wytwarza się mieszanina tlenku chromu i mialko rozdrobnionego ołowiu, wykonująca pożądaną działanię i zachowująca je w przeciągu całych miesięcy. Zamiast chromianów można używać także innych soli, np. krzemianów, glinianów i tym podobnych, albo też takich soli, których za-

sadową część stanowi czynny metal, jak, np. ołowian wapnia. Do takich soli można dodawać także i innych materiałów, a mianowicie, w celu wzmocnienia działania, np. miedzi lub tlenku miedzi, albo w celu powiększenia powierzchni, np. ziemi okrzemkowej lub tej podobnej. Można również stosować mieszaniny wyżej wspomnianych oraz innych czynnych soli. Jako materiał wyjściowy można też zastosować wolny metal i mechanicznie zmieszać go z substancją nieorganiczną stałą w temperaturze reakcji; albo wreszcie w celu przygotowania materiału kontaktowego, można sól organiczną, np. octan ołowiu wysuszyć oraz rozpostrzeć, na stałym materiale nieorganicznym o dużej powierzchni, jak, np. na porowatych skorupach glinianych, albo pumeksie.

Przy wyborze odpowiednich środków kontaktowych, należy brać pod uwagę rodzaj gazów, albo par oczyszczanych. Jeżeli idzie o oczyszczanie gazów bez wywołania w nich innych zmian chemicznych oprócz odsiarkowania, to szczególnie korzystne okazały się w tym celu środki kontaktowe, nie zawierające metali grupy żelaza. Można więc w ten sposób przez działanię środka kontaktowego całkowicie uwolnić od siarczku węgla i innych związków siarki wszelkie gazy techniczne, jak gaz świetlny, generatorowy, wodny i tym podobne, redukując ilościowo związki siarkowe na siarkowodór, który następnie w znany sposób ilościowo usuwa się zapomocą masy czyszczącej dla gazów, albo zapomocą węgla aktywnego. Tak oczyszczone gazy można poddać dalszej obróbce zapomocą innych katalizatorów, bez obawy „zatrucia” tych ostatnich siarką, podczas gdy z drugiej strony cała siarka, zawarta pierwotnie w gazie, może być wydzielona w postaci pierwiastka z otrzymanego siarkowodoru.

Przykład wykonania. W rurze o przekroju 5 cm<sup>2</sup> na przestrzeni 60 mm rozpo-

ściera się 300 cm<sup>3</sup> masy kontaktowej, składającej się z chromianu ołowiu i tlenku miedzi. Masę tę najprzód redukuje się gazem redukującym, np. wodorem, gazem wodnym, albo generatorowym przy 400° C tak, że masa ta nie wykazuje więcej właściwości utleniających. Nie wykazuje ona również, ani zdolności wydzielania węgla z gazów, zawierających tlenek węgla, ani zdolności do wytwarzania metanu, przeciwnie zaś odznacza się jedynie właściwością wydzielania siarkowodoru z organicznych związków siarkowych, zawartych w gazach. Po przejściu gazu ponad masą kontaktową siarkowodor usuwa się zapomocą zwykłych środków, np. rudy podarniowej albo aktywnego węgla. Przy stosowaniu tych mas kontaktowych idzie więc nie o środek pochłaniający do związków siarkowych, lecz o katalizator, powodujący wytwarzanie siarkowodoru. Z tego powodu też masa taka może być używana przez dowolnie długi czas. Tak, np. przez wyżej wspomniane 300 cm<sup>3</sup> masy kontaktowej przez całe miesiące przepuszczano gaz przy temperaturze 500° C z szybkością 1 m<sup>3</sup> na godzinę, przyczem aktywność masy kontaktowej nie uległa obniżeniu. Stwierdzono również, że przez wyżej wspomnianą masę można przeprowadzić więcej gazu, niż 1 m<sup>3</sup> na godzinę.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odsiarkowywania gazów przez przeprowadzanie związków siarki, zawierających węgiel, w siarkowodor zapomocą substancji kontaktowych i absorpcji siarkowodoru, znamienny tem, że jako środki kontaktowe stosuje się miało rozdrobione metale, dokładnie zmieszane z substancjami nieorganicznymi, stałymi w temperaturze reakcji, jak, np. zasady albo bezwodniki kwasowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny ten, że stosuje się takie metale lub stopy metali, których temperatura topliwości jest niższą, niż temperatura reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się takie materiały kontaktowe, które w przerabianych gazach albo ich mieszaninach nie wywołują poza tem zmian.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się jako nietopliwe w temperaturze reakcji podłoże dla metalu kontaktowego podłoże o dużej powierzchni np. bardzo porowate.

F r a n z F i s c h e r.  
H a n s T r o p s c h.  
Zastępca: M. Brokman,  
rzecznik patentowy.