



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

118

Nr 654373

KLASSE 12i GRUPPE 18

I 50048 IVb/12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 2. Dezember 1937

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main\*)

Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Gasen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Juni 1934 ab

Es ist bekannt, aus Gasen, die neben Schwefelwasserstoff gleichzeitig Kohlensäure enthalten, mittels Absorptionsflüssigkeiten, die als wirksame Substanz alkalisch reagierende Verbindungen enthalten, wie wäßrigen Lösungen von Soda oder Pottasche, Salzen starker anorganischer oder organischer Basen mit schwachen organischen Säuren, Aminen, insbesondere Alkylolaminen usw., Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus diese enthaltenden Gasen auszuwaschen. Diese schwachen gasförmigen Säuren werden von den Absorptionsflüssigkeiten in der Kälte gelöst und können beim Erhitzen der Flüssigkeiten wieder gewonnen werden. Das hierbei ausgetriebene Gas besteht aus einem Gemisch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, deren Mengenverhältnis je nach der Zusammensetzung des Ausgangsgases wechselt.

Für viele Zwecke, insbesondere für die Verwertung des anfallenden Schwefelwasserstoffs, ist es aber erwünscht, einen möglichst hochprozentigen Schwefelwasserstoff zu gewinnen; dies ist aber nach den bekannten Verfahren in der Regel nicht möglich.

Man hat zwar schon festgestellt, daß man durch die Auswahl bestimmter Abmessungen der Wäscher, der Flüssigkeitsmenge und der Gasmenge es erreichen kann, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffs quantitativ vor sich geht, während nur ein kleiner Teil der im Gas vorhandenen Kohlensäure absorbiert wird. Für ein wirtschaftliches Arbeiten genügt es aber nicht, eine fast selektive Aus-

waschung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen, die auch Kohlensäure enthalten, zu erreichen, sondern es kommt auch darauf an, daß die Aufnahmefähigkeit der Waschflüssigkeit möglichst vollständig ausgenutzt wird, da anderenfalls so hohe Kosten für Pumpenarbeit und für das Erhitzen der Waschflüssigkeit zwecks Regenerierung aufgewendet werden müßten, daß das Verfahren unwirtschaftlich wird. Behandelt man nun beispielsweise ein Gas, das gleiche Teile Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthält, in einem mit Raschigringen gefüllten Wasserturm, wie er für die Behandlung von Gasen mit Flüssigkeiten üblicherweise verwendet wird, mit einer alkalischen Reinigungsflüssigkeit unter gleichen Bedingungen, nur mit verschiedenen Berührungszeiten, so ergibt sich folgendes Bild:

	Berührungszeit in Sekunden		
	2	20	80
Gasbeladung der Flüssigkeit in Volumen Gas/Volumen Flüssigkeit	10	16	22
H <sub>2</sub> S-Beladung der Flüssigkeit in Volumen H <sub>2</sub> S/Volumen Flüssigkeit	8,0	11,2	13,2
H <sub>2</sub> S-Gehalt des absorbierten Gases	80%	70%	60%

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Hans Bähr und Dr. Karl Braus in Leuna, Kr. Merseburg.

Es zeigt sich also, daß durch die Verkürzung der Berührungszeit zwar ein an Schwefelwasserstoff reicheres Gas abgeschieden wird, gleichzeitig aber die Ausnutzung der Waschflüssigkeit außerordentlich stark zurückgeht. Eine wirtschaftliche Entfernung nur des Schwefelwasserstoffs ist also in dieser Weise nicht möglich.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß hochprozentiger Schwefelwasserstoff aus Gasen, die neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure enthalten, unter Verwendung von Absorptionsflüssigkeiten erhalten wird, die in der Kälte Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aufnehmen und in der Wärme wieder abgeben, wenn die Absorptionsflüssigkeit in fein verteilter, z. B. zerstäubter Form mit dem Gas in Berührung gebracht und die Berührungsdauer zwischen der Absorptionsflüssigkeit und dem Gas unterhalb 5 Sekunden, zweckmäßig um 1 Sekunde oder darunter, gehalten wird. Erst durch die gleichzeitige Anwendung dieser kurzen Berührungsdauer zwischen Flüssigkeit und Gas und einer feinen Verteilung der Absorptionsflüssigkeit gelingt es, praktisch nur den Schwefelwasserstoff aus den Gasen auszuwaschen und dabei doch die Aufnahmefähigkeit der Absorptionsflüssigkeit schon bei einmaligem Durchgang durch den Wäscher weitgehend auszunutzen. Da das Aufnahmevermögen der Absorptionsflüssigkeit für gasförmige schwache Säuren praktisch lediglich zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff ausgenutzt wird, kann eine gegebene Menge Waschflüssigkeit mehr Schwefelwasserstoff aufnehmen als bei den bisher bekannten Arbeitsweisen, bei denen auch erhebliche Mengen Kohlensäure absorbiert werden.

Als Absorptionsflüssigkeiten kommen z. B. die wäßrigen Lösungen von anorganischen, alkalisch reagierenden Salzen, wie Soda, Pottasche, Boraten, Phosphaten, Metaboraten oder Arseniten, oder von organischen Basen, wie den Äthanolaminen, Äthylendiamin, Äthanoldiaminen, Äthylpolyaminen, wie Diäthylentriaminen, den alkylierten oder oxalkylierten Derivaten dieser Basen, oder von Salzen schwacher organischer Säuren, wie Aminocarbonsäuren und Aminosulfosäuren, z. B. Taurin, Alanin und deren Derivate, mit starken anorganischen oder organischen Basen in Betracht.

Zur feinen Verteilung der Waschflüssigkeit können die bekannten Zerstäuberdüsen, Desintegratoren, Theisenwäscher, Feldwäscher, Ströderwäscher usw. Anwendung finden.

Die Auswaschtemperatur wird zweckmäßig möglichst niedrig und die Konzentration der Waschflüssigkeit möglichst hoch gehalten, damit die Lösung eine möglichst hohe Auf-

ladung mit Schwefelwasserstoff erfahren kann. Die Konzentration der Lösung kann bei dieser Arbeitsweise ohne Bedenken höher gehalten werden, als dies bei der bisher üblichen Gaswaschung in Türmen möglich ist, da die Flüssigkeit wenig oder keine Kohlensäure aufnimmt und infolgedessen die durch die Carbonatbildung hervorgerufene Gefahr der Ausfällung und Verdickung der Absorptionsflüssigkeit vermieden wird. Sollen in besonderen Fällen auch die geringen Mengen von Kohlensäure, die gegebenenfalls bei an Kohlensäure sehr reichen Gasen von den Absorptionsflüssigkeiten aufgenommen werden, beim Austreiben der absorbierten Gase nicht in den Schwefelwasserstoff gelangen, so wird man zweckmäßig die Flüssigkeit in zwei Stufen regenerieren, und zwar dadurch, daß man sie zunächst auf eine etwas unter dem Siedepunkt liegende Temperatur erhitzt und das hierbei entweichende Gas, das aus praktisch reinem Schwefelwasserstoff besteht, für sich abzieht.

#### Beispiel 1

Ein Gasgemisch, das 85 g Schwefelwasserstoff je Kubikmeter und 5% Kohlensäure enthält, wird in einem Walther-Feldschen-Fliehkraftwäscher zwecks Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit 25%iger Alaninnatriumlösung gewaschen. Die regenerierte Waschlösung wird hierbei auf den obersten Schleudertrichter aufgegeben und gelangt von oben nach unten über die Reihe der Schleudertrichter in den Wäschersumpf, der als Beruhigungsgefäß ausgebildet ist, von wo dann die Waschlösung zur Wiederbelebung auf eine Regenerierkolonne gepumpt wird. Das zu reinigende Gas wird im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit von unten nach oben durch den Wäscher geführt. Die Belastung des Wäschers wird so eingestellt, daß die Verweilzeit der Gase in dem wirksamen Waschraum, das ist in demjenigen Raum des Wäschers, der von der geschleuderten, zertheilten Flüssigkeit bestrichen wird, zwischen 0,8 und 1,2 Sekunden beträgt. Es wird also ein Wäscher von solchen Abmessungen benutzt, daß auf 1000 cbm pro Stunde zu reinigendes Gas 220 bis 230 l wirksamer Waschraum kommen.

Man erzielt eine Reinigung der Gase von Schwefelwasserstoff bis auf 3 g  $H_2S$  pro Kubikmeter Gas und eine Beladung der Waschflüssigkeit mit 18 bis 19 cbm Schwefelwasserstoffgas je Kubikmeter Flüssigkeit. Kohlensäure, deren Entfernung nicht verlangt wird, wird dabei nur wenig ausgewaschen; die von Schwefelwasserstoff gereinigten Gase enthalten noch 4,3%  $CO_2$ . Dementsprechend bestehen die bei der Wie-

derbeladung der Waschflüssigkeit ausgetriebenen Gase zu 80 bis 90% aus Schwefelwasserstoff.

Der Wäscher wird bei Verweilzeiten der Gase im Waschraum von 0,8 bis 1,2 Sekunden hart an der Grenze seiner Belastbarkeit betrieben; denn bereits bei Verweilzeiten von etwa 0,6 Sekunden tritt infolge Stauungen der Flüssigkeit ein unregelmäßiger Gang des Wäschers ein.

Wird aber der Wäscher mit dem üblichen Durchsatz gefahren, nämlich mit etwa 500 cbm Gas pro Kubikmeter Waschraum, wobei die Berührungszeit zwischen Gas und

Waschflüssigkeit rund 7 Sekunden beträgt, so wird neben dem Schwefelwasserstoff auch sehr viel Kohlensäure ausgewaschen. Man kann dann bei der Reinigung der Gase bis auf 3 g H<sub>2</sub>S pro Kubikmeter nur eine Beladung der Flüssigkeit mit 11 cbm Schwefelwasserstoffgas je Kubikmeter erreichen.

Erst wenn man den Feldwäscher sehr stark belastet und Berührungszeiten zwischen Gas und Lösung unter 5 Sekunden, zweckmäßig um 1 Sekunde, einhält, werden, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, höhere Schwefelwasserstoffbeladungen der Waschlösungen erzielt.

	Berührungszeit in Sekunden				
	7	2,50	1,68	1,25	0,84
Gasbeladung der Flüssigkeit in Volumen Gas/ Volumen Flüssigkeit	18	19	20	23	20
H <sub>2</sub> S-Beladung der Flüssigkeit in Volumen H <sub>2</sub> S/ Volumen Flüssigkeit	11	14	16	19	18
H <sub>2</sub> S-Gehalt des absorbierten Gases	61 %	74 %	80 %	83 %	90 %

#### Beispiel 2

Ein Abgas aus der Kohlehydrierung mit 6% Kohlensäure und 7% Schwefelwasserstoff soll von Schwefelwasserstoff bis auf 0,5% gereinigt werden. Hierfür wird eine wäßrige etwa 30%ige Lösung von Alaninatrium angewandt.

Die Reinigung erfolgt durch Einspritzen der Absorptionsflüssigkeit in zwei hintereinandergeschaltete Desintegratoren, durch die das Gas im Gegenstrom zur Lösung hindurchgeleitet wird. Die Desintegratoren sind so bemessen, daß der wirksame Waschraum in beiden Desintegratoren zusammen 220 bis 230 l/1000 cbm zu reinigendes Gas pro Stunde ausmacht. Für je 1000 cbm Gas werden 3,6 cbm Lösung benutzt. Diese nimmt je Kubikmeter 18 cbm Schwefelwasserstoff auf; von der Kohlensäure werden nur etwa 1,5 cbm je Kubikmeter Lösung aufgenommen. Das aus der Flüssigkeit abgetriebene Gas enthält etwa 92% Schwefelwasserstoff.

Würde die Reinigung in einem mit Raschigringen versehenen Waschturm vorgenommen, so würden für 1000 cbm Gas zur Erzielung des gleichen Reinheitsgrades 5,9 cbm Waschflüssigkeit benötigt. Diese enthält nach der Absorption je Kubikmeter 11 cbm Schwefelwasserstoff und 7,3 cbm Kohlensäure; das beim Austreiben entweichende Gas setzt sich aus 60% Schwefelwasserstoff und 40% Kohlensäure zusammen.

Werden Desintegratoren mit größerem Waschraum benutzt oder wird die Gasbelastung wesentlich unter 1000 cbm pro 200 l Waschraum herabgesetzt, so werden außer dem Schwefelwasserstoff auch größere Mengen Kohlensäure ausgewaschen. Die Schwefelwasserstoffaufladung ist dann nicht größer als in einem einfachen Waschturm.

Es werden somit nach dem vorliegenden Verfahren zur Erzielung des gleichen Reinheitsgrades für je 1000 cbm Gas 2,3 cbm Lösung weniger benötigt als bei der Anwendung von Waschtürmen. Hierdurch erreicht man auch eine erhebliche Ersparnis an Dampf für die Regeneration, denn bei einem Dampfverbrauch von 100 kg je Kubikmeter Lösung werden zur Reinigung von je 1000 cbm Gas 230 kg Dampf weniger verbraucht.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigem Schwefelwasserstoff aus Gasen; die neben Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure enthalten, unter Verwendung von Absorptionsflüssigkeiten, die in der Kälte Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aufnehmen und in der Wärme wieder abgeben, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsflüssigkeit in fein verteilter Form mit dem Gas in Berührung gebracht und die Berührungsdauer zwischen der Absorptionsflüssigkeit und dem Gas unterhalb 5 Sekunden gehalten wird.