

WO 2013/091972 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

27. Juni 2013 (27.06.2013)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/091972 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 17/02 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP20 12/07 1808

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. November 2012 (05.11.2012)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11290609.4 23. Dezember 2011 (23.12.2011) EP

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder: LURGI GMBH [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : NOUGAYREDE, Jean [FR/FR]; Residence Eden Park, 2 rue Ramond de Carbonnieres, F-64000 Pau (FR).

(72) Erfinder: NEHB, Wolfgang; Buber-Neumann- Weg 22, 60439 Frankfurt am Main (DE). JÜNGST, Eckhard; Niemandsfeld 25, 60435 Frankfurt am Main (DE).

(74) Anwalt: KEIL & SCHAAFHAUSEN PATENT- UND RECHTSANWÄLTE; Cronstettenstraße 66, 60322 Frankfurt am Main (DE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEGASSING LIQUID SULPHUR

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTGASUNG VON FLÜSSIGEM SCHWEFEL

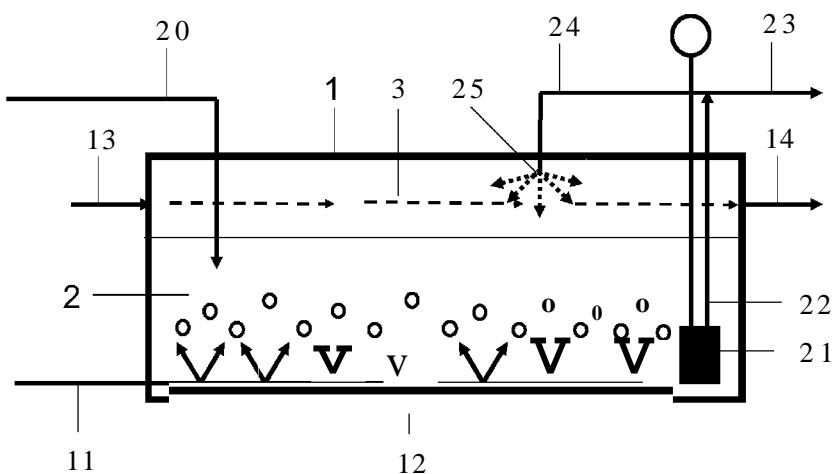


Fig. 2

(57) Abstract: In the degassing of liquid sulphur in a container, a first region of the container is flooded with liquid sulphur and a second region of the container is flooded with a gas. A gas stream is injected into the first region. In addition, liquid sulphur is sprayed into the second region.

(57) Zusammenfassung: Bei der Entgasung von flüssigem Schwefel in einem Behälter ist ein erster Bereich des Behälters mit flüssigem Schwefel und ein zweiter Bereich des Behälters mit einem Gas geflutet. Ein Gasstrom wird in den ersten Bereich eingedüst. Außerdem wird in den zweiten Bereich flüssiger Schwefel eingesprüht.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)

Verfahren und Vorrichtung zur Entgasung von flüssigem Schwefel

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entgasung von flüssigem Schwefel in einem, zwei aneinander angrenzende Bereiche aufweisenden Behälter, wobei ein erster Bereich des Behälters mit flüssigem Schwefel und ein zweiter Bereich des Behälters mit einem Gas geflutet ist, und wobei ein Gasstrom in den ersten Bereich eingedüst wird, sowie eine Vorrichtung zur Entgasung von flüssigem
10 Schwefel unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Flüssigkeiten gelöste Gase bergen stets die Gefahr verstärkter Korrosion in der Anlage. In Flüssigschwefel finden sich gasförmige Verunreinigungen insbesondere in Form von H_2S (Schwefelwasserstoff), H_2S_x (Polyschwefelwasserstoffe), SO_2 (Schwefeldioxid) und ggf. anderen gasförmigen Schwefelverbindungen.
15

20 H_2S ist eine sehr gefährliche Verbindung, da sie in einer Konzentration von weniger als 10 Vol.-ppm in der Luft giftig ist und bei einer Konzentration von einigen 100 Vol.-ppm tödlich wirkt. Außerdem kann sich beim Erreichen einer Konzentration von > 3,4 Vol.-% Schwefelwasserstoff in der Luft ein explosives Gemisch bilden.

25 H_2S hat die Neigung, aus dem Flüssigschwefel auszugasen, wenn dieser geschüttelt und gekühlt wird, was insbesondere bei der Handhabung, der Lagerung und beim Transport geschieht. Das gefährliche Gas sammelt sich dann in der gasförmigen Phase der Speicher- und Transportbehälter an. Wird aus nicht entgastem Flüssigschwefel fester Schwefel hergestellt, gast H_2S und SO_2 ebenfalls auf natürliche Weise aus dem Schwefel aus. In beiden Fällen stellt nicht
30 entgaster flüssiger Schwefel also eine Quelle für flüchtige H_2S - und SO_2 -

Emission in den Lagerbereichen dar und verursacht so nicht nur Schadstoffbelastigungen sowie Umweltverschmutzung sondern ist auch ein erhebliches Sicherheitsrisiko.

5 Aus all diesen Gründen ist es erforderlich, das H₂S durch Entgasung aus dem erzeugten Rohschwefel zu entfernen, um alle Risiken der Toxizität, der Brandentstehung und der Explosionsgefahr bei Handhabung, Lagerung und Transport vorzubeugen.

10 Die mit Schwefel befassten Industrieunternehmen (Erzeuger, Spediteure und Endverbraucher) haben sich auf internationale Regelungen geeinigt, die die Spezifikation des Handelsproduktes festlegen, und dort unter anderem den Gesamtrestgehalt an Schwefelwasserstoff auf maximal 10 Gew.-ppm begrenzt.

15 Es ist eine Reihe von Verfahren bekannt, mit denen der Gehalt an Schwefelwasserstoff in dem flüssigen Schwefel auf unter 10 ppm gesenkt werden soll.

Bei dem D'GAASS-Verfahren, wie es beispielsweise in der WO 95/07854 A beschrieben ist, wird Schwefel in einer Kolonne mit mehreren Trennstufen im 20 Gegenstrom zu Druckluft geführt. Der Phasentransport wird durch Kolonneneinbauten zur Erhöhung der Kontaktfläche erleichtert.

Im Shell-Entgasungsprozess (vgl. z.B. US-Patent 6,149,887) wird der Phasenübergang von der Flüssigkeit in die Gasphase durch Einperlen von Luft in den 25 Schwefel erleichtert. Durch Luftspülung wird das H₂S zusammen mit der eingespülten Luft der Nachverbrennung zugeführt. Ähnlich funktioniert auch die Exxon Mobil Entgasungstechnologie (vgl. bspw. US 7,927,577 B2). Auch hier findet sich eine Vielzahl von Venturi-Düsen am Boden eines Behälters, der zumindest teilweise mit flüssigem Schwefel geflutet ist und durch den das durch die Düsen

eingeleitete Stripp-Gas in kleinen Blasen perlt und so dem flüssigen Schwefel gelösten Schwefelwasserstoff entzieht.

Weitere Verfahren, die auf eine Entgasung des flüssigen Schwefels mit einem
5 Stripp-Gas beruhen, sind beispielsweise in der US 6,149,887 oder der
WO 03/1 06335 A 1 beschrieben. In der US 6,149,887 wird ein Gas durch den
flüssigen Schwefel geführt, wobei der flüssige Schwefel selbst ebenfalls umge-
pumpt wird. Er passiert dabei mindestens zwei Entgasungsräume, wobei diese
Entgasungsräume jeweils wieder in mindestens zwei Unterräume geteilt sind
10 und die Entgasungsräume durch mindestens eine Trennwand voneinander
getrennt sind. In wenigstens einen der Unterräume wird dann das Gas über den
Boden in fein verteilter Form eingedüst. Durch Öffnungen zwischen Unterräu-
men und den Entgasungsräumen entsteht eine Strömung des flüssigen Schwei-
fels, wodurch die Übergangsbedingungen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche
15 begünstigt sind.

Die WO 03/1 06335 A 1 beschreibt schließlich ein Verfahren zur Entfernung von
Schwefelwasserstoffen aus flüssigem Schwefel, bei dem flüssiger Schwefel von
oben nach unten in einen Behälter eingebracht wird und über einen Auslass an
20 der unteren Seite der Vorrichtung in einen Außenring strömt, der mit Luft begast
wird.

Alle diese Verfahren haben gemeinsam, dass kein zusätzliches Entgasungsmittel
25 in den flüssigen Schwefel eingebracht werden kann. Bei geeigneter Verfah-
rensführung kann so dennoch der Schwefelwasserstoffgehalt unter den gesetz-
lich geforderten Grenzwert von 10 Vol.-ppm gesenkt werden, wobei jedoch Luft
als Stripp-Gas verwendet werden muss.

Die Verwendung von Luft führt neben gewünschten Reaktionen im System auch
30 zu einer direkten Oxidation von H₂S und H₂S_X sowie dem Schwefel selbst,

wodurch abhängig von der Temperatur SO₂ in einer Menge von bis zu mehreren 100 Gew.-ppm in gelöstem Zustand im Schwefel entstehen.

Ein Teil des SO₂ findet sich in der Stripp-Luft zusammen mit dem ausgegasten

5 H₂S wieder, was zu den Schwefelverlusten des Gesamtverfahrens beiträgt.

Durch die Einbringung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes sowie durch die Bildung von Schwefeldioxid finden überdies noch weitere Oxidationsreaktionen statt. Als Folge daraus wird der im System enthaltene Anteil an SO₃ und anderen hochgradigen Oxidationsprodukten, nämlich Schwefel in einer Oxidationsstufe von 6+ (H₂SO₄, Polythionsäuren, etc.) deutlich erhöht, was wiederum zu einer Zunahme der Azidität des Schwefels und der sich daraus ergebenden Korrosivität führt.

