

280000643

Miersburg
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 311 ABL

19. APRIL 1944

Unser Zeichen: O.Z. 14693

We/Hö

Ludwigshafen a. Rh., den 4. April 1944.

Verfahren zur Verwertung schwefelwasserstoffhaltiger Gase.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, um Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffhaltige Gase zur Schwefelgewinnung zu verwerten, doch haben nur wenige praktische Bedeutung erlangt. Die älteste Arbeitsweise ist das bekannte Verfahren von Claus, bei dem der Schwefelwasserstoff oder das schwefelwasserstoffhaltige Gas mit der für die Oxydation zu Schwefel notwendigen Menge Luft oder Sauerstoff über Katalysatoren, wie Eisenoxyd oder Bauxit, geleitet wird. Da die Umsetzung stark exotherm ist und die Temperatur im Katalysator nicht über eine gewisse Höhe ansteigen darf, kann man den Katalysator nur schwach belasten und braucht daher sehr grosse Vorrichtungen, die teuer sind und viel Platz erfordern. Ausserdem erfordert die Abscheidung des Schwefels aus den Reaktionsgasen weitere umfangreiche Vorrichtungen, wie Elektrofilter oder Fliehkraftabscheider. Vor allem aber verläuft die Umsetzung nicht vollständig, sodass schwefelhaltige Abgase entstehen, die nur schwer unschädlich zu machen sind.

In neuerer Zeit haben sich daher andere Arbeitsweisen in zunehmendem Masse eingebürgert. Man kann z.B. die schwefelwasserstoffhaltigen Gase zu einem Drittel zu Schwefeldioxyd verbrennen, sie dann mit den unverbrannt gebliebenen zwei Dritteln mischen und nun durch Überleiten über einen Katalysator elementaren Schwefel gewinnen. Nach einer anderen Arbeitsweise wird der Schwefelwasserstoff mit der für die Oxydation zu Schwefel theoretisch notwendigen Menge Luft oder Sauerstoff umgesetzt, die dabei freiwerdende Wärmemenge zur Dampferzeugung ausgenutzt und das schwefelwasserstoff- und schwefeldioxydhaltige Gas, zweckmässig nach Abscheidung der Hauptmenge des darin enthaltenen Schwefels, an einem Katalysator weiter umgesetzt.

Auch bei diesen Verfahren wird jedoch keine restlose Umsetzung erzielt, sondern es treten durch einen unvermeidlichen Gehalt der Abgase an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd Schwefelverluste auf. Auch sind zur Durchführung dieser Verfahren umfangreiche Kontaktöfen, Fliehkraftabscheider, Elektrofilter und dergl. notwendig, die eine sorgfältige Überwachung und Instandhaltung

erfordern.

Es wurde nun gefunden, dass man Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffhaltige Gasgemische in besonders einfacher Weise und sehr wirtschaftlich fast vollständig verwerten kann, wenn man das schwefelwasserstoffhaltige Gas mit der zur Umsetzung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu Schwefel notwendigen Menge Luft oder Sauerstoff in der Flamme verbrennt, wobei ein grosser Teil des ursprünglich vorhandenen Schwefelwasserstoffs in elementaren Schwefel umgewandelt wird, die hierbei gebildeten Gase, gegebenenfalls nach teilweiser Kühlung, unter weiterer Kühlung in innige Berührung mit flüssigem Schwefel bringt, die hierbei verbleibenden Gase von neuem mit Luft oder Sauerstoff, und zwar jetzt im Überschuss, umsetzt, um die noch vorhandenen Reste von Schwefelwasserstoff und Elementarschwefel durch Verbrennung in Schwefeldioxyd überzuführen, und das entstehende, Schwefeldioxyd enthaltende Abgas, gegebenenfalls nach entsprechender Kühlung, in bekannter Weise in Schwefelsäure überführt.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs in der ersten Verfahrensstufe kann mit Hilfe der verschiedenartigsten Gasbrenner durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, eine mit feuerfesten Steinen ausgemauerte kleine Zündkammer zu verwenden, die zu Beginn unter Verwendung von Heizgas auf Rotglut erhitzt wird.

Gewünschtenfalls kann man nun einen Teil der bei der Oxydation entstehenden Reaktionswärme in einer beliebigen Vorrichtung zur Gaskühlung abführen. Für diesen Zweck eignet sich besonders gut ein Dampfkessel, der durch Veränderung des Druckes des erzeugten Dampfes sehr bequem eine Einstellung der Temperatur der aus dem Kessel austretenden Gase gestattet. Man kann den Kessel oder eine andere Vorrichtung zur Gaskühlung so betreiben, dass aus ihnen bereits ein Teil des durch die Verbrennung gewonnenen Schwefels abgezogen wird, doch ist dies nicht erforderlich.

Die Gase gelangen nun in einen Wascher, in dem sie unter weiterer Kühlung in innige Berührung mit flüssigem Schwefel gebracht werden. Dieser Wascher kann z.B. mit Raschigringen oder mit anderen bekannten Füllkörpern gefüllt oder als Regenwascher ausgebildet werden. Er wird am besten nicht isoliert, damit die Wascherwandung mit als Kühlfläche wirken kann. In diesem Wascher

wird nicht nur der im Gas bereits vorhandene elementare Schwefel niedergeschlagen, sondern auch eine weitere, überraschend weitgehende Umsetzung des noch vorhandenen Schwefelwasserstoffs und Schwefeldioxyds zu Schwefel erzielt. Der aus dem Wascher ablaufende Schwefel wird gekühlt und dann im Kreislauf wieder auf den Wascher zurückgeführt. Lediglich der durch die Kondensation und weitere Umsetzung entstehende Schwefelüberschuss wird fortlaufend oder in zeitlichen Abständen abgezogen. Eine Berieselung der Raschigring- oder sonstigen Füllkörperschicht ist nicht unbedingt nötig, vielmehr genügt unter Umständen der an den Füllkörpern sich von selbst ausbildende Schwefelrücklauf zur Erzielung der gewünschten Wirkung.

Die den Wascher verlassenden Gase enthalten noch gewisse Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, sowie je nach der Temperatur mehr oder minder grosse Mengen Schwefeldampf. Ihre Umsetzung zu Schwefeldioxyd nach Zusatz von Luft oder Sauerstoff erfolgt in an sich bekannter Weise durch Verbrennung in der Flamme oder an Katalysatoren. Die dabei auftretende Wärmemenge kann gleichfalls nutzbar gemacht werden, z.B. durch Kühlung der Gase in einem Dampfkessel.

Das geschilderte Verfahren bedeutet eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der bisher üblichen Aufarbeitung schwefelwasserstoffhaltiger Gase. Es ersetzt die umfangreiche und kostspielige Verwendung von Katalysatoren durch eine einfache Wäsche mit flüssigem Schwefel und bringt dadurch eine entsprechende Einsparung an Baustoffen, Platzbedarf und Instandhaltungskosten. Während bei den bisher bekannten Verfahren die Abgase wegen ihrer grossen Verdünnung und ihres hohen Wassergehalts nur mit Schwierigkeiten weiterverarbeitet werden können, können die im vorliegenden Falle entstehenden Abgase ohne weiteres auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass durch die Einstellung der Temperatur des Schwefelwaschers ganz nach Wunsch ein höherer oder niedrigerer Gehalt an elementarem Schwefel vor der Nachverbrennung eingestellt werden kann. Es wird dadurch trotz des Gehalts der Gase an bei der Oxydation gebildetem Wasser möglich, in der nachgeschalteten Schwefelsäurefabrik Schwefelsäure beliebiger Konzentration herzustellen, ohne dass als Hilfsmassnahme irgendeine Vortrocknung der Gase eingeschaltet werden muss.

Beispiel.

1000 m³ Gas mit einem Gehalt von 40 % Schwefelwasserstoff werden zusammen mit 1000 m³ Luft in einer Brennkammer verbrannt. Die dabei freiwerdende Wärme wird in einem Dampfkessel zum grossen Teil zur Erzeugung von Dampf von 20 atü verwendet. Die Gase treten mit einer Temperatur von 350° aus dem Kessel in einen Schwefelwascher über und werden dort mit Hilfe von ungepumptem flüssigem Schwefel auf 130° abgekühlt. Die dabei vom Schwefel aufgenommene Wärmemenge wird ausserhalb des Schwefelwaschers durch Verrühren des Schwefels mit Wasser in solcher Menge, dass das Wasser vollständig verdampft, abgeführt. Das den Schwefelwascher verlassende Gas enthält nur noch 8 % Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, sowie 0,08 % Schwefeldampf. Es wird nach Erwärmung auf 250° und nach Zusatz von 1800 m³ Luft in einem Nachverbrennungsofen zu Schwefeldioxyd umgesetzt und dann in eine Schwefelsäurefabrik geführt, aus der praktisch schwefelfreie Abgase entweichen.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Verwertung von Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen durch Umsetzung mit der zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel theoretisch notwendigen Menge Luft oder Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Oxydation entstehenden Gase unter Kühlung in innige Berührung mit flüssigem Schwefel gebracht, die verbleibenden Gase mit Luft oder Sauerstoff zu Schwefeldioxyd umgesetzt und dieses in Schwefelsäure übergeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Reaktionswärme zur Dampferzeugung ausgenutzt wird.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT