

30. Okt. 1944

280000647 *Rs*

*Marsburg*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14 991.

Ludwigshafen/Rh., den 24. Oktober 1944

We/Wg.

*Sabel  
Laudenklau } Kopie 8/1/40*

## Verfahren zur Reinigung von Gaswaschflüssigkeiten.

Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen schwachen gasförmigen Säuren aus Gasen werden häufig Waschflüssigkeiten verwendet, die Alkalisalze von Aminosäuren, insbesondere N-alkylierten Aminosäuren, als wirksamen Stoff enthalten. Solche Waschflüssigkeiten nehmen grosse Mengen der sauren Gase auf und geben sie beim Erhitzen wieder ab; manche davon zeichnen sich dadurch aus, dass sie Schwefelwasserstoff aus Gemischen mit Kohlendioxyd und anderen Gasen ganz besonders schnell und leicht aufnehmen.

Infolge der Kosten dieser Waschflüssigkeiten ist man gezwungen, Verluste daran möglichst zu vermeiden. Die Waschflüssigkeiten werden deshalb, wenn ihr Aufnahmevermögen für die sauren Gase nach längerem Gebrauch durch Einwirkung schädigender Stoffe zu sehr abgesunken ist, nach dem Vorschlag der Patentschrift 680 675 mit einer grösseren Menge einer starken Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, behandelt, zweckmässig bei erhöhter Temperatur, worauf die starke Säure wieder aus der Flüssigkeit entfernt wird, insbesondere durch Fällung als schwerlösliches Salz. Auf diese Weise wird das Aufnahmevermögen der Waschflüssigkeit für die sauren Gase wesentlich gehoben, in manchen Fällen bis auf etwa die Wirksamkeit einer neuen Waschflüssigkeit. Dagegen wird nicht erreicht, dass die gereinigte Waschflüssigkeit Schwefelwasserstoff so selektiv auswäscht wie eine neue, vielmehr ist zur Erzielung eines bestimmten niedrigen Schwefelwasserstoffgehaltes im gewaschenen Gas eine wesentlich grössere Menge der gereinigten Waschflüssigkeit nötig als bei Verwendung einer neuen. Die grössere Menge Waschflüssigkeit nimmt mehr Kohlendioxyd aus dem Gas auf, so dass das durch Erhitzen ausgetriebene Gas wesentlich weniger Schwefelwasserstoff enthält als bei Verwendung einer neuen Waschlösung.

Es wurde nun gefunden, dass man solche Waschflüssigkeiten in ihrer Wirksamkeit noch weiter verbessern und insbesondere auch ihre Selektivität weitgehend wieder herstellen kann, wenn man sie mit reduzierenden Stoffen behandelt, vorzugsweise in der Wärme, insbesondere bei etwa dem Siedepunkt der Flüssigkeit. Als Reduktionsmittel eignen sich beispielsweise Hydroxylamin und Chrom-2-salze, ferner Schwermetalle, die in saurer Lösung Wasserstoff entwickeln und deren Ionen sich leicht, z.B. durch Schwefelwasserstoff oder Sulfide, wie Alkali- oder Erdalkalisulfide, oder als Hydroxyde quantitativ fällen lassen, z.B. Eisen, Aluminium und Zink. Von diesen wirkt Zink wegen seines hohen Reduktionspotentials besonders vorteilhaft. Man kann die Reduktion auch mittels elektrolytisch in der Waschflüssigkeit entwickeltem Wasserstoff durchführen.

Durch eine Behandlung mit Reduktionsmitteln in der genannten Weise wird das Aufnahmevermögen der Waschflüssigkeit noch mehr als bei dem Verfahren nach der Patentschrift 680 675 dem der ursprünglichen Waschflüssigkeit wieder angenähert. Auch die Selektivität der Flüssigkeit wird erhöht, erreicht jedoch vielfach nicht den ursprünglich vorhandenen Wert. Um auch eine hohe Selektivität der Flüssigkeit zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Behandlung mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Aldehyden durchzuführen. Als solche kann man beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd oder Paraldehyd, ferner Propionaldehyd oder Butyraldehyd verwenden. Beim Arbeiten in Gegenwart von Aldehyden verwendet man zweckmässig solche Reduktionsmittel, die mit dem Aldehyd nicht reagieren; man vermeidet also vorteilhaft das Arbeiten mit Hydroxylamin oder ähnlichen Stoffen.