10 15 Die beschriebenen Verfahren zur Entgasung erfordern in der Regel sehr lange Entgasungszeiten (10 bis 20 Stunden), was zu einer vermehrten SO₂-Bildung führt.

20 Wird hingegen Inertgas als Stripp-Gas verwendet, können alle Schwefelverbindungen nicht zuverlässig entfernt werden. Diese können bei der weiteren Verwendung des flüssigen Schwefels zerfallen, wodurch neues H₂S gebildet wird. Eine Entgasung, die also nur kurzfristig den Schwefelwasserstoff, nicht jedoch die Polyschwefelwasserstoffe entfernt, ist daher nicht geeignet, flüssigen Schwefel so aufzubereiten, dass die gesetzlichen Grenzwerte von verbleibendem H₂S dauerhaft eingehalten werden.

25 Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Verfahren zur Entgasung von flüssigem Schwefel entwickelt, die einen Katalysator nutzen. Bekannt ist hier vor allem das Aquisulf®-Verfahren (vgl. EP 0 252 836 B1). Hierbei werden Polysulfidketten katalytisch zerstört, wobei der Aquisulf®-Liquid-Katalysator zur An-

wendung kommt. Das dadurch entstehende sowie das gelöste H₂S werden von der flüssigen in die gasförmige Phase transportiert, indem man den Schwefel mittels Pumpen und Sprühdüsen in Kammern zerstäubt.

- 5 Auch die DE 28 42 141 beschreibt ein Verfahren zur Entgasung von Flüssig-schwefel unter Verwendung eines Katalysators. Dabei wird eine dreistufige Kolonne mit einem ammoniakhaltigen Stickstoffgas gespült und die einzelnen Stufen im Gleichstrom mit Schwefel und Gasgemisch beschickt.
- 10 Die Verwendung von Ammoniak führt jedoch zu nachhaltigen Schädigungen an den Anlagenteilen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem gelöstes H₂S ebenso wie andere im System enthaltene Polyschwefel-Wasserstoffe zuverlässig entfernt werden, die Bildung von SO₂ gering gehalten 15 und gleichzeitig die Verwendung eines Katalysators entbehrlich wird.

Diese Aufgabe wird mit der Erfindung durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Dazu wird ein erster Bereich eines Behälters mit flüssi-20 gem Schwefel und ein zweiter Bereich des Behälters über der flüssigen Phase mit einem Gas geflutet. In den ersten Bereich wird ein Gasstrom eingedüst, wobei diese Eindüsung in bevorzugter Weise so erfolgt, dass sich eine Vielzahl von möglichst kleinen Gasbläschen bilden. Zudem wird in den zweiten, mit Gas 25 gefluteten Bereich flüssiger Schwefel eingesprüht, wobei diese Einsprühung so erfolgt, dass der Schwefel möglichst fein zerstäubt wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden nun die Übergangsbedingungen für die Gasdiffusion von der flüssigen in die gasförmige Phase dahingehend begünstigt, dass die Gas-Flüssigkeitsgrenzflächen zum einen insgesamt hin-30 sichtlich der Kontaktfläche vergrößert werden, zum anderen jedoch Grenzflä-

chen geschaffen werden, die sich insbesondere hinsichtlich der jeweiligen Konzentration unterscheiden. Es werden nun erstmals drei Typen von Grenzflächen geschaffen, nämlich

- 5 1. diejenige Grenzfläche, die durch das Durchperlen des flüssigen Schwefels mit Stripping-Gas gebildet wird,
2. diejenige Grenzfläche, die sich an der Trennfläche zwischen Schwefel und Gasphase ausbildet, und
3. diejenige Grenzfläche, die durch Zerstäubung des Schwefels in die Gasphase gebildet wird.

10 Mit diesem Verfahren können vor allem H₂S, aber auch SO₂ zuverlässig aus dem flüssigen Schwefel entfernt werden. Auch eine Kombination einer H₂S und SO₂-Entfernung ist möglich.

15 Die Abläufe dieses Verfahrens sollen im Folgenden kurz erläutert werden. In dem aus der Produktion kommenden Rohschwefel liegt das H₂S in zwei Formen vor: freies physikalisch gelöstes H₂S und H₂S_x (Sulfane oder Polyschwefelwasserstoffe). Abhängig von den Produktionsbedingungen des Schwefels liegt der 20 Gesamtgehalt von H₂S in beiden Formen zwischen 250 und 500 Gew.-ppm bezogen auf den Gesamtgehalt an Schwefel.

Der freie Schwefelwasserstoff und die Polyschwefelwasserstoffe sind durch das folgende chemische Gleichgewicht miteinander verbunden:



Die Entgasung hat den Zweck, das freie H₂S und das in Form von Polyschwefelwasserstoffen vorliegende H₂S zu entfernen. Das Verhältnis zwischen Schwefelwasserstoff und Polyschwefelwasserstoffen innerhalb des flüssigen Schwei- 30 feles soll dabei so eingestellt werden, dass ein Gleichgewicht zwischen dem freien

fels schwankt abhängig von der Temperatur, wobei es sich mit steigender Temperatur erhöht (20:80 Gew.-% bei 130 °C, 50:50 Gew.-% bei 150 °C).

Entsprechend diesem Gleichgewicht begünstigt die Abnahme des Schwefelwasserstoffpartialdruckes den Abbau der Sulfane, was durch das Gas-Strippen des Schwefels angestrebt wird. Aufgrund des chemischen Gleichgewichtes wird die Abbaukinetik der Polyschwefelwasserstoffe zum wichtigsten Parameter, der die Wirksamkeit des Entgasungsverfahrens begrenzt. Dieser Parameter ist insbesondere für die Dauer des Entgasungsvorgangs entscheidend.

10

Einfluss auf die Abbaukinetik der H_2S_X hat die chemische Beschaffenheit des im ersten Bereich verwendeten Stripp-Gases und des den zweiten Bereich flutenden Gases, wobei in beiden Bereichen unabhängig voneinander zwei verschiedene Gastypen zur Anwendung kommen können:

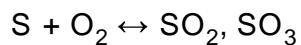
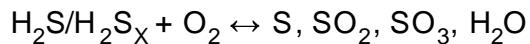
15

Als erster Typ sind Inertgase zu nennen, also Gase, die keine chemische Reaktion mit dem Schwefel und den darin enthaltenen Verunreinigungen eingehen. Typische Inertgase sind N_2 , CO_2 oder Rückstandsgase aus einer Schwefelproduktionsanlage (z.B. Claus-Einheiten, angeschlossene Restgasaufbereitung), und zwar unter der Bedingung, dass diese Gase nicht mehr als etwa 5.000 Vol.-ppm Restschwefelverbindungen wie H_2S enthalten. Wasserdampf kann ebenfalls verwendet werden, wird jedoch vorzugsweise mit Inertgasen vermischt. Bei diesen Stripp-Gasen wird die Wirksamkeit des Strippens ausschließlich durch die physikalischen Bedingungen der Diffusion des Schwefelwasserstoffes durch die Gas-Flüssigkeitstrennschicht bestimmt. Durch die Schaffung dreier verschiedener Grenzflächen kann Schwefelwasserstoff dem System schneller entzogen werden, wodurch in Folge der Gleichgewichtsreaktion Polyschwefelwasserstoffe zur Bildung von neuem Schwefelwasserstoff zerfallen.

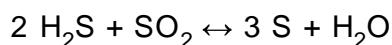
Als zweiter Gastyp können auch reaktive Gase eingesetzt werden, die zusätzlich zu der Stripp-Wirkung Reaktionspartner mit dem Schwefel und/oder den darin enthaltenen Verunreinigungen sind. Das wirksamste und gleichzeitig billigste Stripp-Gas ist hierbei Luft. Außer der physikalischen Wirkung des Stripp-Vorgangs auf die Entfernung des Schwefelwasserstoffes erfolgen direkte Oxidationsreaktionen des H₂S und der H₂S_X, durch die das Gleichgewicht mehr in Richtung der Abbauseite verschoben wird. Auf diesen Reaktionsabläufen baut das Konzept des reaktiven Strippen auf.

10 Die Oxidationsprodukte (SO₂, SO₃, Thionsäuren) werden von manchen Autoren als Initiatoren der Zersetzung der Polyschwefelwasserstoffe bezeichnet. Die Chemie des Luft-Schwefels-Systems ist komplex und wird durch die folgenden (stöchiometrisch nicht korrekten) Reaktionsgleichungen nur vereinfacht dargestellt:

15



20



Diese chemischen Abläufe und physikalischen Austauschvorgänge zwischen Gas und Flüssigkeitsphasen werden in Figur 1 schematisch veranschaulicht.

25 Beim Luft-Strippen wird die Gesamtkinetik der Entgasung spürbar durch die Oxidationsreaktionen beschleunigt. Unter gleichen Stripp-Bedingungen (Gas-Flüssigkeits-Diffusion) ermöglicht es die Luft, schneller die vorgegebenen 10 Gew.-ppm für Rest-H₂S zu erreichen. Das Strippen kann in kürzerer Zeit und in kleineren Anlagen erfolgen. Allerdings wirkt sich die Verwendung von Luft auf-
30 grund der Bildung von SO₂ nachteilig auf die Schwefelqualität aus, da zum

einen Schwefel ausgetragen wird und sich zum anderen Oxidationsprodukte bilden, die zu einer Zunahme der Azidität und damit der Korrosivität führen. Durch die Bildung dreier verschiedener Grenzflächen kann die Verweilzeit im System jedoch deutlich gesenkt werden, weshalb der Eintrag an Sauerstoff
5 minimiert wird.

Grundsätzlich ist es dabei denkbar, dass sich der in den flüssigen Schwefel des ersten Bereiches eingebrachte Gasstrom in seiner Beschaffenheit von dem den zweiten Bereich durchströmenden Gasstrom unterscheidet. Um die Bildung von
10 SO₂ zu minimieren oder ganz zu verhindern, ist es insbesondere möglich, das Durchperlen mit Inertgas vorzunehmen. Dabei ist es möglich, nur den zur Durchperlung genutzten Gasstrom mit Inertgasen zu beschicken und/oder den sich im zweiten Bereich befindenden Gasstrom mit Inertgasen zu beschicken. Dies hat den Vorteil, dass der Eintrag von großen Mengen Sauerstoff beim
15 Durchperlen vermindert werden kann.

Die Verwendung desselben Gases für alle Gasströme reduziert hingegen die Anzahl der benötigten Versorgungseinrichtungen und senkt somit die Investitionskosten.
20

Es hat sich weiterhin als günstig herausgestellt, dass der flüssige Schwefel, der in den zweiten Bereich eingesprüht wird, aus dem ersten Bereich stammt und aus diesem in die Einrichtung zum Versprühen gepumpt wird. Dadurch entsteht eine Strömung innerhalb des flüssigen Schwefels, was eine Durchmischung des
25 Systems und somit ein homogenes Entgasen sicherstellt.

Vorteilhaft ist es weiterhin, wenn der zweite, mit Gas geflutete Bereich von einem Gasstrom durchströmt wird, wobei diese Durchströmung in besonders bevorzugter Weise hauptsächlich parallel zur Oberfläche des flüssigen Schwefels erfolgen sollte. Dadurch wird sichergestellt, dass das Konzentrationsgefälle
30

sowohl hinsichtlich des Grenzbereiches zwischen den beiden Bereichen als auch hinsichtlich der durch das Einsprühen des Schwefels entstehenden Grenzfläche maximiert ist und in der Gasphase enthaltener Schwefelwasserstoff nicht zurück in den flüssigen Schwefel gelangt.

5

Eine besonders gute Zerstäubung und vollständige Durchmischung wird erreicht, wenn das Einsprühen des flüssigen Schwefels in den zweiten Bereich im Gegenstrom zu dem den zweiten Bereich durchströmenden Gasstrom erfolgt.

10

Weiterhin ist es möglich, das Verfahren bezüglich des Schwefels diskontinuierlich als Batchverfahren durchzuführen. Ein solches Verfahren umfasst nacheinander die vorherigen Vorgänge:

1. Füllen des Behälters mit dem zu entgasenden Schwefel.
2. Entgasung des Schwefels durch Durchperlen mit Gas und Zerstäuben des Schwefels, vorzugsweise auch mit Rezirkulation des Schwefels und Spülen des zweiten Bereiches bis zum Erreichen des erforderlichen H₂S-Restgehaltes im Schwefel.
3. Entleeren des entgasten Schwefels aus dem Behälter.

20

Die Gesamtentgasungsdauer eines solchen Schwefelbatches beträgt typischerweise 6 bis 12 Stunden je nach Bemessung der Systeme, insbesondere je nach der Rezirkulationsleistung der Pumpe zum Umpumpen des Schwefels, der Durchperl-Strippingleistung und einem möglichen zusätzlich verwendeten Katalysator.

25

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren auch als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Dazu wird das Verfahren so durchgeführt wie das Batchverfahren, jedoch wird ständig Rohschwefel in den Entgasungsbehälter zugeführt und eine entsprechende Menge behandelter Schwefel abgeführt.

Bevorzugt erfolgt im kontinuierlichen Verfahren die Entgasung in mehreren, bevorzugt zwei Kammern, wobei der Rohschwefel in die erste Kammer eintritt, in der er kontinuierlich zerstäubt wird. Durch eine Öffnung in der Trennwand, 5 bevorzugt am Boden des Behälters, fließt dann der flüssige Schwefel in eine zweite Kammer ein. In der zweiten Kammer wird der Schwefel durch eine Zirkulationspumpe in Bewegung gehalten, wobei die Zerstäubung des Rohschwefels in dem Gasbereich der zweiten Kammer erfolgt. Aus der zweiten Kammer wird dann auch der entgaste Schwefel kontinuierlich abgezogen.

10

Das Durchperlen kann sowohl in beiden Kammern oder auch in nur einer Kammer, bevorzugt der zweiten Kammer stattfinden. Wird nur eine Kammer durchperlt, kann auch hier bei Verwendung von Luft als Stripp-Gas die Menge des eingetragenen Sauerstoffes minimiert werden.

15

Der Gasstrom, der in dem mit Gas gefluteten Bereich strömt, muss nicht gesondert gepumpt werden, sondern es reicht eine Bereitstellung bei atmosphärischem Druck, da in dem zweiten Bereich der ersten Kammer durch das kontinuierliche Abziehen des Gases ein Unterdruck entsteht.

20

Die Spül- und Durchperlgase mischen sich oberhalb des Schwefels in dem zuerst gefluteten Bereich und werden mit den Entgasungsprodukten, hauptsächlich H₂S, abgezogen. Bevorzugt wird hierzu ein auf einem Ejektor basierendes Dampfstrahlsystem, das die Gase ansaugt und mitnimmt, verwendet. In der 25 Regel werden solche Gase zu einer Verbrennungsanlage (eine Brennkammer oder ein Reaktionsofen der dem Prozess zugeordneten Claus-Einheit) geleitet.

Grundsätzlich ist es weiterhin auch möglich, zusätzlich eine katalytische Entgasung vorzunehmen. Dies ist besonders dann zu empfehlen, wenn das Strippen 30 mit Inertgasen erfolgt und so die Oxidationsreaktionen fehlen. Es gibt Katalysa-

toren, die vorteilhaft zur Beschleunigung der Entgasung im Verfahren eingesetzt werden können, da sie den Abbau von Polyschwefelwasserstoffen befördern. Die wirksamsten Katalysatoren sind Verbindungen, die durch ihre chemische Basenfunktion gekennzeichnet sind, und zwar Stickstoffverbindung vom Aminotyp im Allgemeinen, insbesondere Ammoniak, Harnstoff, Sekundär- und Tertiärämine (schwache Basen), Heterocyclische Stickstoffverbindungen, Chinolin (C_9H_7N) und Morpholine (C_4H_9NO), oder feste Katalysatoren auf Aluminiumoxidbasis (Al_2O_3), insbesondere aktivierte Aluminiumoxide, mit Fe-, Ni-, Ti-Salzen dotierte Aluminiumoxide.

10

Ein weiterer entscheidender Parameter für den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Temperatur des Flüssigschwefels. Der Gehalt an in Flüssigschwefel gelösten H_2S und H_2S_X hängt stark von der Temperatur ab. Wegen des chemischen Gleichgewichtes zwischen den Sulfanen und dem Schwefelwasserstoff folgt diese Abhängigkeit nicht dem normalen physikalischen Absorptionsgesetz. Unter der Wirkung der Zunahme der Sulfane steigt die Menge an Gesamtgehalt H_2S mit der Temperatur an. Liegen beide Stoffe im Gleichgewicht vor, beträgt das Gewichtsverhältnis H_2S_X zu H_2S bei 150 °C ca. 50:50, bei 130 °C jedoch nur ca. 20:80. Die Kühlung des Schwefels unter Verringerung des 15 Sulfananteils erleichtert folglich die Entgasung. Im Falle einer zu hohen Temperatur des Rohschwefels (> 140 °C) kann diese Kühlung in den vorgeschlagenen Prozess einbezogen werden. Der Schwefel wird dabei vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 130 und 135 °C gebracht. Bevorzugt erfolgt eine Kühlung ebenfalls bei der Rezirkulation des Schwefels, so dass der Schwefel gekühlt 20 wird, wenn er aus dem Bereich 1 zur Zerstäubung in den Bereich 2 gepumpt wird.

Bei der Schwefelentgasung mit Luft entsteht abhängig von verschiedenen Verfahrensparametern eine unterschiedliche Menge SO_2 , wobei ein Teil des SO_2 in 25 gelöstem Zustand im Schwefel verbleibt (ca. 100 Gew.-ppm).

Schwefeldioxid ist ein äußerst giftiges, gefährliches und umweltschädigendes Produkt. Es verursacht flüchtige Emissionen und Ansammlungen von Schwefeldioxid in der Umgebung von Flüssig- und Festschwefelanlagen, weshalb diese Anlagen mit geeigneten Lüftungsanlagen und Vorrichtungen zur Kontrolle dieser Emission ausgerüstet werden müssen. Dies gilt insbesondere für Anlagen zur Speicherung von gekörntem Festschwefel. Dasselbe Problem tritt auch bei Transportmitteln auf. Aus diesen den Umweltschutz betreffenden Gründen und je nach Verwendung des Schwefels weiteren Anforderungen kann es erforderlich sein, zusätzlich zum Schwefelwasserstoff auch das Schwefeldioxid im Flüssigschwefel zu minimieren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, in einem zusätzlichen und abschließenden Entgasungsschritt der Schwefelbehandlung nach dem H₂S-Entgasen mit Luft auch das SO₂ durch Entgasen zu entfernen.

15

Die Entfernung des SO₂ durch Entgasung erfolgt nach demselben Prinzip wie die Entgasung bezüglich H₂S. Auch hier wird Schwefel innerhalb eines mit Gas gefluteten Bereiches zerstäubt und der an diesen Gasbereich angrenzende Bereich mit Flüssigschwefel wird mit Stripping-Gas durchperlt. Als Stripping-Gas wird hierbei Inertgas verwendet. Günstig ist es hierbei, ein Restgas aus einer Schwefelproduktionsanlage oder einer angeschlossenen Restgasaufbereitungsanlage (TGT) (vorzugsweise Rückstandsgase aus einer TGT-Anlage vom Typ SCOT bzw. LTGT, die mit Aminen gespülte und vollständig SO₂-freie Rückstandsgase mit einem H₂S-Gehalt von ca. 100 bis 300 Vol.-ppm liefern) zu verwenden. Das Stripping-Inertgas aus der Entfernung von SO₂ kann nach der SO₂-Entfernung als ein das entfernte SO₂ enthaltender Gasstrom in den mit Gas gefluteten zweiten Bereich der vorgeschalteten H₂S-Entfernung geleitet werden.

Das Verfahren kann in Bezug auf die Entfernung von SO₂ dahingehend optimiert werden, dass der Schwefel erhitzt und so die Löslichkeit des Schwefeldio-

xids herabgesetzt wird. Dabei sollte eine Erhitzung auf eine Temperatur von maximal 160°C (ein für die Viskosität von flüssigem Schwefel annehmbarer Grenzwert), bevorzugt 150 bis 160 °C erfolgen. Es hat sich dabei als günstig herausgestellt, eine solche Erwärmung des Schwefels im Rahmen der Rezirkulation des Schwefels zu den Zerstäubern durchzuführen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Gesamtentgasung des Schwefels so erfolgreich durchgeführt werden, dass Restwerte des kumulierten H₂S+SO₂-Gehaltes zwischen 10 und 20 Gew.-ppm liegen.

10

Weiterhin hat es sich als günstig herausgestellt, die Menge an H₂S und/oder SO₂ als Steuer- oder Regelgröße für die Verweilzeit des flüssigen Schwefels in der Entgasung zu verwenden.

15

Die Erfindung umfasst weiterhin eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 7. Eine solche Vorrichtung weist einen Behälter auf, in dem sich zwei aneinander angrenzende Bereiche befinden. Der erste dieser Bereiche ist mit flüssigem Schwefel und der zweite Bereich mit einem Gas geflutet. In den ersten, mit flüssigem Schwefel gefüllten Bereich wird ein Gasstrom eingedüst. Bevorzugt erfolgt die Eindüsung durch eine Vielzahl von Düsen, so dass eine Durchperlung des Schwefels mit Stripping-Gas erfolgt. Als besonders günstig hat es sich herausgestellt, diese Eindüsung in Bodennähe des Behälters durchzuführen. Weiterhin mündet in den zweiten Bereich eine Vorrichtung zum Einsprühen von flüssigem Schwefel, wobei das Einsprühen so erfolgen sollte, dass der flüssige Schwefel fein zerstäubt in diese Gasphase gelangt.

20

Die Vorrichtung ist also so ausgelegt, dass die Diffusion des H₂S von der flüssigen Phase zum Gas hin durch Verbesserung der Übergangsbedingungen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche und durch Vergrößerung der Gas-

30

Flüssigkeits-Gesamtkontaktfläche begünstigt wird. Die Stripping-Vorrichtung besteht aus drei kombinierten und integrierten Kontaktssystemen:

1. Einem Kontaktssystem durch Durchperlen mit Stripping-Gas in der Schwefelmasse mit Hilfe von Diffusoren, bevorzugt Stahlapparat-Diffusoren, die vorzugsweise am Boden der Kammer angeordnet sind. Das Gas wird in Form von Blasen im Flüssigschwefel, der die Dauerphase des Systems bildet, dispergiert. Der Kontakt Gas/Schwefel erfolgt im Gegenstrom.
 - 10 2. Einem Kontaktssystem durch Zerstäubung des Schwefels in der Gasphase. Der Schwefel wird in Form von Tröpfchen in das Gas, dass die Dauerphase bildet, dispergiert. Bevorzugt strömt die Gasphase durch den Nebel des zerstäubten Schwefels.
 - 15 3. Einem Kontaktssystem an der Trennfläche zwischen Schwefel und Gasphase. Diese Fläche wird durch Zerstäubung des Schwefels und das Platzen der an der Oberfläche auftretenden Stripping-Gasblasen ständig erneuert.
- 20 Die Kontaktssysteme sind in einer Schwefel-Rezirkulationsschleife angeordnet, die durch eine Pumpe in Gang gehalten wird, die den Schwefel nacheinander zu dem Zerstäubungs- und dem Durchperlsystem transportiert. Die Pumpe nimmt den Schwefel, bevorzugt in Bodennähe des Behälters, auf und fördert ihn zur Zerstäubungsvorrichtung. Die beiden Systeme sind so in einer einzigen Schwefel-Rezirkulationsschleife angeordnet.
- 25

Die Auslegung und Bemessung der Anlage hängt von der Art und Weise der industriellen Realisierung des Verfahrens ab. Die Bemessungsparameter sind:

- Das Schwefelvolumen im Entgasungsbehälter; dieses bestimmt bei einem kontinuierlichen Verfahren die erforderliche Verweilzeit des Schwefels für die Reaktionen und insbesondere den Abbau der Polyschwefelwasserstoffe (deren Kinetik langsamer und daher ein für die Entgasungsleistung einschränkender Faktor ist)
- Die Stripping-Gas-Durchperl- und Spülasmengen
- Die Rezirkulationsmenge (R) des Schwefels mit der Pumpe (P)
- Die Dispersionsweise der Gasblasen in der Flüssigphase
- Die Art der Teilung der zerstäubten Tröpfchen in der Gasphase.

10

Weiterhin hat es sich als günstig herausgestellt, den zweiten, mit Gas gefluteten Bereich mit einer Zu- und einer Auslassgasleitung auszustatten, wodurch ein weiterer Gasstrom, bevorzugt parallel zur Oberfläche des flüssigen Schwefels, durch den zweiten Bereich geführt wird. Dadurch wird zum einen der Stripping-Effekt an der Trennfläche zwischen Schwefel- und Gasphase verstärkt, da das Spülgas nun die Oberfläche des flüssigen Schwefels bestreicht. Zum anderen ist es so möglich, die Zerstäubung des Schwefels im Gegenstrom zum Spülgas durchzuführen.

20

Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in einer Batch-Entgasung durchzuführen. Die Behandlung des Flüssigschwefels erfolgt dabei absatzweise. Eine Pumpe fördert den Schwefel zu dem Stripping-System, in dem eine dreifache Entgasung erfolgt, nämlich

25

1. durch Zerstäubung des Schwefels im Spülgas,
2. durch direktes Durchperlen des Gases durch den Schwefel und
3. durch Kontakt von Spülgas und flüssigem Schwefel an der Grenzfläche zwischen dem ersten und dem zweiten Bereich.

Die das ausgegaste (H_2S) und das entstandene und ausgegaste (SO_2) enthaltenden Stripp-Gase werden über ein Ausleitsystem (z.B. einen Ejektor-Dampfstrahler) aus dem Behälter abgezogen und zumeist zu einer Verbrennungsanlage geleitet.

5

Die Entgasung erfolgt in einem geschlossenen Raum, meistens ein Schacht aus säurefestem Beton und Stein oder einem Stahlbehälter.

Weiterhin ist es auch möglich, die erfindungsgemäße Vorrichtung so auszulegen, dass ein kontinuierlicher Verfahrensverlauf möglich ist. Dabei hat es sich als besonders günstig herausgestellt, den Behälter in wenigstens zwei Kammern aufzuteilen, wobei in die erste Kammer Rohschwefel ständig zugeführt wird und aus der letzten, bevorzugt der zweiten Kammer eine entsprechende Menge behandelten Schwefels ständig abgeführt wird. Jede Kammer ist mit einem Pumpsystem bestehend aus einer Rezirkulationspumpe und einem Zerstäubungssystem ausgerüstet. Der beispielsweise aus einer Claus-Anlage ausgeleitete Rohschwefel tritt in die erste Kammer ein, wo er kontinuierlich von dem Pumpsystem angezogen und in den zweiten Bereich zerstäubt wird. Durch eine Öffnung in der Trennwand, am Boden des Raums kann der Schwefel in die zweite Kammer eintreten. In der zweiten Kammer findet sich ein identisches Pumpsystem. Durch einen Teilstrom der Rezirkulations-pumpe wird der entgaste Schwefel kontinuierlich abgezogen.

Das Stripping-Gas wird vorzugsweise gleichzeitig durch zwei verschiedene Systeme eingeleitet. Zum einen durch die Ein- und Auslassleitung, die jeweils in den zweiten, mit Gas gefluteten Bereich münden, und zum anderen durch ein Gebläse zum Strippen durch Gaseinspritzung. Hierbei findet sich eine entsprechende Vorrichtung in der Flüssigschwefelmasse, wobei es sich dabei bevorzugt um Düsen-/Strahlapparat-Vorrichtungen handelt, die günstigerweise am Boden der jeweiligen Kammern angeordnet sind.

Die Entgasungsprodukte werden zusammen mit den Spül- und Durchperlgasen aus den Kammern abgezogen, wobei hier bevorzugt ein Dampfstrahlsystem zur Verwendung kommt.

5

Die Entgasung kann bei Temperaturen zwischen 130 und 150 °C besonders erfolgreich durchgeführt werden, weshalb eine erfindungsgemäße Vorrichtung bevorzugt mit wenigstens einer Kühlvorrichtung ausgestattet ist. Als besonders günstig hat es sich dabei herausgestellt, wenigstens eine Kühlvorrichtung zwischen Pumpe und Einsprühung anzuordnen und so den Schwefel innerhalb des Rezirkulationsvorganges zu kühlen.

10 Zum Zweck der größeren Wirksamkeit kann auch ein Katalysator eingesetzt werden, der beispielsweise mit Hilfe einer Einspritzvorrichtung auf der Saugseite der Pumpe eingeführt wird.

15 Um das in dem System vorhandene und eventuell zusätzlich entstandene SO₂ zu entfernen, empfiehlt es sich, eine SO₂-Entgasung an die H₂S-Entgasung nachzuschalten.

20

Bei einem kontinuierlichen Verfahren hat es sich dabei als besonders günstig herausgestellt, wenn diese innerhalb des gleichen Behälters vorgesehen ist, was dadurch erreicht wird, dass der Behälter eine nachgeschaltete Kammer (bei der Verwendung von ursprünglich zwei Kammern die dritte Kammer) zur Entfernung von SO₂ aufweist. Diese dritte Kammer grenzt an die zweite Kammer an und ist durch eine Trennwand getrennt, die jedoch im bevorzugt unteren Teil offen ist, so dass eine ständige Förderung des Schwefels zwischen der zweiten und der dritten Kammer ermöglicht wird. Auch in dem zweiten, mit Gas gefluteten Bereich ist vorgesehen, dass die Trennwand nicht bündig abschließt, so dass ein offener, bevorzugt im oberen Teil angesiedelter Bereich vorhanden ist,

damit ein eintretender Gasstrom aus der dritten Kammer in die zweite und erste Kammer strömen kann. Jede Kamer weist somit einen ersten Bereich mit flüssigem Schwefel und einen zweiten, mit Gas gefluteten Bereich auf.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens kommen insbesondere bei Flüssigschwefel zur Anwendung, der gelöste Verunreinigungen in Form von H_2S , H_2S_X , SO_2 und anderen möglicherweise vorkommenden Schwefelverbindungen enthält. Am häufigsten wird das Verfahren bei in Schwefelrückgewinnungsanlagen erzeugtem Schwefel angewandt, der aus den sauren Gasen stammt, die bei der Entschwefelung von Erdgas und Raffinationserdöl entstehen. In diesem Fall werden die Schwefelproduktionsanlagen (oder Claus-Produktionseinheiten) in Verbindung mit einer Restgasaufbereitungsanlage (TGT) ausgelegt. Diese Anlagen werden allgemein als "Claus-Anlagen" oder "Schwefelanlagen" bezeichnet. Die in diesen Anlagen 10 aufbereiteten Sauergase bestehen im Wesentlichen aus H_2S , CO_2 und geringen Mengen an Kohlenwasserstoff. In den Erdölraffinerien kann ein Teil des Sauer-gases auch Ammoniak enthalten, was bei dem durch Strippen der Sauerwäsche entstehenden Sauergas der Fall ist. Der in diesen Claus-Anlagen erzeugte und gesammelte Flüssigschwefel enthält 250 bis 500 Gew.-ppm gelösten Gesamt-15 Schwefelwasserstoff in gebundener Form als Schwefelwasserstoff und Polyschwefel Wasserstoffe.

Ebenso wird die Erfindung auf den sogenannten "FRASCH"-Schwefel angewandt, einen aus Bergwerken geförderten Elementarschwefel, der mit Hilfe des FRASCH-Verfahrens im flüssigen Zustand aus natürlichen Lagerstätten gewonnen wird. Dieser Schwefel, der ebenfalls Spuren von H_2S in einer Größenordnung von 100 bis 200 Gew.-ppm enthalten kann, eignet sich auch für dieses Entgasungsverfahren.

Weitere Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung und der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, unabhängig von ihrer 5 Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbezügen.

Es zeigen:

Fig. 1 das grundsätzliche Reaktionsschema der Entgasung,

10

Fig. 2 schematisch eine erfindungsgemäße Ausgestaltung eines Batchreaktors,

Fig. 3 schematisch eine erfindungsgemäße Ausgestaltung eines kontinuierlichen Verfahrens,

15

Fig. 4 schematisch eine erfindungsgemäße Ausgestaltung eines kontinuierlichen Verfahrens mit integrierter SO₂-Entgasung.

In Figur 1 sind die Reaktionen und Transportprozesse in einem Entgasungsprozess dargestellt. Man sieht innerhalb eines Behälters eine sich oberhalb des flüssigen Schwefels S (lq.) befindende Gasphase GAS. In dem flüssigen Schwefel gelöstes H₂S kann durch Diffusion über drei verschiedene Austauschflächen in die Gasphase transportiert werden, nämlich 1: das Strippen des flüssigen Schwefels mit Gasperlen, 2: das Zerstäuben von flüssigem Schwefel in der 20 oberhalb der flüssigen Phase angeordneten Gasphase und 3: an der Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Grundsätzlich ist über die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit auch ein Einbringen von H₂S aus der Gasphase in die Flüssigphase möglich. Gleichzeitig kann auf dem gleichen Weg SO₂ aus der Flüssigphase in die Gasphase überführt werden. Gelöstes H₂S in 25 dem flüssigen Schwefel steht im Gleichgewicht mit der Bildung von Polyschwe- 30

feiWasserstoffen. Aus dem Schwefelwasserstoff kann aus GAS, welches Sauerstoff enthält, durch Reaktion Wasser, Schwefel, SO₂ und SO₃ entstehen. Ähnliche Reaktionen erfolgen auch mit Polyschwefelwasserstoffen und Sauerstoff.

5 Figur 2 zeigt die Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung als in ihrer Ausgestaltung für eine diskontinuierliche Verfahrensführung in einem Batch-Reaktor. Dieser Reaktor weist einen Behälter 1 auf, der sich in die beiden Bereiche 2 und 3 teilt. Dabei ist der Bereich 2 als erster Bereich mit flüssigem Schwefel geflutet, während der zweite Bereich 3 mit Gas geflutet ist.

10

In den ersten Bereich 2 führt eine Leitung 11, durch die ein System zur Eindüsung von Stripping-Gas mit dem Strip-Gas gespeist wird. Diese Eindüsungsvorrichtung 12 weist eine Vielzahl von Düsen auf, um eine feine Dispersion von Strip-Gas in dem flüssigen Schwefel zu erzeugen.

15

Weiterhin wird der zweite Bereich 3 mit Gas durchspült, welches über eine Leitung 13 einströmt und über Leitung 14 entweicht. Das Gas strömt dabei im wesentlichen parallel zur Oberfläche des flüssigen Schwefels. Mit dem über die Leitung 14 abgezogenen Gas werden auch die dem flüssigen Schwefel entzogenen gasförmigen Schwefelverbindungen ausgetragen.

Über Leitung 20 wird der Behälter mit flüssigem Schwefel befüllt. Diese Befüllung erfolgt nicht kontinuierlich, sondern zu Beginn des Verfahrens. Über das Pumpensystem 21 kann über Leitung 22 und 24 dem ersten Bereich flüssiger Schwefel entzogen und einer Zerstäubungsvorrichtung 25 zugeführt werden. Diese Zerstäubungsvorrichtung mündet in den zweiten Bereich 3 und zerstäubt dort den flüssigen Schwefel aus dem ersten Bereich 2 in den mit einer Gasミschung gefluteten zweiten Bereich 3.

Nach erfolgter Entgasung des Reaktors 1 kann über Leitung 22 und Leitung 23 unter Zuhilfenahme der Pumpe 21 der flüssige Schwefel aus dem Behälter 1 abgepumpt werden.

5 Figur 3 zeigt die Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Anlage zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens. Das Verfahren findet dabei in einem Behälter 1 statt, der einen mit flüssigem Schwefel gefluteten ersten Bereich 2 und einen mit Gas gefluteten zweiten Bereich 3 aufweist. Außerdem wird der Behälter 1 durch eine Trennwand 4 in zwei Kammern a,b geteilt, wobei die 10 Trennwand 4 nicht bündig abschließt, so dass sowohl unterhalb als auch oberhalb der Trennwand 4 die beiden Kammern a,b über Öffnungen miteinander verbunden sind. Die Öffnung in Bodennähe erlaubt es dem Schwefel kontinuierlich von Kammer a zu Kammer b zu fließen; über die Öffnung oberhalb der Trennwand kann das Spülgas, bevorzugt im Gegenstrom, von Kammer b zu 15 Kammer a fließen.

Über die Pumpe 10 und Leitung 11 wird ein Stripp-Gas der Eindüsungs vorrichtung 12 zugeführt, durch die mit mehreren Düsen Stripp-Gas in die zweite Kammer eingeblasen wird. Bevorzugt ist die Eindüsing für das Stripp-Gas am 20 Boden der zweiten Kammer vorgesehen, es ist jedoch auch möglich, die Eindüsung in der ersten Kammer vorzunehmen oder in beiden Kammern. Die gezeigte Ausführungsform hat den Vorteil, dass in der ersten Kammer bereits die Mengen des gelösten Schwefelwasserstoffes und der Polyschwefelwasserstoffe abgesenkt wurden und nur zur Erreichung des gesetzlich vorgeschriebenen 25 Grenzwertes von verbleibendem H_2S im entgasten Schwefel in der zweiten Kammer die zusätzliche Durchperlung vorgenommen wird. Dadurch wird die Anzahl der benötigten Durchperlungsvorrichtungen reduziert, bei Verwendung von Luft möglichst wenig Sauerstoff in das System eingetragen und gleichzeitig ein ausreichend gutes Ergebnis erzielt.

Über Leitung 13 wird weiterhin ein Gasstrom in den zweiten mit Gas gefluteten Bereich 3 eingebracht, der von der zweiten Kammer b aus im Gegenstrom zur Strömungsrichtung des Flüssigschwefels in die erste Kammer a strömt, aus welcher er über Leitung 14 abgezogen wird. Der Abzug erfolgt über eine entsprechende Abzugsvorrichtung, bevorzugt einen Dampfstrahler, der über Leitung 15 gespeist wird. Das enthaltene Gemisch aus den Gasströmen und gasförmigem H₂S wird dann über Leitung 17 ausgeschleust.

Flüssiger Schwefel wird kontinuierlich über Leitung 20 in die erste Kammer a des mit flüssigem Schwefel gefluteten ersten Bereichs 2 eingebracht. In diesem befindet sich in der ersten Kammer eine Pumpe 21, die über Leitung 22 aus dem ersten Bereich 2 flüssigen Schwefel abzieht und diesen der Zerstäubungsvorrichtung 25 zuführt. Diese Zerstäubungsvorrichtung 25 befindet sich in dem mit Gas gefluteten zweiten Bereich 3 der ersten Kammer. Der in Kammer a bereits teilweise entgaste flüssige Schwefel fließt dann in durch die in Bodennähe angeordnete Öffnung der Trennwand 4 in die Kammer b.

In der zweiten Kammer befindet sich ebenfalls eine Pumpe 21', die über Leitung 22' flüssigen Schwefel aus dem ersten Bereich 2 der zweiten Kammer entnimmt. Dieser wird teilweise über Leitung 24' einer zweiten Zerstäubungseinrichtung 25' zugeführt, die flüssigen Schwefel in der Gasphase 3 der zweiten Kammer zerstäubt. Weiterhin wird flüssiger Schwefel über Leitung 23 aus dem System abgezogen, wobei die abgezogene Menge der zugeführten Menge entspricht. Über eine Regelungsvorrichtung, beispielsweise ein Füllstand-Regelventil 26, kann die entnommene Menge von flüssigem Schwefel aus dem Bereich 2 des Behälters dahingehend geregelt werden, dass die Entnahmemenge so gering ist, dass die Gesamt-Verweilzeit des Schwefels ausreicht, um die geforderte gesetzliche Spezifikation von < 10 Gew.-ppm H₂S zu erreichen. In nicht dargestellter Weise kann, bevorzugt über diese Entnahmemenge, Zufuhr des Schwefels über Leitung 20 geregelt bzw. gesteuert werden.

Fig. 4 zeigt ein kontinuierliches Verfahren zur gleichzeitigen Entgasung von H₂S und SO₂. Auch dieses Verfahren wird in einem Behälter 1 durchgeführt, der einen mit Schwefel gefluteten ersten Bereich 2 und einen mit Gas gefluteten zweiten Bereich 3 aufweist. Der Behälter ist durch zwei Trennwände 4 und 5 in drei Kammer a, b und c geteilt, wobei die ersten beiden Kammern a und b für die H₂S-Entfernung verwendet werden und die dritte Kammer c zu SO₂-Entfernung bestimmt ist. Die Trennwände 4 und 5 sind so angebracht, dass Öffnungen unter- und oberhalb der Trennwände entstehen, indem keine Abgrenzung vorhanden und so ein freies Durchströmen von Gas bzw. Schwefel möglich ist, wobei Schwefel und Gas bevorzugt im Gegenstrom geführt werden.

Über die Pumpe 10 und Leitung 11 wird ein erstes Stripping-Gas, bevorzugt Luft, der Eindüsungsvorrichtung 12, günstiger Weise eine Vielzahl von Düsen, zugeführt. Diese Einbringung des Stripping-Gases erfolgt dabei in der zweiten Kammer b. In diese zweite Kammer b wird auch über Leitung 13 ein Gasstrom in den zweiten, mit Gas gefüllten Bereich 3 eingeblasen. Der Gesamtfluss der Gase, die über Leitungen 11 und 13 eingebracht werden, durchströmt dann den Bereich 3 der Kammer a und wird über Leitung 14 wieder aus dem Behälter 1 abgeführt und trägt dabei auch das aus dem flüssigen Schwefel abgezogene H₂S aus. Diese Leitung 14 mündet in eine Abzugsvorrichtung 16, die bevorzugt als Dampfstrahler bzw. Ejektor ausgestaltet ist, der durch Leitung 15 mit dem Treibmittel gespeist wird. Über Leitung 17 kann dann die Gesamtgasmenge des Verfahrens endgültig ausgeschleust werden.

25

Über Leitung 20 wird in die erste Kammer a flüssiger, zu entgasender Schwefel eingebracht. Dieser Schwefel wird in der ersten Kammer a über die Pumpe 21 in Leitung 22 rezirkuliert, die in eine Zerstäubungseinrichtung 25 mündet. Diese Zerstäubungseinrichtung 25 befindet sich in dem zweiten Bereich 3 der ersten Kammer a.

Dieselbe Vorrichtung zur Rezirkulation und Zerstäubung des Schwefels findet sich auch in der zweiten Kammer b, wo eine Pumpe 21' flüssigen Schwefel über Leitung 22' einer Zerstäubungseinrichtung 25' zuführt, die den flüssigen Schwefel in dem zweiten, mit Gas gefluteten Bereich 3 der zweiten Kammer b zerstäubt.

Schließlich beinhaltet die Vorrichtung erfindungsgemäß auch eine dritte Kammer c für die Entfernung von SO₂, die auf die gleiche Weise mit einer Zerstäubungs- und Rezirkulationspumpe 21" ausgestattet ist, die über Leitung 22" und Leitung 24 die Zerstäubungseinrichtung 25" speist. Die Zerstäubungsvorrichtung 25" ist in der Gasphase 3 der dritten Kammer c vorgesehen. Gleichzeitig können über Leitung 22" und 23 Teile des flüssigen Schwefels, der nun entgast ist, aus dem Behälter 1 abgezogen werden.

15

Der Fluss des entgasten Schwefels, der abgezogen wird, entspricht dabei der Menge des über Leitung 20 zugeführten Roh-Schwefels. Dies kann über eine Regelvorrichtung wie etwa das Füllstand-Regelventil 26 in der Austrittsleitung 23 erfolgen. Dieses Regelventil stellt dabei kontinuierlich den Füllstand im Behälter 1 so ein, dass diejenige Verweilzeit eingestellt wird, die zum Erreichen der gesetzlich vorgeschriebenen Spezifikationen von verbleibendem Rest-H₂S und -SO₂ nötig ist.

Schließlich wird in die dritte Kammer c über Leitung 30 ein Stripp-Gas in eine Eindüsungsvorrichtung 31 eingebracht. Diese Eindüsungsvorrichtung 31 ist mit einer Vielzahl von Düsen am Boden der flüssigen Phase ausgestattet und stellt so eine geeignete Dispersion des Stripp-Gases durch die Schwefelmasse sicher. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Stripp-Gas um Inertgas, wie Stickstoff, während über das Gebläse 10 und die Leitung 11 Luft eingeblasen wird.

Bei dem über die Leitung 13 eingebrachten Gasstrom handelt es sich bevorzugt um Luft.

Das Strip-Gas der Kammer c wird über Leitung 30 eingebracht. Nachdem es 5 den flüssigen Schwefel in Kammer c durchperlt hat, gelangt es in die Gasphase der Kammer b. Dort mischt es sich mit dem über Leitung 11 eingebrachten aufströmenden Strip-Gas der Kammer b sowie dem über Leitung 13 eingebrachten, bevorzugt im Gegenstrom strömenden Spülgas. Die entstehende Gasmischung wird dann zur Gasphase der Kammer a geführt. Der Gesamtfluss der in 10 den Behälter eingebrachten Gase wird über eine geeignete Abzugsvorrichtung 16 abgezogen, wobei diese Abzugsvorrichtung 16 bevorzugt als Dampfstrahler ausgebildet ist, der über Leitung 15 mit Dampf gespeist wird. Die gesamte Gasmischung, welche das entfernte H₂S und SO₂ enthält, wird dann über Leitung 17 entfernt.

15

Bezugszeichen liste:

- | | |
|------------|---------------------------------|
| 1 | Behälter |
| 5 2 | erster Bereich (flüssige Phase) |
| 3 | zweiter Bereich (Gasphase) |
| 4, 5 | Trennwand |
| 10 10 | Gebläse |
| 11 | Leitung |
| 10 12 | Eindüsungsvorrichtung |
| 13, 14, 15 | Leitung |
| 16 | Abzugsvorrichtung |
| 17 | Leitung |
| 20 | Leitung |
| 15 21 | Pumpe |
| 22, 23, 24 | Leitung |
| 25 | Einsprühvorrichtung |
| 26 | Regelvorrichtung |
| 30 | Leitung |
| 20 31 | Eindüsungsvorrichtung |
| a | erste Kammer |
| b | zweite Kammer |
| c | dritte Kammer |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entgasung von flüssigem Schwefel in einem Behälter,
5 wobei ein erster Bereich des Behälters mit flüssigem Schwefel und ein zweiter Bereich des Behälters mit einem Gas geflutet ist, und wobei ein Gasstrom in den ersten Bereich eingedüst wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den zweiten Bereich flüssiger Schwefel eingesprührt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in den ersten Bereich eingedüste Gasstrom und/oder das den zweiten Bereich flutende Gas sich entweder inert gegenüber H₂S, Sulfanen und/oder Schwefel verhält oder ein sauerstoffhaltiges Gas ist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass flüssiger Schwefel aus dem ersten Bereich in den zweiten Bereich gepumpt und dort eingesprührt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Bereich mit einem weiteren Gasstrom durchströmt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Einsprühen des flüssigen Schwefels im Gegenstrom zu dem den zweiten Bereich durchströmenden Gasstrom erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der flüssige Schwefel auf einer Temperatur von 120 bis 140 °C, vorzugsweise 130 bis 135 °C, gehalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entgasung in verschiedenen, nicht vollständig voneinander abgeschlossenen Kammern durchgeführt wird, wobei in wenigstens einer ersten Kammer H₂S und in wenigstens einer der ersten Kammer nachgeschalteten Kammer SO₂ entfernt wird.

