

TITLE PAGE

5. Abscheidung von Schwefelwasserstoff
aus Gasen.
Separation of hydrogen sulfide from gases.

Frame Nos. 70 - 76

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT



Unser Zeichen: O.Z.12388. We/P.

Ludwigshafen a.Rh., den 10. Oktober 1940.

079

Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen.

Es ist seit langem bekannt, Schwefelwasserstoff dadurch aus Gasen zu entfernen, dass man sie mit Ammoniak versetzt und sie darauf zuerst mit gereinigtem Ammoniakwasser und dann mit reinem Wasser wäscht. Dieses Verfahren hat sich aber nicht einbürgern können, hauptsächlich aus folgenden Gründen: Wenn man ein Gas, das schwache gasförmige Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und Ammoniak enthält, mit Wasser berieselt, bildet sich eine Lösung, die die Ammoniumsalze der schwachen gasförmigen Säuren enthält, in der Regel aber stark verdünnt ist, sodass bei ihrer weiteren Verarbeitung viel Wärme, z.B. in Form von Dampf, aufgewendet werden muss. Wäscht man beispielsweise ein Kokereigas, das im cbm etwa 5-10 g Ammoniak und daneben 0,5-1% Schwefelwasserstoff und 2-3% Kohlendioxyd enthält, mit Wasser, so erhält man ein Gaswasser, das nur etwa 1-2% Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfid enthält. Dabei wird gleichzeitig nur ein kleiner Bruchteil, in der Regel nur etwa 20-30%, des im Rohgas insgesamt enthaltenen Schwefelwasserstoffs ausgewaschen. Es kommt hinzu, dass der Schwefelwasserstoff, soweit er überhaupt gewonnen werden kann, stark mit Kohlensäure verdünnt ist und daher nur schwierig oder überhaupt nicht verwertet werden kann.

Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, die Gasreinigung mit Hilfe von Ammoniak zu verbessern, doch hat sich bisher keine

praktisch brauchbare Lösung ergeben. Allen diesen Vorschlägen ist gemeinsam, dass ausser dem Schwefelwasserstoff stets auch erhebliche Mengen Kohlensäure aus den Gasen ausgewaschen werden, obwohl deren Entfernung aus dem Gas häufig gar nicht erforderlich ist, und obwohl der aus den Waschflüssigkeiten gewonnene Schwefelwasserstoff durch die Kohlensäure verdünnt wird, und dass die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus den Gasen unvollständig verläuft, oder dass sogar zunächst die Kohlensäure aus den Gasen entfernt wird, ehe die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs überhaupt gelingt. Eine selektive Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen, die auch Kohlensäure enthalten, ist erst durch einen Vorschlag möglich geworden, nach dem der Schwefelwasserstoff durch Wasser in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen, d.h. unterhalb etwa 5° , ausgewaschen werden soll. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass das Arbeiten bei tiefen Temperaturen, die man mit gewöhnlichem Kühlwasser nicht erreichen kann, zusätzliche Einrichtungen und laufende Kosten für die Kühlung erfordert, und dass bei den tiefen Temperaturen stets die Gefahr von Naphthalinausscheidungen aus dem Gas besteht, die zu Verstopfungen Anlass geben können.

Es wurde nun gefunden, dass man Schwefelwasserstoff aus Gasen, die auch Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in einfacher Weise durch Auswaschen mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak selektiv abscheiden kann, wenn man die Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit so kurz hält, dass praktisch keine Kohlensäure durch die Flüssigkeit aufgenommen wird. Bei dieser Behandlung nimmt das Gas Ammoniak auf, das in beliebiger Weise, z.B. durch eine Behandlung mit Säuren, aus dem Gas abgeschieden werden kann.

Das Verfahren ist von besonderer Bedeutung für die Reinigung von Destillationsgasen, wie Kokereigas und Schwelgas, die in der Regel

Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nebeneinander enthalten.

Es ist zwar bekannt, bei der Behandlung von Gasen, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthalten, mit alkalisch reagierenden Waschflüssigkeiten, die durch Erhitzen wiederbelebt werden, den Schwefelwasserstoff dadurch selektiv auszuwaschen, dass man die Berührungszeit des Gases mit der Flüssigkeit sehr kurz hält und für eine feine Verteilung der Flüssigkeit sorgt. Dieses bekannte Verfahren gibt aber keinen Hinweis auf das vorliegende, da wässrige Lösungen von Ammoniak nicht durch Erhitzen wiederbelebt werden können und sich auch sonst wesentlich anders verhalten als die bei den bekannten Verfahren benutzten Waschflüssigkeiten. Tatsächlich hat man eine solche Übertragung auch nicht versucht, sondern suchte die selektive Auswaschung des Schwefelwasserstoffs mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak in anderer Weise zu erreichen, insbesondere durch die oben erwähnte Anwendung tiefer Temperaturen. Gegenüber der Verwendung alkalisch reagierender Waschflüssigkeiten, die durch Erhitzen wiederbelebt werden, besteht ein wesentlicher Unterschied auch darin, dass im bekannten Fall eine feine Verteilung der Waschflüssigkeit unbedingt notwendig ist, wenn man den Schwefelwasserstoff selektiv auswaschen will; im vorliegenden Falle arbeitet man dagegen zweckmässig in Glockenbodenwäschern oder ähnlichen Vorrichtungen, in denen die Flüssigkeit nicht so fein verteilt wird.

Das für die Entfernung des Schwefelwasserstoffs benötigte Ammoniak kann entweder dem zu reinigenden Gas - wenn es nicht schon genügend Ammoniak enthält - oder dem zur Berieselung dienenden Wasser zugefügt werden, wobei die Berieselung also im letzten Fall mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak erfolgt.

Wenn das zu reinigende Gas nicht genügend Ammoniak enthält, kann es zweckmässig sein, aus der gebrauchten Waschflüssigkeit freies Ammo-

niak zu gewinnen und dieses der Gaswaschung wieder zuzuführen. Beispielsweise kann man die Flüssigkeit erhitzen, insbesondere durch Einleiten von Dampf, und dadurch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und gegebenenfalls Kohlensäure austreiben. Die Dämpfe können dann gekühlt werden, wobei ein verhältnismässig konzentriertes Gaswasser abgeschieden wird, das auch ziemlich viel freies Ammoniak enthält. Dieses kann dann unmittelbar für die Gaswaschung in der ersten Stufe verwendet werden. Man kann auch aus den beim Erhitzen der Waschflüssigkeit gebildeten Dämpfen zunächst eine konzentrierte Ammonsulfidlösung, die gegebenenfalls auch Ammoniumcarbonat enthält, abscheiden, und das übrig bleibende freie Ammoniak entweder unmittelbar dem rohen Gas zusetzen, oder es in Wasser zu einer 2-4% Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit lösen und mit dieser die Gaswaschung durchführen. Man kann aber für die Gaswaschung auch Flüssigkeiten verwenden, die höhere Ammoniakkonzentrationen aufweisen.

Die Waschflüssigkeit oder die beim Erhitzen daraus gebildeten Dämpfe können aber auch auf chemischem Wege zerlegt werden. Dies ist z.B. möglich, indem man die Flüssigkeit oder die daraus beim Erhitzen gebildeten Dämpfe mit starken organischen Basen oder auch mit schwachen nicht flüchtigen Säuren oder deren Salzen behandelt. Je nach der Art der verwendeten Stoffe wird entweder der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure gebunden und reines Ammoniak in Freiheit gesetzt, oder aber das Ammoniak wird gebunden, während die schwachen gasförmigen Säuren entweichen. Bei der Anwendung dieser Verfahren hält man zweckmässig Temperaturen zwischen etwa 50 und 90° ein. Arbeitet man beispielsweise mit starken organischen Basen oder mit alkalisch reagierenden Salzen der vorgenannten Art, so werden die schwachen gasförmigen Säuren, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, gebunden, wäh-

rend das Ammoniak ungebunden bleibt und aus der Lösung entweichen kann. Arbeitet man dagegen mit sauren Stoffen der oben genannten Art, so entweichen die schwachen gasförmigen Säuren, während das Ammoniak gebunden wird und durch nachträgliches Erhitzen aus den Lösungen in reiner Form gewonnen werden kann.

Man kann auch die gebrauchte Waschflüssigkeit erhitzen und die entweichenden Dämpfe zu einer konzentrierten Ammonsulfidlösung verdichten oder durch starke Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, leiten, wobei aus diesen Säuren Ammoniumsalze gebildet werden, während der Schwefelwasserstoff ungebunden entweicht und nunmehr beliebig weiterverarbeitet werden kann, z.B. auf Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure oder Sulfite, insbesondere Ammonsulfite, die zu Ammonsulfat umgesetzt werden können.

Das Verfahren kann unter gewöhnlichem oder auch unter erniedrigtem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Das Arbeiten unter erhöhtem Druck ist dann besonders vorteilhaft, wenn man das gereinigte Gas unter Druck weiterverarbeiten oder seiner Verwendung zuführen will, wie es z.B. bei der Ferngasversorgung oder auch bei vielen katalytischen Gasreaktionen der Fall ist. Beim Arbeiten unter erhöhtem Druck hat man den weiteren Vorteil, dass man auch eine etwa noch notwendige Feinreinigung des Gases unter erhöhtem Druck und dadurch in besonders wirksamer Weise durchführen kann. Z.B. kann man zur Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff das Gas einer Nachreinigung mit wässrigem Ammoniak unter erhöhtem Druck unterziehen und die hierbei gebildete Flüssigkeit zusammen mit der im Verfahren selbst gewonnenen verarbeiten.

Beispiel 1.

Man leitet stündlich 1000 cbm Kokereigas, das im cbm 6 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff, 50 g Kohlendioxyd und daneben 1,2% Cyanwasserstoff enthält und aus dem durch Kühlung das Wasser abgetrennt ist, in einen Waschturm, der mit Raschig-Ringen gefüllt und so bemessen ist, dass das Gas 5 Sekunden darin verweilt. Dieser Waschturm wird stündlich mit $\frac{3}{4}$ cbm einer 2% Ammoniak enthaltenden wässrigen Flüssigkeit berieselt, die aus Wasser und Ammoniak gebildet wird. Die von dem Waschturm abfließende Lösung enthält 1,9% Ammoniak, 1,3% Schwefelwasserstoff und 0,8% Kohlendioxyd. Das den Waschturm verlassende Gas enthält nunmehr nur noch Spuren Schwefelwasserstoff, aber den grössten Teil der Kohlensäure und im cbm etwa 6 g Ammoniak.

Die aus dem Waschturm abfließende Flüssigkeit, die in der Hauptsache Ammoniumsulfid enthält, wird über einen Wärmeaustauscher in eine Kolonne geführt, deren unterer Teil mit Dampf erhitzt wird. Die entweichenden Dämpfe von Ammoniumsulfid werden auf etwa 70° gekühlt, derart, dass ein im wesentlichen aus Wasser bestehendes Kondensat in die Kolonne zurückgeführt wird, während Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit verhältnismässig wenig Wasser in einen Kühler gelangen und dort zu einer 20-25prozentigen Ammoniumsulfidlösung kondensiert werden. Aus dem unteren Teil der Kolonne wird ein Abwasser abgezogen, das praktisch frei von Ammoniak und Schwefelwasserstoff ist.

Beispiel 2.

Stündlich leitet man 10000 cbm eines aus Ölschiefer gewonnenen Schwelgases mit 4 g Ammoniak, 5 g Schwefelwasserstoff und 8% Kohlendioxyd im cbm in einen Glockenbodenwüscher, in den von oben 3 cbm 3prozentiges Ammoniakwasser eingeführt werden. Die Aufenthaltsdauer

des Gases beträgt weniger als 1 Sekunde. Hierbei wird der Schwefelwasserstoff des Gases praktisch vollständig von dem Ammoniakwasser aufgenommen; der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd und Ammoniak wird praktisch nicht verändert.

Die Flüssigkeit aus dem Waschturm gelangt in einen Sättiger, der mit heisser Schwefelsäure gefüllt ist. Aus diesem entweicht ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Wasserdampf, das gegebenenfalls zur Vorwärmung der aus dem Waschturm kommenden Flüssigkeit dienen kann, während das Ammoniak als Ammonsulfat gebunden wird und in üblicher Weise durch Eindampfen gewonnen werden kann. Der Schwefelwasserstoff kann zu Schwefelsäure verarbeitet werden, die dann zur Füllung des Sättigers dienen kann.

Das Verfahren des Patents ... (Anmeldung 1.60 304 IVb/26d) wird hier nicht beansprucht.

Patentanspruch.

Verfahren zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen, die auch Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, durch Auswaschen mit Wasser in Gegenwart von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass die Berührungszeit des Gases mit der Waschflüssigkeit so kurz gehalten wird, dass praktisch keine Kohlensäure durch die Flüssigkeit aufgenommen wird.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT