

001127

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(R.G.B.L. II S. 150)

Dr. Roelke

DEUTSCHES REICH

AUSGEBEN AM
28. AUGUST 1944



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 747 426

KLASSE 26 d GRUPPE 9 04

C 55790 IVb/26d



Dr. Paul Stoller in Dortmund



ist als Erfinder genannt worden

F. J. Collin AG. in Dortmund

Verfahren zur selektiven Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Gasen.

Patentiert im Deutschen Reich vom 4. Mai 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Februar 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist ein Verfahren zur Reinigung von
kohlenstoffhaltigen Gasen bekannt, bei
welchem zunächst mittels Ammoniakwasser
der Schwefelwasserstoff einschließlich der
Kohlensäure ausgewaschen und anschließend
das Ammoniak abgeschieden werden soll.
Bei diesem bekannten Verfahren durchströmt
das Gas nacheinander zwei Schwefelwasser-
stoffwascher und zwei NH_3 -Wascher, wäh-
rend die Waschflüssigkeit im Gegenstrom
zum Gas diese verschiedenen Wascher nachein-
ander passiert. Um hierbei in dem
Schwefelwasserstoffwascher eine Bindung
der Säuren zu erreichen, werden diese
Wascher zusätzlich mit in einer Destillier-
anlage gewonnenem konzentriertem Ammo-
niakwasser beaufschlagt, welches sich also
mit dem Hauptwasserstrom, in welchem
Ammoniak an Säuren gebunden ist, mischt.
Der Hauptflüssigkeitsstrom enthält vor-

wiegend Ammoniumbicarbonat und andere
Ammoniumsalze, z. B. Ammoniumchlorid. Ein
Teil des zugeführten freien Ammoniaks wird
in dem Schwefelwasserstoffwascher sofort
dadurch verbraucht, daß das Ammonium-
bicarbonat in Ammoniumcarbonat umge-
wandelt wird. Dieses freie Ammoniak geht
also für die H_2S -Auswaschung verloren. Ein
weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens
besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindig-
keit des Ammoniaks für die Aufnahme von
 H_2S durch die Anwesenheit der erwähnten
Ammoniumsalze stark verringert wird, so daß
eine längere Berührungsdauer zwischen Gas
und Waschflüssigkeit erforderlich ist. Wie
die Erfindung festgestellt hat, wird dadurch
wiederum in stärkerem Maße Kohlensäure
von dem freien Ammoniak gebunden und so-
gar H_2S aus der bereits erfolgten Bindung
an NH_3 verdrängt. Daraus ergibt sich, daß

man bei den bekannten Verfahren nur dann eine restlose Abscheidung von H_2S erhalten kann, wenn man die Waschflüssigkeitsmenge so groß wählt, daß der Ammoniakgehalt nicht nur dem H_2S -Gehalt entspricht, sondern zur Bindung der gesamten Kohlensäure ausreicht, da der restliche H_2S -Gehalt erst mit völliger Bindung der Kohlensäure vom Ammoniak aufgenommen werden kann. Da nun bei Koksöfengasen der Kohlensäuregehalt ein Vielfaches des H_2S -Gehaltes beträgt, benötigt das bekannte Verfahren riesenhafte Waschflüssigkeitsmengen, wenn eine völlige Auswaschung von H_2S erzielt werden soll.

Von der Erfindung wurde festgestellt, daß man die Aufnahmefähigkeit der Ammoniaklösung für Schwefelwasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Gasen vergrößern, d. h. diejenige für CO_2 verringern kann, wenn man der Waschflüssigkeit eine geringe Menge von Phenol oder dessen Homologen zusetzt. Dabei werden unter Homologen des Phenols solche Abkömmlinge dieses Stoffes verstanden, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Methylgruppen ersetzt sind.

Zum Beispiel ergab die Zugabe von 1 g Kresol zu 100 cm³ Ammoniaklösung, unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim Waschen mit reiner Ammoniaklösung durchgeführt, eine Verminderung der Kohlensäureaufnahme um 20 bis 30%. Eine weitere Verbesserung erhält man, wenn man dem Phenol oder seinen Homologen einen Zusatz von Alkalicarbonaten von vorzugsweise der gleichen Menge beifügt. Zum Beispiel ergab die Zumischung von 1% Kresol und 1% Natriumbicarbonat zur Ammoniaklösung unter den gleichen Versuchsbedingungen wie mit reiner Ammoniaklösung eine Verminderung der CO_2 -Aufnahme um etwa 50%. Man kann also auf diese Weise die benötigte Menge von Ammoniakwasser bei den bekannten Verfahren wesentlich verringern.

Es ist bekannt, alkalischen Eisenoxydlösungen, die zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Gasen dienen, kleine Mengen von Phenol, Kresol o. dgl. zuzusetzen. Hierbei handelt es sich um eine Aufgabe, die von der der Erfindung verschieden ist, indem durch diesen Zusatz die alkalischen Eisenoxydlösungen haltbar gemacht werden sollen.

Es ist ferner bekannt, Kokereigase zur Abscheidung von flüchtigen Schwefelverbindungen und auch von Kohlensäure mit höher-siedenden Kohlenwasserstoffen oder Phenolen unter hohen Drücken so lange zu waschen, bis die Konzentration des Schwefelwasserstoffes in den Gasen weniger als 0,3 Volumprozent beträgt. Bei diesem Verfahren wird

durch das als Waschöl benutzte Öl neben dem Schwefelwasserstoff auch die größte Menge von Kohlensäure aus dem Gas entfernt. Im Gegensatz zu dem Verfahren nach der Erfindung wird bei diesem bekannten Verfahren das Phenol oder Kresol in flüssiger Form oder als Bestandteil von Ölen benutzt, während bei der Erfindung eine geringe Menge von Phenol o. dgl. zu wässrigen Lösungen von Ammoniak zugesetzt wird auf Grund der neuen Erkenntnis, daß die Anwesenheit des Phenols die Aufnahmefähigkeit der Ammoniaklösung für Schwefelwasserstoff vergrößert und diejenige für Kohlensäure verringert, wobei das Phenol nicht unmittelbar am Waschvorgang beteiligt ist.

Es ist ferner ein Verfahren bekannt, bei welchem dem NH_3 -Wasser zum Zwecke der H_2S -Auswaschung Phenol zugesetzt wird, und zwar auch in der Form, daß mehr Ammoniak als Phenol benutzt wird. Bei diesem Verfahren handelt es sich aber um eine regelrechte Phenolwäsche, bei welchem große Phenolmengen als Waschmittel benutzt werden. Der Gedanke der vorliegenden Erfindung, die Aufnahmefähigkeit der Ammoniaklösung für Schwefelwasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Gasen durch eine geringe Zugabe von Phenol zu vergrößern, wird bei diesem bekannten Verfahren nicht benutzt.

Der Erfindungsgedanke hat besonderen Vorteil bei einem neuartigen Gasreinigungsvorgang der Erfindung, welches sich dadurch kennzeichnet, daß der H_2S -Wascher ausschließlich mit einem geschlossenen, d. h. von der Waschflüssigkeit für den NH_3 -Wascher getrennten Kreisstrom von Ammoniakwasser hoher Konzentration (1,5 bis 2,5%, vorzugsweise 2%) beaufschlagt wird, welcher zwischen H_2S -Wascher und einem Entsäurer umläuft. Bei diesem Verfahren kann mit sehr geringer Berührungsdauer zwischen Gas und Waschflüssigkeit gearbeitet werden, so daß von vornherein die Aufnahmefähigkeit der Waschflüssigkeit für das H_2S auf Kosten der Kohlensäure vergrößert wird. Dieses Verfahren wird am zweckmäßigsten in der Weise durchgeführt, daß das NH_3 -Wasser in zerstäubter Form, insbesondere durch Zerstäuberdüsen, dem frei von Horden oder sonstigen Füllkörpern gehaltenen H_2S -Wascher zugeführt und gleichzeitig eine so hohe Gasgeschwindigkeit gewählt wird, daß die Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit derart innig und kurz gehalten ist, daß eine völlige H_2S -Auswaschung bei keiner oder nur geringer CO_2 -Auswaschung stattfindet. Die Gasgeschwindigkeit soll zweckmäßig hierbei mindestens 3 m/Sek. betragen. Bei einem derart ausgestalteten

Verfahren werden also von vornherein nur geringe Mengen Kohlensäure an die Waschflüssigkeit gebunden. Die Anwendung der vorliegenden Erfindung führt dazu, diese Mengen der aufgenommenen Kohlensäure noch weiterhin zu verringern oder die Bindung von Kohlensäure überhaupt zu verhindern und dadurch die Menge der im Kreislauf umzuwälzenden Waschflüssigkeit auf die theoretische Menge zu beschränken. Es wurde festgestellt, daß der Zusatz von Phenol oder dessen Homologen sich auch auf den Entsäuerungsvorgang günstig auswirkt, indem die bei der üblichen Entsäuerung in der Waschflüssigkeit verbleibenden geringen Reste von H_2S vollständig oder nahezu vollständig entfernt werden, und zwar deswegen, weil bei der im Entsäurer herrschenden hohen Temperatur diese zugesetzten schwächeren organischen Säuren das Austreiben von H_2S und CO_2 beschleunigen.

In der Zeichnung ist der Gegenstand der Erfindung an einem Ausführungsbeispiel dargestellt.

Das Gas wird über die Leitung *s* der Vor-
kühlanlage *1* und dann dem H_2S -Wascher *6*
zugeführt. Dieser H_2S -Wascher wird mit
 NH_3 -Wasser höherer Konzentration beauf-
schlagt, welches über die Leitung *d* in einem
geschlossenen Kreisstrom zwischen dem
Wascher *6* und einem Entsäurer *10* umläuft.
In dem Entsäurer *10* wird das H_2S und die
etwa gebundene Kohlensäure abgetrieben. In
den Kreisstrom ist selbstverständlich eine
nicht zur Darstellung gebrachte Pumpe ein-
zuschalten. Diese soll die Waschflüssigkeit
mit hohem Druck, z. B. 3 bis 4 Atm., den Zer-
stäuberdüsen *14* zuführen. Der Wascher *6* ist
frei von Füllkörpern, Horden o. dgl. gehalten
und die Gasgeschwindigkeit soll nicht unter
3 m/Sek. betragen. Die Führung von Gas und
Flüssigkeit kann in Gleichstrom oder Gegen-
strom erfolgen. Das Gas tritt aus dem H_2S -
Wascher *6* aus und wird dann über die Lei-

tung *r* dem NH_3 -Wascher *7* zugeführt. Dieser
wird in bekannter Weise mit Waschflüssig-
keit beaufschlagt, die aber eine von dem dem
Wascher *6* zugeordneten Kreisstrom getrennte
Führung besitzt. Dem Kreislauf des NH_3 -
Wassers wird an beliebiger Stelle eine
geringe Menge von Phenol oder dessen
Homologen, gegebenenfalls gleichzeitig mit
einem Zusatz von Alkalicarbonat, beigefügt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur selektiven Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus kohlen säurehaltigen Gasen, bei welchem der Schwefelwasserstoff durch Ammoniakwasser ausgewaschen wird, bevor die Auswaschung von NH_3 erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschflüssigkeit für den H_2S -Wascher eine geringe Menge, z. B. 1% von Phenol oder dessen Homologen zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1; gekennzeichnet durch den Zusatz einer Mischung von Phenol oder dessen Homologen mit einem oder mehreren Alkalicarbonaten, z. B. Natriumbicarbonat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Phenolen, gegebenenfalls gleichzeitig mit einem Alkalicarbonat, einem zwischen Entsäurer und dem H_2S -Wascher umlaufenden geschlossenen, d. h. von der Waschflüssigkeit für die NH_3 -Waschung getrennten Kreisstrom beigefügt wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:
deutsche Patentschriften... Nr. 570 448,
333 755, 617 477;
USA-Patentschrift

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 747426
KL.26d Gr.904

