



1

Es ist bekannt, Schwefelwasserstoff durch sogenannte Oxydationsverfahren zu elementarem Schwefel zu oxydieren und dadurch aus Gasen, vornehmlich Kohlegasen, abzutrennen. Die bekannten Verfahren benutzen neutrale oder alkalische oder ammoniakalische Lösungen, wobei der H_2S zunächst in Sulfid- und Hydrogensulfidionen übergeführt wird. Die die Sulfid- und Hydrogensulfidionen enthaltende Lösung wird in einen Oxydateur gebracht, in dem der negativ zweiwertige Schwefel zu nullwertigem elementarem Schwefel oxydiert wird. Als Oxydationsmittel dient Sauerstoff, meist in Form von Luft. Als Überträger für den Sauerstoff sind Stoffe, wie z. B. suspendiertes Eisenhydroxyd, Eisencyanverbindungen, Thioarsenate und Oxybenzole, bekanntgeworden. Die Umsetzung des H_2S zu elementarem Schwefel läuft also über die Sulfid- bzw. Hydrogensulfidionen als Zwischenstufe und geht erst in dem Oxydateur vorstatten.

Bei diesen bekannten Waschverfahren wird durch Nebenreaktionen, die sich in der unerwünschten Bildung von Thiosulfat, Rhodanid und Sulfat bemerkbar machen, die Wirtschaftlichkeit der Gasreinigung eingeschränkt. So gehen z. B. bei dem bekannten Thyloxverfahren etwa 20 bis 25% des Schwefels sowie die entsprechende Menge Alkali bzw. Ammoniak als Thiosulfat und Rhodanid verloren. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Waschttemperatur mit dem erzielten Reinheitsgrad des Gases gekoppelt ist. Der Grund dafür liegt in dem Umstand, daß durch Temperaturerhöhung der Partialdruck von H_2S über der bei der Absorption gebildeten Alkalisulfid-Hydrogensulfid-Lösung gemäß den Phasengleichgewichtsisothermen ansteigt. Weiterhin wirkt die Anwesenheit von anderen sauren Gasen, wie z. B. Blausäure, Stickoxyd und großen Mengen Kohlensäure, störend bei der Durchführung des Prozesses, da hierbei teils zur Absorption frei verfügbares Alkali fest gebunden wird und somit für die Absorption des H_2S ausfällt, teils durch Kohlensäureüberschuß eine Verschlechterung des Auswaschungsgrades eintritt.

Es ist auch bereits bekannt, daß das Auswaschen des Schwefelwasserstoffs aus Gasen durch Oxydation des Schwefels mit sauren Lösungen eines Eisenoxydsalzes (Sulfat, Chlorid) vorgenommen werden kann. Besonders geeignet hierzu erscheinen Ferrisalze, die unter Reduktion zu Ferrosalzen den Schwefelwasserstoff zu Schwefel umwandeln und nach Entfernung des Schwefels wieder mit Luft oder Sauerstoff zu Ferrisalzen oxydiert werden können. Bei diesem bekannten Verfahren fällt also beim Waschvorgang unmittelbar elementarer Schwefel in fester Form an, der durch Filtrieren oder Ausschleudern aus der Waschlösung vor der Rückoxydation derselben abgeschieden wird. Diese Rückoxydation macht jedoch erhebliche Schwierigkeiten. Da die Rückoxydation an sich zu langsam verläuft, ist versucht worden, sie mit Hilfe von Salpetersäure oder salpêtriger Säure als Kata-

Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen

Patentiert für:

Pintsch Bamag Aktiengesellschaft, Berlin

Dipl.-Chem. Rolf Uffelman, Gießen/Lahn,
und Dipl.-Chem. Friedrich Fischer, Butzbach (Hess.),
sind als Erfinder genannt worden

2

lysatoren oder durch Anwendung von mindestens 100 Atmosphären Druck bei Siedetemperatur zu beschleunigen. Infolge dieser Arbeitsbedingungen entzieht sich jedoch das Verfahren der praktischen Anwendbarkeit.

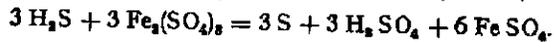
Die Erfindung vermeidet diese Schwierigkeiten und betrifft ein Verfahren der vorstehend angegebenen Art, das mit sauren Ferrisalzlösungen arbeitet, die unter Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel zu Ferrosalzen umgewandelt werden, die anschließend mittels Luft oder Sauerstoff zu Ferrisalzen rückoxydiert werden. Nach der Erfindung ist dieses Verfahren in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß die Regeneration der Waschlösung in der Weise zweistufig durchgeführt wird, daß in der ersten Stufe die beim Waschvorgang entstandene freie Säure mit Ferrioxysalz zu Ferrisalz neutralisiert wird und in der zweiten Stufe das beim Waschen gebildete Ferrosalz mittels Luft bzw. Sauerstoff in festes Ferrioxysalz umgewandelt wird, welches abgeschieden und der ersten Stufe zugeführt wird, während die verbleibende geklärte Ferrisalzlösung in den Waschvorgang zurückgeleitet wird.

Die auf diese Weise erzielte erhebliche Beschleunigung der Regeneration gestattet nunmehr eine praktische Anwendung des bekannten Verfahrens zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff mit sauren Lösungen in wirtschaftlicher Weise.

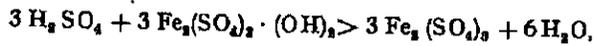
Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird vorteilhaft mit den Sulfaten und Oxysulfaten des dreiwertigen Eisens in schwefelsaurer Lösung gearbeitet, doch können auch die Chloride des dreiwertigen Eisens in salzsaurer Lösung oder andere saure Ferrisalzlösungen verwendet werden. Wenn beispielsweise eine saure Ferrisulfatlösung als Waschflüssigkeit dient, so wird beim Waschvorgang unter Bildung von elementarem Schwefel Schwefelsäure frei, während das Ferrisulfat in Ferrosulfat übergeht. Bei Belüftung der Ferrosulfatlösung, zweckmäßigerweise bei erhöhter Temperatur, wird Ferrioxysulfat gebildet,

das infolge seiner Unlöslichkeit in Ferrosulfat- bzw. Ferrisulfatlösung aus dem Gleichgewicht der Ionen ausscheidet und daher schnell entsteht. Es wurden Oxydationsgeschwindigkeiten von 5 kg Fe^{III} je m³ und Stunde und höher festgestellt, die einen wirtschaftlich sehr vorteilhaften Lösungsumlauf gewährleisten. Erfindungsgemäß wird das bei der Belüftung entstehende feste Ferrioxysulfat aus der Lösung kontinuierlich abgeschleudert, zweckmäßigerweise über einen Hydrozyklon, und in der vom Wascher zurückkommenden Waschlösung mit der dort frei gewordenen Schwefelsäure zu Ferrisulfat umgewandelt. So wird also die Regeneration der Waschlösung in zwei Stufen bewirkt, wodurch der Waschprozeß in saurer Lösung erst praktisch möglich wird.

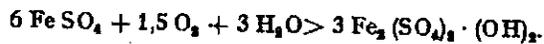
Wird in dieser Weise mit Ferrisulfatlösung als Waschlösung gearbeitet, so läuft der Waschvorgang nach der Reaktionsgleichung ab:



Als dann verläuft die erste Regeneration (Neutralisation) je nach den Belüftungsbedingungen, die zur Bildung verschiedener Oxydsulfate führen können, beispielsweise nach



und dementsprechend die zweite Regenerationsstufe (Belüftung) nach



Im vorstehenden Fall wird der Waschprozeß bei Gegenwart der Schwefelsäuremenge vorgenommen, die bei der Reaktion von Ferrisulfat mit Schwefelwasserstoff, die zu elementarem Schwefel, Ferrosulfat und freier Schwefelsäure führt, frei wird.

Der Gaswaschprozeß kann erfindungsgemäß auch bei höheren Temperaturen und unter Druck ausgeführt werden, wobei die Temperatur des Schmelzpunktes des Schwefels überschritten werden kann, so daß aus dem Waschapparat flüssiger Schwefel abgezogen werden kann. Dadurch werden die sonst bei den bekannten Oxydationsverfahren üblichen Filter- und Trocknungseinrichtungen für den in feinverteilter Form als Schaum oder Suspension anfallenden Schwefel entbehrlich.

Für Gase, die mit einem Wasserdampfgehalt bei höheren Temperaturen anfallen und z. B. durch Konvertierung weiterbehandelt werden sollen, liegt in der Erhaltung der Dampfspannung ein weiterer erheblicher Vorteil gegenüber den bekannten Oxydationsverfahren. Andere saure Gase, wie z. B. Kohlensäure, Blausäure, Schwefeldioxyd, Salzsäure und Stickoxyd, beeinträchtigen das Verfahren nicht, wie es bei alkalischen Lösungen der Fall ist.

Besonders vorteilhaft läßt sich die Erfindung auch in Verbindung mit einer Gaswäsche, bei der ein CO₂ und H₂S enthaltendes Gasgemisch anfällt, dazu heranziehen, den H₂S abzutrennen, um die CO₂ nutzbringend zu verwerten oder ohne Belästigung in die Atmosphäre abzulassen. So hilft beispielsweise bei der gemeinsamen Herausnahme von CO₂ und H₂S aus Synthesegas mittels alkalischer Lösung, wie Pottaschelösung, die Erfindung über die Schwierigkeit hinweg, die mit 1 bis 3 Volumprozent H₂S verseuchten CO₂-Schwaden nutzbringend loszuwerden. Bei Synthesegas zur Stickstoffgewinnung liegt die Schwefelmenge in der Größenordnung von 1 bis 5 t/d Schwefel. Eine Schwefelsäurefabrik über die Naßkatalyse arbeitet bei so geringer Kapazität nicht wirtschaftlich, und für eine Clausanlage ist die H₂S-Konzentration zu gering. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, den Schwefel flüssig und wirtschaftlich zu gewinnen, wobei wichtig ist, daß der Aufwand für die

H₂S-Absorption und Desorption gemeinsam mit der CO₂ so gering ist, daß er gar nicht ins Gewicht fällt, andererseits aber korrosionsmäßig Vorteile entstehen. Die H₂S-Oxydation neben Kohlensäure ist nach der Erfindung infolge der kleineren Begleitgasmenge und dem Umstand, daß nicht H₂ und CO unter Druck gewaschen, sondern das harmlose und nicht brennbare CO₂, das frei in die Atmosphäre entlassen wird, wenn es den Wascher verläßt, mit viel kleineren und leichter zu bedienenden Apparaten zu bewerkstelligen.