Wenn die zu behandelnde Waschflüssigkeit zum Reinigen von Gasen gedient hat, die ausser Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd keine wesentlichen Mengen anderer Verunreinigungen enthalten und insbesondere frei von Cyanwasserstoff und Sauerstoff sind, so behalten diese Flüssigkeiten auch nach sehr langem Gebrauch ihr Waschvermögen, büssen aber nach Jahren doch einen Teil ihrer Selektivität ein. Diese wird durch die genannte Behandlung mit Reduktionsmitteln und Aldehyden wieder hergestellt, ohne dass es erforderlich ist, vorher eine Behandlung mit starken Säuren nach den Angaben der Patentschrift 680 675 durchzuführen. Wurden die

Waschflüssigkeiten dagegen zur Behandlung sehr unreiner Gase verwendet, insbesondere solcher, die auch Cyanwasserstoff und bzw. oder Sauerstoff enthalten, so ist es zweckmässig, vor der Behandlung mit den Reduktionsmitteln und gegebenenfalls Aldehyden eine Behandlung nach der Patentschrift 680 675 durchzuführen. In diesem Falle erfolgt die reduzierende Behandlung zweckmässig in der stark sauren Lösung, während sie sonst auch in schwach saurer oder neutraler Lösung durchgeführt werden kann.

#### Beispiel 1.

Eine 40%ige Lösung des Kaliumsalzes der Diäthylaminopropionsäure war 1 Jahr lang zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff aus Schieferschwelgasen benutzt worden, bis sie noch etwa 30 % des ursprünglichen Waschvermögens besass. Durch Behandlung mit Schwefelsäure nach der Patentschrift 680 675 erlangte sie etwa 85 % des Waschvermögens von neuer Waschflüssigkeit.

Behandelt man diese Waschflüssigkeit aber anschliessend an die Erhitzung mit Säure mit naszierendem, elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff ohne Aldehyd bei etwa 90° und arbeitet auf die übliche Weise auf, so besitzt die Waschflüssigkeit 95 % des Waschvermögens einer neuen.

Setzt man während der Behandlung mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff auf 1 Liter der ursprünglichen Waschflüssigkeit 25 g Metaldehyd zu, so besitzt die Waschflüssigkeit nach Entfernung der Schwefelsäure und Zugabe der richtigen Alkalimenge gleichfalls 95 % des Waschvermögens einer neuen, ist aber insofern noch weiter verbessert, als bei der Reinigung eines bestimmten Gases mit 10 g Schwefelwasserstoff im m<sup>3</sup> auf 1 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> die nur mit Schwefelsäure behandelte Waschflüssigkeit die 3fache, die mit Schwefelsäure und Wasserstoff behandelte die 2,5fache und die ausserdem mit Metaldehyd behandelte wie eine neue Waschflüssigkeit nur die 1,5fache Menge Kohlendioxyd bei sonst gleichen Temperatur- und Waschbedingungen mit auswäscht (etwa entsprechend einem Gehalt von 25 bzw. 28 bzw. 40 % Schwefelwasserstoff in dem aus der Waschflüssigkeit beim Erhitzen ausgetriebenen Gas). Das aus der neuen Waschflüssigkeit und der mit Metaldehyd behandelten beim Erhitzen ausgetriebene Schwefelwasserstoff-Kohlendioxyd-Gemisch lässt sich ohne Schwierigkeiten im Clausofen auf Schwefel verarbeiten.

Beispiel 2.

Eine Lösung der Kaliumsalze eines Gemisches von Aminosäuren, das durch Hydrolyse von Eiweiss enthaltenden Abfällen hergestellt wurde, war  $\frac{1}{2}$  Jahr lang zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff aus wenig gereinigten Schwelgasen benutzt worden. Danach besass sie nur noch 50 % des Waschvermögens einer neuen Waschflüssigkeit und lieferte mit dem erwähnten Schwelgas beim Austreiben ein 50 % Schwefelwasserstoff enthaltendes Gas. Wurde diese Waschflüssigkeit nach Patent 680 675 gereinigt, so zeigte sie 80 % des Aufnahmevermögens für saure Gase, verglichen mit neuer Waschflüssigkeit, und lieferte mit dem gleichen Schwelgas beim Austreiben ein Gas mit 55 % Schwefelwasserstoff. Wird schliesslich die Waschflüssigkeit nach der Behandlung mit Schwefelsäure mit 50 Liter 30 %igem Formaldehyd und mit 45 kg Zinkspänen je  $m^3$  Waschflüssigkeit 24 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, darauf der Formaldehyd abdestilliert und die Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Kalk zur Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff oder Calciumsulfid behandelt und dann auf bekannte Weise aufgearbeitet, so besitzt die so erhaltene Waschflüssigkeit 90 % der Aufnahmefähigkeit für saure Gase (verglichen mit neuer), und liefert beim Austreiben ein Gas, das 65 bis 70 % Schwefelwasserstoff enthält, während die neue Waschflüssigkeit ein 70 bis 72 %iges Gas liefert.

Beispiel 3.

Eine Waschlösung, wie in Beispiel 1 beschrieben, hatte 3 Jahre lang zur Reinigung eines auf Grund seiner Herstellung sehr reinen Wassergases gedient. Ihr Aufnahmevermögen für saure Gase betrug noch 90 % einer neuen Waschflüssigkeit, aber die Selektivität hatte so abgenommen, dass neben Schwefelwasserstoff so grosse Mengen Kohlendioxyd mit ausgewaschen wurden, dass das durch Kochen ausgetriebene Gemisch von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd im Clausofen nur unter starker Ausbeuteminderung mit Luft zu Schwefel verbrannt werden konnte.

Diese Waschflüssigkeit wird nun wie folgt behandelt: Nach Einengen auf das halbe Volumen und Fällen der Hauptmenge des Alkalis als Bicarbonat wird die Waschflüssigkeit mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass sie 100 g/Liter freie Säure ent-

hält. 100 Liter der sauren Lösung werden dann mit 12 Liter 30 %igem Formaldehyd und 16 kg Eisenspänen 24 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wird der Formaldehyd abdestilliert. Durch Neutralisation mit Kalk wird die grösste Menge Eisen ausgefällt, der Rest des Eisens wird durch Einleiten von Luft in dreiwertiges Eisen übergeführt und so gefällt. Mit Bariumhydroxyd werden die Reste Schwefelsäure und mit Kohlendioxyd die Erdalkalien aus der Waschflüssigkeit entfernt. Schliesslich wird das als Bicarbonat zu Anfang des Reinigungsvorgangs ausgefallte Alkali wieder zugefügt. Die so erhaltene gereinigte Waschflüssigkeit ist neuwertig und liefert beim Austreiben ein Gas, das sich gut im Clausofen auf Schwefel verarbeiten lässt.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Reinigung von Alkalisalze von Aminosäuren enthaltenden Gaswaschflüssigkeiten, die zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff aus kohlendioxydhaltigen Gasen bei niedriger Temperatur dienten und durch Erhitzen wiederbelebt wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Waschflüssigkeiten in saurer oder neutraler Lösung, zweckmässig in der Wärme, mit reduzierenden Mitteln behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit reduzierenden Mitteln in Gegenwart von Aldehyden durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaswaschflüssigkeiten vor der Behandlung mit reduzierenden Mitteln und gegebenenfalls Aldehyden einer Reinigung nach dem Verfahren der Patentschrift 680 675 unterworfen werden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT