

TITLE PAGE

6. Verfahren zur Reinigung von Gasen.
Method for the purification of gases.

Frame Nos. 77 - 84

I. G. FARBENINDUSTRIE/ AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schick, Vorsitz

Fritz Gajewski, Heinrich Ehrlich, August v. Schriber, Carl Brauch, Fritz von Meer, Christian Schneider, Georg v. Schatzler

Dir. Andre, Max Brüggemann, Ernst Späth, Heinrich Stöckel, Bernhard Dittl, Paul Haeffiger, Max Meyer, Constanze Jacobi, Friedrich Jähne, Hans Köhn, Carl L. Landschützler, Wilhelm F. Mann, Heinrich Söter, Wilhelm Göt, Otto Schick, Hermann Wobst, Hans Wulker, Edward Weber-Andreas, Carl Wörster

Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Gessé

(6)

Unser Zeichen: 0.2.10975. We/P.

Ludwigshafen a. Rh., den 16. August 1938.

077

Verfahren zur Reinigung von Gasen.

Zusatz zum Patent (Anmeldung I.60 304 IVb/26 d).

Im Patent (Anmeldung I.60 304 IVb/26d) ist gezeigt, dass man Gase, die Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und gegebenenfalls Ammoniak enthalten, in vorteilhafter Weise reinigen kann, wenn man das Gas zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Berührungzeit des Gases mit der Waschflüssigkeit in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt, dann in einer zweiten Waschstufe bei gewöhnlicher Temperatur, aber wesentlich grösserer Berührungzeit des Gases mit der Flüssigkeit mit Wasser oder Gaswasser das Ammoniak abscheidet, aus der hierbei gebildeten Flüssigkeit freies Ammoniak gewinnt und dieses der ersten Waschstufe zuführt.

Im Patent (Anmeldung I.60 465 IVd/26d) ist weiter gezeigt, dass es bei der Behandlung derartiger Gase häufig vorteilhaft ist, wenn man in einer ersten Waschstufe in Gegenwart von Ammoniak das Gas unter Aufrechterhaltung einer kurzen Berührungzeit des Gases mit der Waschflüssigkeit mit Wasser oder Gaswasser behandelt, wobei man dieser Waschstufe freies Ammoniak aus anderer Quelle oder auch ein Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure, das auch noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, zuführt, oder wenn das zu reinigende Gas genügend Ammoniak enthält, auf eine Zufuhr von Ammoniak zu dieser Waschstufe über-

haupt verzichtet, und alsdann in einer zweiten Waschstufe das im Gas enthaltene Ammoniak entweder mit Wasser oder Gaswasser bei grösserer Berührungzeit des Gases mit der Flüssigkeit, oder aber mit Säuren oder wässrigen Lösungen saurer Stoffe auswäscht.

Nach dem Patent (Anmeldung I.61 637 IVb/26d) kann dieses Verfahren auch in der Weise ausgeführt werden, dass man das zu reinigende Gas in einer ersten Stufe in Gegenwart von Ammoniak mit Wasser behandelt und in einer zweiten Stufe das noch im Gas verbleibende Ammoniak durch schwer flüchtige, schwache anorganische oder organische Säuren, deren Ammoniumsalze in wässriger Lösung in der Hitze gespalten werden, entfernt. Dabei kann man die in der ersten Stufe gebildete Flüssigkeit oder die daraus beim Erhitzen entweichenden Dämpfe mit den schwer flüchtigen schwachen Säuren behandeln und dadurch in schwache gasförmige Säuren einerseits und Ammoniak andererseits zerlegen und die schwer flüchtigen Säuren sowohl für diese Zerlegung als auch für die Auswaschung des Gases in der zweiten Stufe benutzen.

Es wurde nun gefunden, dass es in der ersten Waschstufe dieses Verfahrens vorteilhaft ist, das zur vollständigen Auswaschung der schwachen gasförmigen Säuren, wie Schwefelwasserstoff und bezw. oder Kohlensäure aus den Gasen benötigte Ammoniak in flüssiger, gasförmiger oder gelöster Form an verschiedenen Stellen in die Waschanlage einzuführen, und zwar bevor das Gas von den schwachen gasförmigen Säuren befreit ist. Man erzielt hierbei eine besonders weitgehende Reinigung und benötigt doch nur eine verhältnismässig

geringe Menge Ammoniak. Das Verfahren beruht darauf, dass auch bei sehr kurzer Berührungzeit zwischen dem Gas und der Waschflüssigkeit das Ammoniak schneller absorbiert wird als Kohlensäure und selbst als Schwefelwasserstoff. Infolgedessen wird bei der üblichen Arbeitsweise nach dem Gegenstromverfahren im unteren Teil des Waschturmes aus dem eingeführten Rohgas das Ammoniak sehr viel rascher abgeschieden als der Schwefelwasserstoff und andere schwache gasförmige Säuren. Hierdurch wird die für die Absorption zugeführte Ammoniakmenge nur teilweise für die Abscheidung der schwachen Säuren ausgenutzt. Durch das vorliegende Verfahren wird nun durch die Zugabe des Ammoniaks an verschiedenen Stellen dafür gesorgt, dass während der Bindung der schwachen gasförmigen Säuren stets genügend Ammoniak anwesend ist, ohne dass das Ammoniak zunächst aus dem Gas absorbiert und dadurch der Bindung der schwachen gasförmigen Säuren entzogen wird.

Man arbeitet zweckmässig bei gewöhnlicher Temperatur, etwa zwischen 15 und 25°. Man kann zwar auch bei tieferen Temperaturen, z.B. unter 0°, arbeiten; dabei treten aber Schwierigkeiten infolge von Naphthalin-Ausscheidungen auf, die zu Verstopfungen der Wascheinrichtungen führen und deren häufiges Ausklopfen erforderlich machen. Will man nun bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff und Kohlensäure getrennt voneinander abscheiden, so muss man so verfahren, dass man in der ersten Waschstufe die Berührungsdauer zwischen dem Gas und der Waschflüssigkeit sehr kurz wählt. Nur unter dieser Bedingung wird bei gewöhnlicher Temperatur in der ersten Waschstufe die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs und fast keine Kohlensäure aus dem Gas abgeschieden.

Das Verfahren kann beispielsweise in der Weise ausgeführt werden, dass man in einer Waschvorrichtung das Rohgas, das z.B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthält, zunächst mit einem konzentrierten Ammoniakwasser kurze Zeit in Berührung bringt. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Konzentration des Ammoniaks in der wässrigen Flüssigkeit so hoch ist, dass ihre Ammoniaktenision etwa dem Ammoniakgehalt des Rohgases entspricht oder sogar grösser als diese ist. Dadurch wird zunächst bei kurzer Berührungsdauer des Gases mit der Lösung Schwefelwasserstoff und eine geringe Menge Kohlensäure, aber kein Ammoniak aus dem Gas abgeschieden. Das Gas, das nunmehr den gleichen oder sogar einen höheren Ammoniakgehalt aufweist als das Rohgas, aus dem aber der Schwefelwasserstoff schon zu einem erheblichen Teil entfernt ist, gelangt nun in einen anderen Teil der Waschvorrichtung und wird dort im Gegenstrom ebenfalls bei kurzer Berührungszeit mit Wasser gewaschen, wobei das im Gas enthaltene Ammoniak und der Schwefelwasserstoff praktisch vollständig entfernt werden. Um den Ammoniakgehalt der zuerst angewandten Waschflüssigkeit möglichst weitgehend auszunutzen, ist es zweckmässig, die Waschflüssigkeiten in den beiden Wäscherteilen getrennt voneinander zu halten, doch kann man die aus der Waschvorrichtung abgezogenen Flüssigkeiten getrennt oder auch gemeinsam aufarbeiten. Nach der Behandlung verbleiben im Gas nur noch geringe Mengen Ammoniak, die entweder durch starke oder schwache Säuren oder auch durch saure Salzlösungen aus dem Gas entfernt werden. Sollen auch noch die letzten im Gas vorhandenen Spuren Schwefelwasserstoff beseitigt werden, so kann man das Gas einer Nachreinigung durch eines der üblichen

Verfahren, z.B. mit Hilfe von Polythionat- oder Sulfitbisulfitlösungen oder auch mit Gasreinigungsmassen oder aktiver Kohle, unterwerfen.

Anstatt das Ammoniak in wässriger Lösung zuzuführen, kann man auch gasförmiges Ammoniak in die Waschvorrichtung einführen.

Man kann auch so vorgehen, dass man die im unteren Teil der Waschvorrichtung abfließende Flüssigkeit, deren Ammoniakgehalt für die Aufnahme von schwachen gasförmigen Säuren nicht ausgenutzt ist, im Kreislauf in einer oder mehreren Stufen in die Waschvorrichtung zurückführt und gegebenenfalls noch weitere Mengen Ammoniak stufenweise einführt. Diese Arbeitsweise ist besonders vorteilhaft bei der Abscheidung von Kohlensäure aus Gasen.

Das für das Verfahren benötigte Ammoniak kann durch Zerlegen der bei der Gasreinigung gewonnenen Ammoniumcarbonat- oder Ammoniumsulfidlösungen hergestellt werden oder auch aus fremder Quelle stammen.

Beispiel.

Man leitet stündlich 5000 cbm Kokereigas mit 8 g Ammoniak, 10 g Schwefelwasserstoff und 60 g Kohlensäure im cbm durch die Leitung 1 in einen Waschturm 2, der aus einer Anzahl aufeinandergesetzter Schüsse besteht. In den untersten Schuss 3 wird durch die Leitung 4 3-4prozentiges Ammoniakwasser eingeführt. Das Gas bleibt mit dieser Flüssigkeit etwa 1 Sekunde in Berührung. Dabei wird der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases auf 6 g im cbm herabgesetzt, während der Ammoniakgehalt auf etwa 12 g im cbm steigt. Die gebrauchte Flüssigkeit enthält den aus dem Gas aufgenommenen Schwefelwasserstoff als Ammoniumsulfid und fließt über die Leitung 5 in das Sammelgefäß 6.

Das Gas durchstreicht nun weitere Schüsse 7 des Waschturmes und wird hier mit stündlich 5 cbm Wasser berieselt, das durch die Leitung 8 zugeführt wird. Die Berührungszeit des Gases mit dem Wasser beträgt 60 Sekunden. Hierbei wird der Ammoniakgehalt des Gases auf 0,2 g und der Schwefelwasserstoffgehalt auf 0,1 g im cbm herabgesetzt. Die Waschflüssigkeit fliesst über die Leitung 9 ebenfalls in das Sammelgefäss 6. Das Gas wird schliesslich im obersten Schuss 10 des Waschturmes 2 mit stündlich 0,5 cbm einer 20prozentigen Glykokoll-Lösung gewaschen, die durch die Leitung 11 zugeführt wird. Hierdurch wird es völlig von Ammoniak befreit und zieht dann durch die Leitung 12 ab.

Die im Sammelgefäss 6 sich ansammelnde Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus einer Lösung von Ammoniumsulfid besteht, gelangt über die Pumpe 13, die Leitung 14 und den Wärmeaustauscher 15, in dem sie auf 85° erwärmt wird, in die Abtreibekolonie 16. Sie wird dort mit Dampferhitzt, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Die entweichenden Dämpfe werden im Kühler 17 auf etwa 75° gekühlt und dadurch von der Hauptmenge des Wassers befreit, das in die Kolonne 16 zurückfliesst. Die verbleibenden Gase und Dämpfe gelangen über die Leitung 18 in den Waschturm 19, dem durch die Leitung 20 die aus dem oberen Schuss 10 des Waschturmes 2 abfliessende Glykokoll-Lösung zugeführt wird. Im unteren Teil der Waschvorrichtung 19 wird eine Temperatur von etwa 70 - 80° aufrecht erhalten. Durch die Leitung 21 entweichen aus dem Waschturm der Schwefelwasserstoff und geringe Mengen Kohlensäure, während aus dem unteren Teil die ammoniakhaltige Glykokoll-Lösung durch die

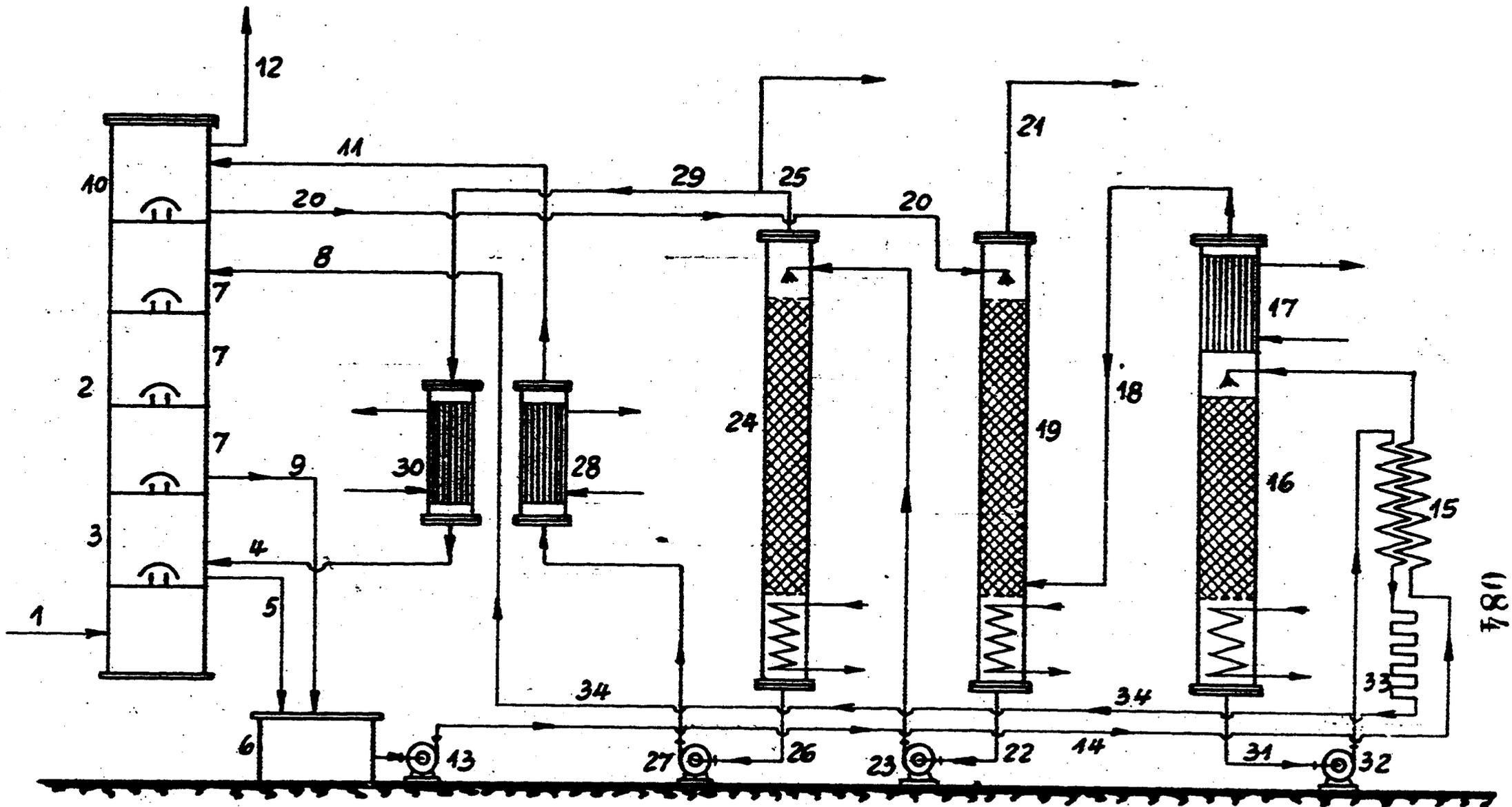
Leitung 22 abfließt. Sie gelangt über die Pumpe 23 auf die Regenerierkolonne 24, in der das Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben wird und durch die Leitung 25 abzieht. Die regenerierte Glykokoll-Lösung fließt über die Leitung 26, die Pumpe 27 und den Kühler 28 über die Leitung 11 zurück in den obersten Schuss 10 des Waschturmes 2. Das durch die Leitung 25 entweichende Ammoniak kann zum grössten Teil abgezogen und für beliebige Zwecke verwendet werden. Der Rest gelangt durch die Leitung 29 und den Kühler 30 als 3-4prozentiges Ammoniakwasser über die Leitung 4 in den untersten Schuss 3 des Waschturmes 2. Die Menge dieses Ammoniakwassers beträgt stündlich 0,5 - 1 cbm. Die aus der Abtreibekolonne 16 unten ablaufende, praktisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freie Flüssigkeit gelangt über die Leitung 31, die Pumpe 32, den Wärmeaustauscher 15 und den Kühler 33 in die Leitung 34 und von dort über die Leitung 8 zurück in die mittleren Schüsse 7 des Waschturmes 2.

Patentanspruch.

Ausführungsform des Verfahrens nach den Patenten (Anmeldung I.60 304 IVb/26d),(Anmeldung I.60 465 IVd/26d) und (Anmeldung I.61 637 IVb/26d), dadurch gekennzeichnet, dass zur Abscheidung von schwachen gasförmigen Säuren und gegebenenfalls Ammoniak aus Gasen das zur vollständigen Auswaschung benötigte Ammoniak in flüssiger, gasförmiger oder gelöster Form an verschiedenen Stellen in die Waschvorrichtung eingeführt wird, und zwar bevor das Gas von schwachen gasförmigen Säuren befreit ist.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Zeichnung.



1874