In der Zeichnung ist schematisch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung dargestellt.

Das Schwefelwasserstoff enthaltende und zu waschende Gas tritt in einen Rührautoklav 1 ein, wird durch einen Propeller 2 in der Waschlösung fein verteilt und tritt oben aus dem Rührautoklav aus. Die Lösung im Rührautoklav besteht z. B. aus 0,95molarer Ferrosulfat- und 0,5molarer Schwefelsäure- und 0,05molarer Ferrisulfatlösung. Der Schwefel fällt in feinverteilter Form an und ist praktisch frei von Eisenverbindungen. Wird bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels gearbeitet, so wird der Schwefel in flüssiger Form vom Boden des Rührautoklavs 1, der mit Schikanen 4 versehen ist, über den Abfluß 3 abgezogen.

Über die Leitung 5 gelangt die Waschlösung oder ein Teilstrom derselben in das Auflösungsgefäß 6, dem über den Hydrozyklon 7 das im Oxydateur 8 entstandene Oxydsulfat zugeführt wird. Im Auflösungsgefäß 6 wird aus der aus 1 zugeführten Schwefelsäure und dem aus 7 austretenden Ferrioxysulfat Ferrisulfat gebildet, das in den Oxydateur 8 weiterfließt. In 8 wird durch Einblasen von Luft Ferrosulfat in Ferrioxysulfat übergeführt. Aus 8 tritt suspendiertes Ferrioxysulfat enthaltende Ferrisulfatlösung in den Hydrozyklon 7, in dem die Feststoffe abgetrennt werden, so daß klare Ferrisulfatlösung in den Rührautoklav 1 zurückfließt, während das feste Ferrioxysulfat in das Auflösungsgefäß 6 gelangt.

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung der für den Waschprozeß erforderlichen Fe^{III}-Menge besteht darin, daß die durch den Waschprozeß erzeugte Eisen^{II}-Salzlösung nach Abscheidung des elementaren Schwefels katalytisch zu Eisen^{III} oxydiert wird. Diese Operation kann naturgemäß auch in der Kälte, d. h. bei Raumtemperatur, durchgeführt werden. Vorteilhafterweise verwendet man als Sauerstoffüberträger feste Katalysatoren, um eine Verunreinigung des entstehenden Schwefels durch absorbierten Katalysator zu vermeiden. Dabei ist weiterhin von Vorteil, daß der Katalysator nicht den Kreislauf der Waschlösung mitmachen muß. Als Katalysatoren können Platin- oder Silberdrahtnetze verwendet werden, durch die Sauerstoff in Form von Luft in die Lösung eingeblasen wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung der erforderlichen Eisen^{III}-Menge kann durch Ausnutzung der katalytischen Wirkung von Stickoxyden, z. B. Endgasen aus der Salpetersäureherstellung, bestehen. Zu diesem Zweck wird durch die beim Waschprozeß entstandene Eisen^{II}-Salzlösung ein mit Stickoxyden beladener Luftstrom bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur geleitet; dabei bildet sich über verschiedene Zwischenstufen Fe^{III}-Salz, während die Stickoxyde fast restlos zu elementarem Stickstoff abgebaut werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen durch Waschen der Gase mit saurer Ferrisalzlösung unter Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel, Umwandlung des Ferrisalzes zu Ferrosalz und Bildung von freier Säure

und anschließendes Regenerieren der Lösung durch Rückoxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz mittels Luft oder Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Regeneration in der Weise zweistufig durchgeführt wird, daß in der ersten Stufe die beim Waschvorgang entstandene freie Säure mit Ferrioxysalz zu Ferrisalz neutralisiert wird und in der zweiten Stufe das Ferrosalz mittels Luft bzw. Sauerstoff in festes Ferrioxysalz umgewandelt wird, welches abgeschieden und der ersten Stufe zugeführt wird, während die so entstandene klare Ferrisalzlösung in den Waschvorgang zurückgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Waschen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels flüssiger Schwefel gewonnen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Oxydation entstandenen festen Eisenoxyverbindungen durch einen Hydrozyklon oder eine ähnlich wirkende mechanische Einrichtung abgetrennt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Rückoxydation Platin- oder Silberdrahtnetze verwendet werden, die vorzugsweise im Oxydateur fest angeordnet sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Rückoxydation Stickoxyd, beispielsweise Endgase aus der Salpetersäureherstellung, verwendet werden, die vorzugsweise dem in den Oxydateur einzuleitenden Luftstrom zugesetzt werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

