

Pat. Abt. F8/Kx
R-724

H 21
1
32

Reaktionsöfen mit rekuperativer Vorwärmung, insbesondere für die kontinuierliche Verbrennung von H_2S in einem Überschuß von CO_2 enthaltenden Gasen zu Schwefel.

Für die technische Durchführung von Umsetzungen von Gasen mit stark korrodierenden Bestandteilen, die bei hohen Temperaturen ablaufen und auf Grund der Wärmetönung und/oder des Verdünnungsgrades einen zusätzlichen Wärmebedarf haben, war man bisher allgemein auf eine regenerative Ausnutzung der vornehmlich durch andere Vorgänge erzeugten Zusatzwärme angewiesen. Diese Arbeitsweise hat den wesentlichen Nachteil der fortwährenden Unterbrechung der Umsetzung zwecks Aufwärmung der die Zusatzwärme liefernden Regeneratoren. Außerdem benötigen diese Regeneratoren infolge der für die Wärmeaufnahme und -abgabe erforderlichen großen Oberfläche regelmäßig besondere Anlagen von großem Umfang.

Eine Übertragung der für die vorgenannten, bei hohen Temperaturen ablaufenden Gasreaktionen benötigten Zusatzwärme auf rekuperativem Wege ist bisher technisch nicht bekannt geworden. Eine solche Art der Zuführung der Zusatzwärme setzt die Verwendung von Rohrsystemen voraus. Eine Verwendung von metallischem Material ist hierbei ausgeschlossen, da auch die hochwertigsten Legierungen bei den auftretenden Temperaturen der Einwirkung der korrodierenden Gasbestandteile nicht widerstehen. Eine Verwendung von keramischen Rohren konnte aber nicht erfolgen, da Lösungsvorschläge für die konstruktive Durchführung von Reaktionsöfen mit rekuperativer Zuführung der Zusatzwärme nicht gefunden wurden. Die Schwierigkeit, eine technisch befriedigende Lösung zu erreichen, lag vor allem an dem Fehlen einer technisch widerstandsfähigen, hinreichend dichten Anordnung der keramischen Rohre. Der Wärmeübergang aus dem die Rohre umgebenden Raum steht in unmittelbarer Abhängigkeit von dem Rauminhalt. Je größer der Rohrabstand ist, desto geringer ist die Geschwindigkeit des außerhalb der Rohre strömenden Gases und damit der Wärmedurchgangswert, so daß sich bei Anwendung der bisherigen Anordnungen von Rohrsystemen eine technisch in keiner Weise befriedigende Gesamtwärmeleistung ergeben hätte. Beispielsweise würde bei einer gegebenen Röhrenlänge und gegebenem lichten Röhrendurchmesser von 16 mm der

Abstand zwischen den Röhren beim metallischen Rekuperator ohne Schwierigkeit 6 - 7 mm betragen können, während keramische Rohrplatten für keramische Röhren im allgemeinen zwischen den Röhren nach dem bisherigen Stande der Technik einen Abstand von ca. 20 mm erfordern. Das erfordert aber unter den gegebenen Verhältnissen für die gleiche Wärmeleistung rechnerisch etwa eine 15-fache Wärmeaustauschfläche. Da auch die Wärmeverluste durch Abstrahlung entsprechend größer werden, so erklärt sich ohne weiteres, daß eine rekuperative Übertragung von Zusatzwärme mittels keramischer Röhre bisher technisch keine Anwendung finden konnte. Reaktionsöfen mit rekuperativer Vorwärmung für die Durchführung von insbesondere endothermen, bei hoher Temperatur ablaufenden Umsetzungen von Gasen mit korrodierenden Bestandteilen sind deshalb bisher nicht bekanntgeworden. Dabei liegt es auf der Hand, daß die Durchführung der Reaktion unter rekuperativer Vorwärmung eine ganz wesentliche Verbesserung und Vereinfachung gegenüber der regenerativen Arbeitsweise bedingen würde.

Es wurde gefunden, daß eine Durchführung von bei hohen Temperaturen ablaufenden Gasreaktionen unter Verwendung von Reaktionsöfen mit rekuperativer Vorwärmung des umzusetzenden Gasgemisches möglich ist, wenn die Vorwärmung in hinreichend dicht angeordneten keramischen Röhren stattfindet, die, im kalten Teil in Platten aus nicht keramischem Material befestigt, in der Nähe des heißen Teiles durch auf ihnen befindliche, sich berührende Hülsen gegeneinander distanziert sind. Diese Ausführung gestattet bei gleichzeitiger sicherer Aufhängung eine so dichte Anordnung der keramischen Röhre und damit eine derartige Verringerung des die Röhre umgebenden Raumes, daß nunmehr ein technisch befriedigender Wärmedurchgangswert in gleicher Weise wie bei metallischen Rekuperatoren erhalten wird. Damit sind erstmalig die technischen Voraussetzungen für eine rekuperative Zuführung der Zusatzwärme für Gasreaktionen gegeben, die bei hohen Temperaturen ablaufen und auf Grund der Wärmetönung und/oder des Verdünnungsgrades einen zusätzlichen Wärmebedarf haben.

Die Ausführung des Vorwärmeteiles des Reaktionsofens geschieht zweckmäßig in der Weise, daß die nach unten frei hängenden keramischen Röhre an ihrem unteren Ende je ein dünnes aufgeschobenes, gekittetes Rohr von etwas größerem Durchmesser besitzen, mittels derer sie sich gegeneinander abstützen. Die Befestigung der Hülsen kann naturgemäß in jeder anderen bekannt-

ten Weise, z.B. durch Aufschrauben, erfolgen. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, die äußersten Rohre durch als Böden wirkende Steine, die in einen Ringraum des Ofenmantels geschoben sind, zusammendrücken, wobei der Druck durch eine elastische, hinter diese Steine gestopfte Asbestschnur bzw. eine Schnur aus anderem biegsamen, feuerstem Material erzeugt wird. Zur Bildung einer gleichmäßigen Strömung über den ganzen Querschnitt des die Rohre umgebenden Raumes empfiehlt es sich, im oberen Teil einen Ringraum vorzusehen, der durch kleine Öffnungen über den ganzen Umfang des Ofenschachtes mit diesem derart verbunden ist, daß eine Querschnittsverengung für das durchströmende Gas erhalten wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bietet besondere Vorteile für die Durchführung der kontinuierlichen Verbrennung von Schwefelwasserstoff in einem Überschuß von CO_2 enthaltenden Kokereisgasen zu Schwefel, der einer Aufarbeitung der schwefelhaltigen Restgase auf Schwefelsäure angefügt sein kann. Die Nutzbarmachung des Schwefelinhaltes von H_2S -haltigen Gasen erfolgt bisher wie bekannt nach dem sogenannten Claus-Verfahren, wobei eine unvollständige Verbrennung des H_2S zu S erfolgt, der anschließend als solcher verwandt oder in beliebiger Weise weiterverarbeitet werden kann. Für die Gewinnung eines genügend reinen Schwefels ist diese Methode aber wenig empfehlenswert, da schon bei Anwesenheit geringer Mengen reaktionsfähiger N-Verbindungen, wie NH_3 und Cyan, hochschmelzende Polysulfidverbindungen entstehen und die Gegenwart geringer Mengen organischer Verbindungen eine stark schmutzig braune Färbung des gewonnenen Schwefels bedingt. Es empfiehlt sich daher, in ansich bekannter Weise die Aufarbeitung bei wesentlich höheren Temperaturen vorzunehmen, bei deren Anwendung in weitgehendem Masse die endtherme Umsetzung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ausgenutzt werden kann, die bei Temperaturen von 700 bis 900° abläuft. Nun ist es zwar möglich, diese Umsetzung unter Anwendung von regenerativer Vorwärmung durchzuführen, wofür jedoch bei einem stündlichen Durchsatz von 1000 Nm^3/h eines aus 33 % H_2S , 64 % CO_2 und 3 % H_2O bestehenden Gases beispielsweise ein zweiteiliger Regenerator von etwa 4 m lichter Durchmesser und 13 m lichter Höhe benötigt wird. Demgegenüber wird die gleiche Wirkung unter Anwendung von 4 Reaktionsöfen erreicht, die in ihrem Vorwärmeteil von etwa 2 1/2 m Höhe und etwa 58 cm innerem Durchmesser eine Anzahl hinreichend dicht angeordneter

keramischer Rohre enthalten.

Die Durchführung der Gewinnung des Schwefelinhaltes aus einem Überschuß an CO_2 aufweisenden H_2S -haltigen Gasen unter Benutzung des Reaktionsofens laut Erfindung wird anhand der beigegebenen Zeichnung in dem nachfolgenden Beispiel geschildert.

Im Reaktionsofen 1 wird das Ausgangsgas, das durch die Rohre 3 im Vorwärmeteil 2 strömt, durch die von der Reaktion kommenden Gase auf eine Temperatur von etwa 700° bis 900° geführt, wobei bereits eine weitgehende Umsetzung zwischen dem H_2S und CO_2 unter Bildung von S und CO stattfindet. Die restliche Überhitzung des Gases erfolgt alsdann in dem darunter befindlichen Reaktionsraum 4 des Ofens, in dem das Gas durch Luftzusatz auf eine Temperatur von etwa 1300° gebracht werden kann. Das abgas wärmt alsdann bei seinem Hindurchtritt durch den die Rohre umgebenden Raum das ankommende Gas vor und gelangt alsdann durch einen Abhitzekeessel 5 in den Wärmeaustauscher 6 zum Endgaskühler 7, in dem die Ausscheidung des gebildeten Schwefels erfolgt, während das Restgas zur Gewinnung des noch in ihm enthaltenden Schwefels zu einer Katalyse weitergeleitet wird.

Der unter Anwendung des erfindungsgemäßen Ofens erhaltene technische Fortschritt ergibt sich somit beispielsweise eindeutig bei der Nutzbarmachung des Schwefelinhaltes aus einem Überschuß an CO_2 enthaltenden H_2S -haltigen Gasen. Mit Vorwärmern der vorgenannten Abmessungen haben die Räume, die die rekuperativ-arbeitenden-keramischen-Rohre enthalten, einen Gesamtvolumeninhalt von etwa $2,6 \text{ m}^3$, während unter Verwendung einer regenerativ arbeitenden Vorwärmung für die gleiche Leistung ein Inhalt von etwa 175 m^3 benötigt wird. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß infolge der wesentlich geringeren Außenfläche eine weit schwächere Wärmeisolierung möglich wird. Vor allem sind aber infolge der durch die rekuperative Vorwärmung ermöglichten kontinuierlichen Reaktionsführung die Schwierigkeiten beseitigt, die sich bei der regenerativen Vorwärmung aus der Umschaltung, insbesondere für das Arbeiten mit Gasgemischen mit häufig wechselnder Zusammensetzung, ergeben. Es ist nämlich hierbei nicht möglich, trotz anwendung kostspieliger diffiziler Umschaltvorrichtungen bei der Umschaltung eine Umsetzung des Schwefelwasserstoffs herbeizuführen, der in dem bei der Umschaltung

noch nicht umgesetzten Gasvolumen enthalten ist, wodurch wieder eine wesentliche technische Belastung bei der Aufarbeitung des Restgases gegeben ist. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß bei Lösung einzelner Rohre keine Betriebsstörungen gegeben sind, da diese einfach in den darunter liegenden Reaktionsraum fallen und somit eine Stauung des gleichmäßigen Gasdurchtritts ausgeschlossen ist.

Patentansprüche

1.) Reaktionsofen mit rekuperativer Vorwärmung des umzusetzenden Gasgemisches in von keramischem Material begrenzten Räumen, insbesondere zur unvollständigen Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in einen Überschuß an CO_2 aufweisenden Gasen zu Schwefel, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Vorwärmung in hinreichend eng angeordneten keramischen Rohren stattfindet, die im kalten Teil in Platten von nicht keramischem Material befestigt, in der Nähe des heißen Endes durch auf ihnen befindliche, sich berührende Hülsen gegeneinander distanziert werden,

2.) Reaktionsofen nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Röhrenbündel durch in einem Ringraum angeordnete backenförmig wirkende Steine zusammengehalten wird, die in ihrem äußeren Umfang mittels einer elastischen, hitzebeständigen Schnur von der Ofenwand gegen das Röhrenbündel gepreßt werden,

3.) Reaktionsofen nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im oberen Teil ein Ringraum angebracht ist, der durch kleine Öffnungen über den ganzen Umfang des Schachtes mit diesem derart verbunden ist, daß eine Querschnittsverengung für das durchtretende Gas erhalten wird.

