

51

Int. Cl.:

C 01 b, 2/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 i, 2/06

10

11

Offenlegungsschrift 1 567 658

21

Aktenzeichen: P 15 67 658.1 (M 55148)

22

Anmeldetag: 15. Dezember 1962

43

Offenlegungstag: 22. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Betrieb von Anlagen zur Konvertierung von Kohlenoxyd

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Bratzler, Dr. Karl, 6380 Bad Homburg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 9. 9. 1969

Neue Unterlagen

Verfahren zum Betrieb von Anlagen zur
Konvertierung von Kohlenoxyd

Es ist bekannt, in Anlagen zur Konvertierung von Kohlenmonoxyd das zu konvertierende Gas in einem Sättiger zu erwärmen und mit Wasserdampf zu sättigen und das konvertierte Gas in einem Kühler durch Berieseln mit Wasser zu kühlen, wobei ein Wasserkreislauf durch Sättiger und Kühler aufrecht erhalten wird, und in diesem eine der bekannten wässrigen alkalisch reagierenden und saure Gaskomponenten absorbierenden Lösungen zu verwenden (brit. Patentschrift 586 758).

Diese wässrige, alkalisch reagierende Lösung absorbiert im Sättiger vor der Konvertierung aus dem rohen zu konvertierenden Gas die darin enthaltenen sauren Komponenten, vorzugsweise Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Cyanwasserstoff.

Im Kühler nach der Konvertierung absorbiert die wässrige alkalisch reagierende Lösung aus dem konvertierten Gas bei der Konvertierung entstandene saure Gaskomponenten, nämlich das aus dem Kohlenoxyd durch den Umsatz mit Wasserdampf entstandene Kohlendioxyd und den durch die hydrierende Spaltung organischer Schwefelverbindungen gebildeten Schwefelwasserstoff.

Geeignete Absorptionslösungen sind die Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren, Aminosäuren und der Oxydbenzole (Phenole); z.B. die Karbonate, Phosphate, Borate,

Vanadate, Arsenite, die Phenolate und niedere aminosäure Salze (Alkaid) des Natriums und Kaliums.

Aus der durch den Sättiger und den Kühler der Konvertierungsanlage im Kreislauf geführten Absorptionslösung wird ein Teilstrom abgezweigt und gegebenenfalls nach Kühlung und Entspannung durch eine an sich bekannte Regenerationsanlage geleitet und nach der Regeneration in den Kreislauf durch Sättiger und Kühler zurückgeführt. Die Regeneration der beladenen Absorptionslösung erfolgt dabei durch Erhitzen und bezw. oder Ausdämpfen oder Ausblasen mit Luft oder einem Inertgas.

Die Erfindung betrifft eine Verbesserung und Vereinfachung dieses Verfahrens für solche Anwendungsfälle, in denen es hauptsächlich auf die Entfernung restlichen Schwefelwasserstoffes aus dem Rohgas und des bei der Konvertierung aus den organischen Schwefelverbindungen gebildeten Schwefelwasserstoffes ankommt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Stadtgas oder Ferngas durch Konvertierung des darin enthaltenen Kohlenoxyds entgiftet oder bezüglich seines spez. Gewichtes oder Heizwertes etwa zum Zwecke der Zumi- schung von Naturgas oder Raffinerieabgas, verändert werden soll. Dann steht als Ausgangsgas meist ein vorgereinigtes Rohgas zur Verfügung, das wenig Kohlendioxyd und Schwefelverbindungen enthält, und in welchem nach der Konvertierung das neu gebildete Kohlendioxyd mindestens teilweise belassen werden kann, so daß aus dem konvertierten Gas im wesentlichen der bei der Konvertierung neu gebildete Schwefelwasserstoff aus dem Gas zu entfernen ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Betrieb von Anlagen zur Konvertierung des Kohlenmonoxyds in solches

neben Schwefelverbindungen enthaltenden Brenngasen, wobei eine alkalisch reagierende, Schwefelwasserstoff absorbierende wässrige Lösung als Behandlungsflüssigkeit im Kreislauf durch den vor der Konvertierung angeordneten Sättiger und den nachgeschalteten Rieselskühler geführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol im Rohgas enthaltenen Schwefelwasserstoffs ersterem fortlaufend mindestens 0.5 Mol, vorzugsweise 1.5 bis 2 Mol Sauerstoff zugesetzt werden und ein Teilstrom der Behandlungsflüssigkeit zeitweise oder kontinuierlich aus dem System entnommen und durch frische Absorptionslösung ersetzt wird.

Es ist bekannt, daß der von alkalisch reagierenden Absorptionslösungen als Alkalihydrosulfid gebundene Schwefelwasserstoff beim Einleiten von Luft zu elementarem Schwefel und zum Teil auch zu Thiosulfat und Sulfat oxydiert wird. In der Praxis der nassen Gasreinigung ist diese Reaktion unerwünscht, weil sie die Absorptionslösung unbrauchbar macht.

Es sind auch für Schwefelwasserstoff selektive Absorptionslösungen bekannt, die durch Belüften regeneriert werden und dabei elementaren Schwefel ausscheiden, der durch Filtration abgetrennt wird. Es sind das z.B. wässrige Lösungen von Alkaliarsenat oder Kaliumferrocyanid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erübrigt sich die Regeneration der Lösung. Durch die Zugabe von Luft in das zu behandelnde Gas wird der in der durch Sättiger und Kühler umgewälzten alkalischen Lösung als Natriumhydrosulfid gebundene Schwefelwasserstoff alsbald über elementarem Schwefel zu Natriumthiosulfat oder Natriumsulfat oxydiert. Im Gas vorhandener

Cyanwasserstoff wird als Alkalicyanid gebunden und mit dem in der Lösung vorhandenen Schwefel zu Alkalirhodanid umgesetzt.

Um die Konzentration der auf diese Weise in der Lösung gebildeten Salze nicht in die Nähe der Sättigungswerte kommen zu lassen, wird ein kleiner Teil der Lösung zeitweise oder kontinuierlich abgestoßen und durch frische Lösung ersetzt.

Zur Beschleunigung der Oxydation des absorbierten Schwefelwasserstoffes können der Lösung an sich bekannte sauerstoffübertragende Substanzen zugefügt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise organische als Redoxsysteme wirkende Substanzen, wie Chinonen oder Leukoverbindungen von Farbstoffen.

In der Zeichnung ist das Fließschema einer Anlage zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise und schematisch dargestellt.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus dem Sättigungsturm 2, dem Rieselkühlturm 12, dem Konvertierungsreaktor 7 und den Wärmeaustauschern 5 und 10.

Das Rohgas, dessen CO-Gehalt durch Reaktion mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxyd zu konvertieren ist und das eventuell noch Schwefelwasserstoff enthalten kann, tritt durch Leitung 1 in den mit Füllkörper ausgestatteten Sättigerturm 2 ein und verläßt diesen, nachdem es mit der ihm entgegenfließenden Flüssigkeit in Austausch getreten ist, durch Leitung 3. Im Sättigerturm 2 wird das Gas durch die ihm entgegenfließende wässrige Alkalisalzlösung z.T. mit Wasserdampf vorgesättigt. Nach Zusatz von weiterem für die Konvertierung benötigtem Wasserdampf durch Leitung 4

tritt es in den Gegenstromwärmeaustauscher 5 ein, in dem es durch bereits konvertiertes heißes Gas auf die Konvertierungstemperatur vorgewärmt wird, und gelangt danach durch Leitung 6 in den mit einem Katalysator gefüllten Konvertierungsreaktor 7, in dem die CO-Umwandlung zu H_2 erfolgt und in dem auch in dem Gas vorher enthaltene organische Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. Das an CO ärmere, an H_2 reichere Gas verläßt den Konvertierungsreaktor durch Leitung 8, passiert den Gegenstromwärmeaustauscher 5 und strömt durch die Leitung 9, den Gegenstromwärmeaustauscher 10 und die Leitung 11 in den mit Fullkörpern ausgestatteten Kühler 12. Diesen passiert es im Stoff- und Wärmeaustausch mit entgegenfließender Flüssigkeit. Hierbei gibt es seine Wärme und den im Konvertierungsreaktor gebildeten Schwefelwasserstoff an die Lösung ab. Es verläßt in völlig entschwefeltem Zustand den Kühler 12 durch Leitung 13 und wird schließlich durch den Schlußkühler 25 der Verwendung zugeführt.

Während dieses Vorganges macht die durch den Sättiger 2 und den Kühler 12 kreisende Flüssigkeit folgenden Weg:

Aus dem Sumpf 14 des Sättigungsturms wird die Flüssigkeit durch die Umwälzpumpe 15 durch Leitung 16 auf den Kopf des Kühlers 12 gefördert, den sie von oben nach unten durchfließt und in dessen Sumpf 17 sie sich sammelt. Aus diesem wird sie mittels Pumpe 18 durch Leitung 19 durch den Wärmeaustauscher 10 und Leitung 20 auf den Kopf des Sättigers 2 befördert.

Bei dieser Gegenstromführung von Gas und Flüssigkeit, die eines der oben erwähnten Alkalisalze zur Absorption des Schwefelwasserstoffs gelöst enthält, wird der Schwefelwasserstoff, der eventuell noch im Rohgas enthalten ist, im Turm 2

absorbiert, während Schwefelwasserstoff, der im Konvertierungsreaktor aus den organischen Schwefelverbindungen entsteht, beim Durchgang des konvertierten Gases durch den Kühlturm 12 von der im Kreislauf geführten Lösung absorbiert wird. Durch einen geringen Zusatz von Luft in die Zuleitung 1 durch den Seitenanschluß zum Rohgas vor Eintritt in den Turm 2 wird der von der Absorptionslösung aufgenommene Schwefelwasserstoff zu Thiosulfat und Sulfat oxydiert oder zu Rhodanid gebunden. Hierdurch wird laufend ein entsprechender Teil H_2S absorbierendes Alkalisalz der Absorptionslösung verbraucht. Um die Anreicherung dieses Schwefeloxydationsproduktes in der kreisenden Lösung zu verhindern, wird durch die Leitung 21 und das Ventil 22 zeitweilig oder kontinuierlich ein kleiner Anteil Waschlösung abgestoßen. Mittels einer Speisepumpe 23 wird aus dem Ansatz tank 24 die entsprechende Menge frischer Absorptionslösung durch Leitung 25 dem Flüssigkeitskreislauf zugeführt.

Beispiel

Das Rohgas, das mit gewöhnlicher Temperatur in den Sättigungsturm der Konvertierung eintritt, ist ein Koksofengas folgender Zusammensetzung:

CO_2	2.2 Vol.%	
H_2S	0.003 Vol.% =	46 mg/Nm ³
HCN		= 35 mg/Nm ³
org.S-Verbindungen		= 168 mgS/Nm ³
CH_4		
höhere Kohlenwasserstoffe	23.8 %	
CO	11.0 %	
H_2	52.1 %	
N_2	10.7 %	
O_2	0.2 %	

Im Sättigungsturm 2 wird dieses Gas mit einer heißen wässrigen Lösung von 14 g Soda und 5 g 2,7-Antrachinondisulfonsäure pro Liter auf 66° aufgeheizt und gleichzeitig mit Wasserdampf gesättigt. Es gibt dabei den Schwefelwasserstoff vollkommen an die Lösung ab. Nach Zusatz von gespanntem Wasserdampf wird es auf 160° gebracht und tritt danach H_2S -frei durch den Wärmeaustauscher 5 in den Konvertierungsreaktor 7 ein.

Der von der Absorptionslösung im Sättiger zunächst als $NaHS$ gebundene Schwefelwasserstoff wird durch den im Gas vorhandenen Sauerstoff infolge der katalytischen Wirkung der 2,7-Antrachinondisulfonsäure zu Thiosulfat bzw. Sulfat oxydiert, so daß die in dem Sumpf des Sättigers laufende Lösung keine H_2S -Reaktion mehr zeigt. Gleichzeitig wird schon ein Teil der Blausäure (ca. 60 %) von der Lösung gebunden und durch den Sauerstoff in Alkalirhodanid überführt.

Im Konvertierungsreaktor erfolgt die Umsetzung des CO mit Wasserdampf zu CO_2 und H_2 . Gleichzeitig wird die restliche Blausäure zu Ammoniak und Kohlenoxyd umgewandelt. Aus den organischen S-Verbindungen entsteht Schwefelwasserstoff, so daß das Gas nach der Konvertierung wieder $178 \text{ mg } H_2S/Nm^3$ enthält.

Das Gas wird in den Wärmeaustauschern 5 und 10 auf 159° gekühlt und tritt mit dieser Temperatur in den Kühlraum 12 ein, in welchem es durch Berieseln mit der aus dem Sättiger kommenden Absorptionslösung auf $62^{\circ}C$ gekühlt und von dem in der Konvertierung neu gebildeten Schwefelwasserstoff bis auf einen Restgehalt von $0.3 \text{ mg}/Nm^3$ befreit wird. Das gereinigte Gas hat hinter dem Schlußkühler 25 die Zusammensetzung:

CO ₂	10.8	Vol.%
Kohlenwasserstoffe	21.8	Vol.%
CO	1.3	Vol.%
H ₂	56.3	Vol.%
N ₂	9.8	Vol.%
O ₂	0.0	Vol.%
H ₂ S	1	mg H ₂ A/Nm ³

Der im Kühler absorbierte und als NaHS gebundene Schwefelwasserstoff wird nach Überführung der Absorptionslösung in den Sättiger durch den im Rohgas enthaltenen Sauerstoff in Anwesenheit der katalytisch wirkenden 2,7-Anthrachinondisulfonsäure zu Thiosulfat, Sulfat und Elementarschwefel oxydiert.

Aus einem System, in dem stündlich 6400 Nm³ Gas behandelt und 39 m³ Lösung umgewälzt werden, wurden nach Ansteigen des Gehaltes an Schwefelsalzen auf 55 g S/l stündlich 92 l Absorptionslösung abgestoßen. Dieses Volumen wurde durch etwa das gleiche Volumen einer frischen Lösung von 14 g Soda und 2,7-Anthrachinondisulfonsäure pro Liter ersetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb von Anlagen zur Konvertierung des Kohlenmonoxyds in solches neben Schwefelverbindungen enthaltenden Brenngasen, wobei eine alkalisch reagierende, Schwefelwasserstoff absorbierende wässrige Lösung als Behandlungsflüssigkeit im Kreislauf durch den vor der Konvertierung angeordneten Sättiger und den nachgeschalteten Rieselkühler geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol im Rohgas enthaltenen Schwefelwasserstoffs ersterem fortlaufend mindestens 0,5 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 2 Mol Sauerstoff zugesetzt werden und ein Teilstrom der Behandlungsflüssigkeit zeitweise oder kontinuierlich aus dem System entnommen und durch frische Absorptionslösung ersetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der als Behandlungsflüssigkeit im Sättiger und Kühler verwendeten, wässrigen, alkalisch reagierenden absorbierenden Lösung in an sich bekannter Weise Stoffe zugesetzt werden, welche die Sauerstoffübertragung in die Lösung und die Oxydation des bei der Absorption gebildeten Natriumhydrogensulfids katalysieren.

10
Leerseite