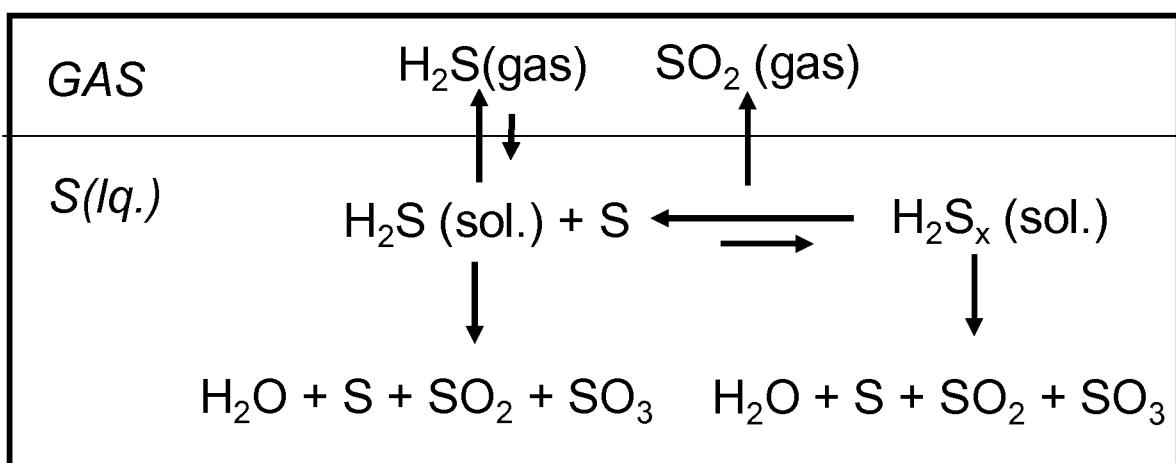
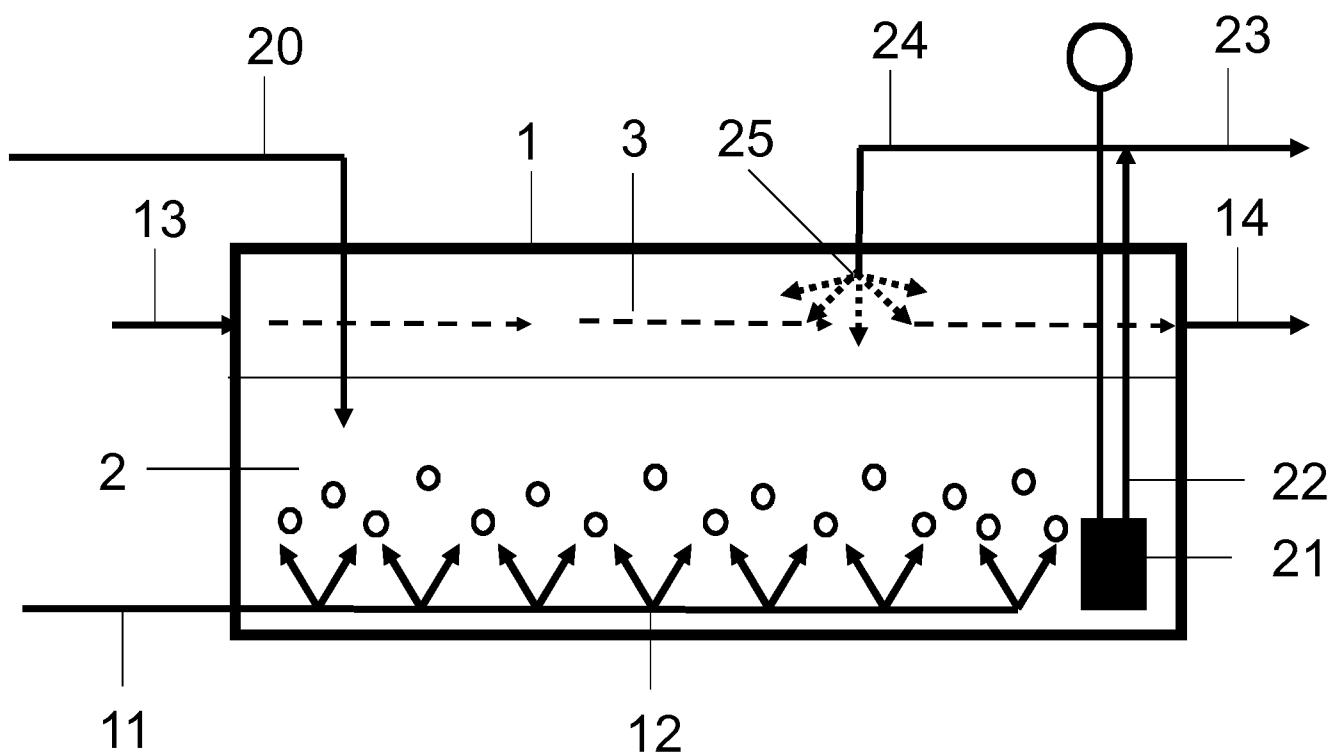
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der ersten Kammer ein sauerstoffhaltiges Gas als eingedüster Gasstrom und in wenigstens einer der ersten Kammer zur SO₂-Entfernung nachgeschalteten Kammer Inertgas als eingedüster Gasstrom verwendet wird.

9. Vorrichtung zur Entgasung von flüssigem Schwefel mit einem, zwei aneinander angrenzende Bereiche (2, 3) aufweisenden Behälter (1), wobei der erste Bereich (2) mit flüssigem Schwefel und der zweite Bereich (3) mit Gas geflutet ist, und mit wenigstens einer Vorrichtung (11) zum Eindüsen eines Gasstromes in den ersten Bereich (2), **gekennzeichnet durch** eine in den zweiten Bereich mündende Vorrichtung (25) zum Einsprühen von flüssigem Schwefel.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **gekennzeichnet** durch eine aus dem ersten Bereich (2) gespeiste Pumpe (21), die mit der Vorrichtung (25) zum Einsprühen von flüssigem Schwefel über eine Leitung (22) mit verbunden ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem zweiten Bereich (3) eine Zuleitung (13) und eine Auslassleitung (14) für einen weiteren Gasstrom vorgesehen sind.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Behälter (1) durch eine Trennwand (4) in wenigstens zwei nicht vollständig voneinander abgeschlossene Kammern (a, b) geteilt ist.

**Fig. 1****Fig. 2**

2/3

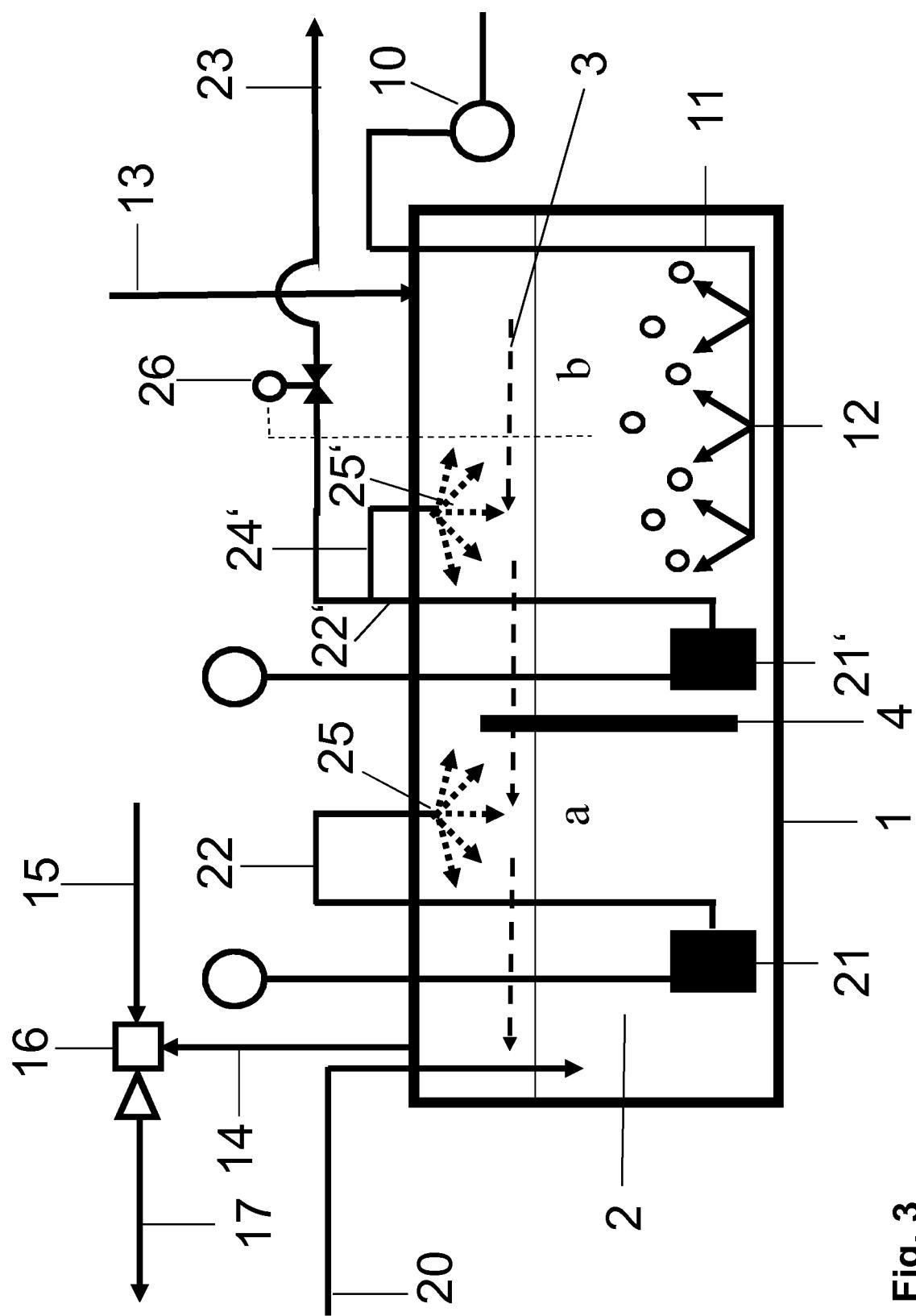


Fig. 3

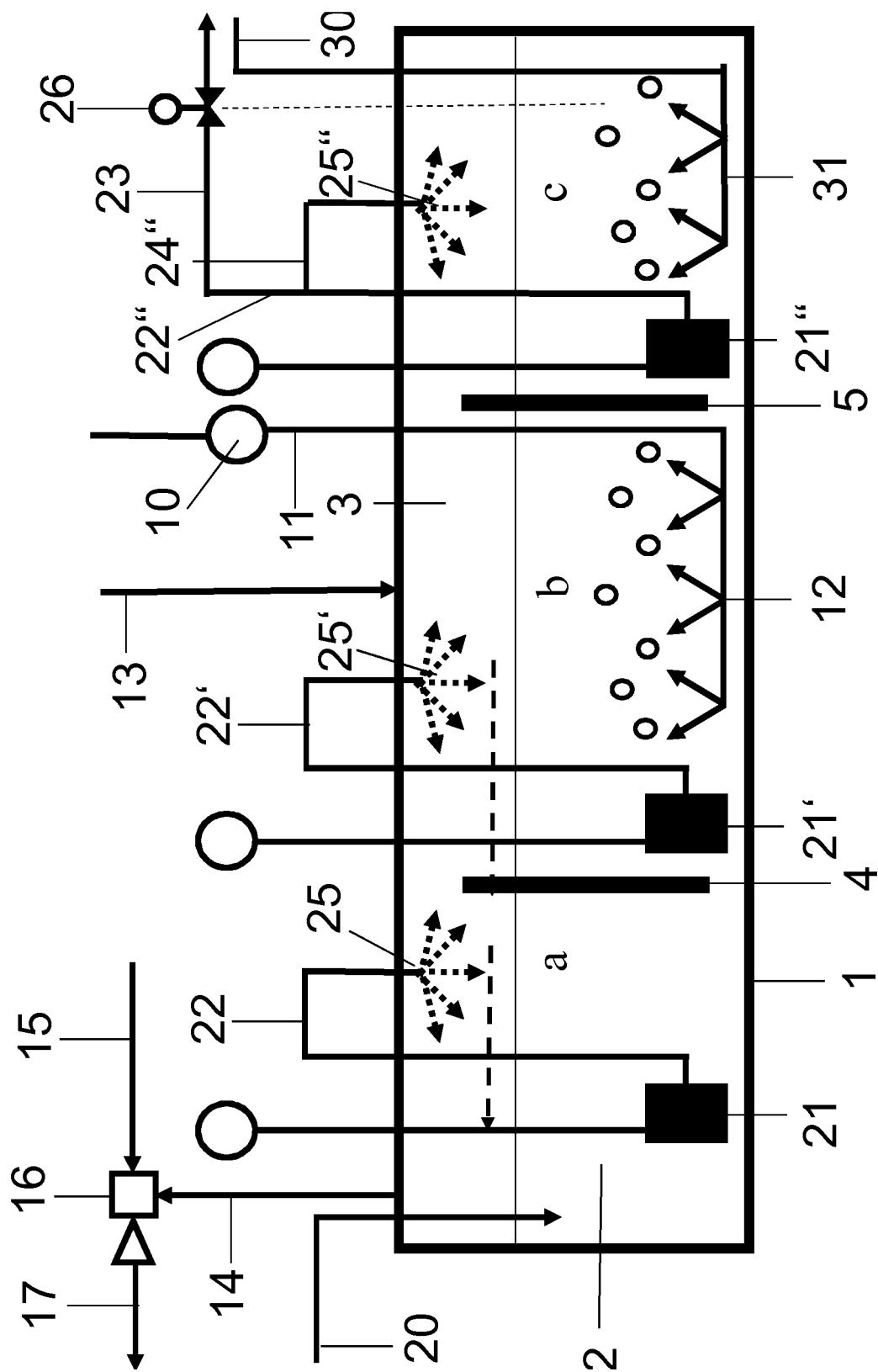


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/071808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B17/02

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 5 030 438 A (VOI RIN ROBERT [FR] ET AL) 9 July 1991 (1991-07-09) cited in the application column 6, line 34 - line 42; Claims -----	1-7 ,9-12
X	US 6 010 677 A (SCHEYBEKER ADOLF FREDERIK [CA]) 4 January 2000 (2000-01-04) column 4, line 41 - column 5, line 15; figure 1 -----	1-4,6,9
X	GB 2 203 732 A (JGC CORP JGC CORP [JP]) 26 October 1988 (1988-10-26) page 6, line 2 - line 10; Claims 1,4,5 ; figures 1-4 -----	1-7 ,9-12
A	US 7 927 577 B2 (RAMESHNI MAHIN [US] ET AL) 19 April 2011 (2011-04-19) column 10, line 54 - column 11, line 38; figure 4 -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 February 2013

22/02/2013

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/071808

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5030438	A 09-07-1991	AU 602711	B2		25-10 - 1990
		AU 7696587	A		10-02 - 1988
		CA 1324481	C		23-11 - 1993
		DE 3766024	DI		13-12 - 1990
		DK 126588	A		09-03 - 1988
		EP 0252836	AI		13-01 - 1988
		FI 881115	A		09-03 - 1988
		FR 2601350	AI		15-01 - 1988
		GR 3001449	T3		25- 09- 1992
		JP 2510421	B2		26- 06- 1996
		JP H01500588	A		01-03 - 1989
		MX 168374	B		19-05 - 1993
		SU 1634131	A3		07-03 - 1991
		US 4849204	A		18-07 - 1989
		US 5030438	A		09-07 - 1991
		WO 8800571	AI		28-01 - 1988
<hr/>					
US 6010677	A 04-01 -2000	CA 2160412	AI		14-04-1996
		US 6010677	A		04-01-2000
<hr/>					
GB 2203732	A 26-10 -1988	GB 2203732	A		26-10-1988
		JP 5022642	B		30-03-1993
		JP 63222005	A		14-09-1988
<hr/>					
US 7927577	B2 19-04 -2011	NONE			
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071808

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01B17/02

ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 030 438 A (VOI RIN ROBERT [FR] ET AL) 9. Jul i 1991 (1991-07-09) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 34 - Zeile 42; Ansprüche -----	1-7 ,9-12
X	US 6 010 677 A (SCHEYBEKER ADOLF FREDERIK [CA]) 4. Januar 2000 (2000-01-04) Spalte 4, Zeile 41 - Spalte 5, Zeile 15; Abbildung 1 -----	1-4,6,9
X	GB 2 203 732 A (JGC CORP JGC CORP [JP]) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) Seite 6, Zeile 2 - Zeile 10; Ansprüche 1,4,5 ; Abbildungen 1-4 -----	1-7 ,9-12
A	US 7 927 577 B2 (RAMESHNI MAHIN [US] ET AL) 19. April 2011 (2011-04-19) Spalte 10, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 38; Abbildung 4 -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. Februar 2013

22/02/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, Wim

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071808

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
us 5030438	A	09-07-1991	AU	602711 B2	25-10-1990
			AU	7696587 A	10-02-1988
			CA	1324481 C	23-11-1993
			DE	3766024 D1	13-12-1990
			DK	126588 A	09-03-1988
			EP	0252836 A1	13-01-1988
			FI	881115 A	09-03-1988
			FR	2601350 A1	15-01-1988
			GR	3001449 T3	25-09-1992
			JP	2510421 B2	26-06-1996
			JP	H01500588 A	01-03-1989
			MX	168374 B	19-05-1993
			SU	1634131 A3	07-03-1991
			US	4849204 A	18-07-1989
			US	5030438 A	09-07-1991
			Wo	8800571 A1	28-01-1988
<hr/>					
us 6010677	A	04-01 -2000	CA	2160412 A1	14-04-1996
			US	6010677 A	04-01-2000
<hr/>					
GB 2203732	A	26-10 -1988	GB	2203732 A	26-10-1988
			JP	5022642 B	30-03-1993
			JP	63222005 A	14-09-1988
<hr/>					
us 7927577	B2	19-04 -2011	KEINE		
<hr/>					