

## Herstellung von Schwefelwasserstoff (Thermodynamik)

Von Dr. W. H. FREY

Forschungslaboratorium der Säurefabrik Schweizerhall

Schwefelwasserstoff gewinnt in letzter Zeit als Roh- oder Zwischenprodukt in der chemischen Industrie zur Herstellung verschiedener organischer und anorganischer Produkte immer mehr an Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung von Schwefelwasserstoff theoretisch untersucht.

Die direkte Synthese des Schwefelwasserstoffs aus Schwefel und Wasserstoff verläuft, wie aus dem Dissoziationsgrad<sup>1</sup> hervorgeht, bis zu Temperaturen von 600° mit Hilfe von Katalysatoren (z. B. Aluminiumoxyd) beinahe vollständig.

Neben Wasserstoff können aber auch andere Wasserstoffquellen in Frage kommen, wie z. B. Wasser oder Kohlenwasserstoffe, während als Schwefelquelle außer elementarem Schwefel auch Schwermetallsulfide, insbesondere Pyrit, Verwendung finden könnten. Die nachstehend beschriebene thermodynamische Analyse verschiedener möglicher Herstellungsverfahren aus den erwähnten Rohstoffen zeigt klar, welche Verfahren für eine technische Herstellung von Schwefelwasserstoff neben der direkten Synthese aus Schwefel und Wasserstoff noch in Betracht fallen.

### 1. Herstellung, ausgehend von Schwefel, Wasser und Kohle

Wenn der Wasserstoff des Wassers zur Bindung an Schwefel benutzt werden soll, muß er selbstverständlich durch Bindung des Sauerstoffes an ein Reduktionsmittel zuerst freigelegt werden. Als Reduktionsmittel kommt in erster Linie Kohlenstoff in Frage. Dabei könnte mit Hilfe des bekannten Wassergasprozesses und nachträglicher Konvertierung des Kohlenoxydes des Wassergases mit Wasser über Eisenoxyd ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure hergestellt werden, wonach man nach Entfernung der Kohlensäure reinen Wasserstoff zur Synthese des Schwefelwasserstoffes zur Verfügung hätte. Einfacher wäre aber die Reduktion des Wassers und Synthese des Schwefelwasserstoffes in einer einzigen Stufe gemäß:

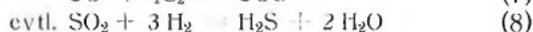


bzw. bei tieferer Temperatur:



Praktisch wird sich allerdings nur die erste Reaktion abspielen, da die Reduktion des Wassers erst bei solchen Temperaturen genügend rasch verläuft, bei denen das Generatorgasgleichgewicht weitgehend auf der Seite des Kohlenoxydes liegt.

Bei der Durchführung in einer einzigen Stufe sind aber eine ganze Reihe unerwünschter Nebenreaktionen möglich: Der Schwefel kann mit Kohlenstoff direkt zu Schwefelkohlenstoff oder mit gebildetem Kohlenoxyd zu Kohlenoxysulfid reagieren. Weiter wird der Schwefelwasserstoff zu einem gewissen Teil in Schwefel und Wasserstoff gespalten sein, und endlich wäre noch die Oxydation des Schwefels durch Wasser oder gebildete Kohlensäure zu Schwefeldioxyd in Betracht zu ziehen. Es sind also bei einer thermodynamischen Analyse neben der festen Komponente des Kohlenstoffes folgende gasförmige Komponenten zu berücksichtigen: H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS, S<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, wobei folgende Gleichgewichte für die Partialdrucke der einzelnen Komponenten maßgebend sind:



Wie leicht ersichtlich ist, können die Reaktionsgleichungen 1 und 2 durch einfache Addition bzw. Subtraktion einzelner dieser Gleichungen erhalten werden.

Aus den Funktionen für die freien Energien dieser Reaktionen (Tab. 1) wurden die Konstanten für die Temperaturen von 600, 800, 1000, 1200 und 1400° C bestimmt, deren Werte in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Mit den 6 Gleichgewichtskonstanten lassen sich nun 6 Bestimmungsgleichungen für die 9 Gaskomponenten des Systems aufstellen; die anderen drei dafür notwendigen Gleichungen ergeben sich aus den stöchiometrischen Bedingungen. Da die genaue Berechnung aber zu großen mathematischen Schwierigkeiten führt, muß eine näherungsweise Berechnung angewandt werden. Für die Berechnungen bei hohen Temperaturen (über 800°) können beispielsweise folgende Vereinfachungen vorgenommen werden: Es werden die Partialdrucke von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>,

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd., III. Teil, S. 2621.

Tabelle 1 Temperatur-Funktionen der freien Energien<sup>2</sup>

Reaktion	$\Delta F$
$C + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2 + CO$ . . . . .	$30\,445 - 8,17 T \lg T + 1,689 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,584 \cdot 10^5/T - 9,775 T$
$2 H_2 + S_{2(g)} \rightleftharpoons 2 H_2S$ . . . . .	$-38\,810 + 15,41 T \lg T - 2,065 \cdot 10^{-3}T^2 - 25,02 T$
$C + S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)}$ . . . . .	$-5\,040 - 7,67 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,106 \cdot 10^5/T + 21,58 T$
$CO + \frac{1}{2} S_{2(g)} \rightleftharpoons COS$ . . . . .	$-24\,630 - 5,56 T \lg T + 0,405 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,8 \cdot 10^5/T + 37,15 T$
$SO_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2 H_2O_{(g)}$ . . . . .	$-45\,980 + 23,29 T \lg T - 2,509 \cdot 10^{-3}T^2 - 102\,200/T - 53,62 T$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ . . . . .	$41\,480 - 0,425 T \lg T + 1,478 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,562 \cdot 10^5/T - 43,00 T$
$3 FeS_2 + 2 H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 3 FeS_{(s)} + 2 H_2S + SO_2$	$83\,025 - 36,29 T \lg T + 14,69 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,85 T + 0,85 \cdot 10^5/T$
$FeS + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons FeO + H_2S$ . . . . .	$9\,600 - 1,67 T \lg T + 0,36 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,75 T$
$3 FeS_2 + 4 H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 3 H_2S + H_2$	$9\,000 - 11,71 T \lg T - 5,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 68,33 T + 4,8 \cdot 10^5/T$
$CS_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons COS + H_2S$ . . . . .	$-8\,550 + 1,645 T \lg T - 0,446 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,109 \cdot 10^5/T - 6,96 T$
$COS + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$ . . . . .	$-5\,810 + 5,52 T \lg T - 1,230 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,821 \cdot 10^5/T - 16,19 T$
$FeS_2 \rightleftharpoons FeS_{(s)} + \frac{1}{2} S_{2(g)}$ . . . . .	$-31\,760 - 11,04 T \lg T + 13,04 \cdot 10^{-3}T^2 + 54,97 T$
$S_{6(g)} \rightleftharpoons 3 S_{2(g)}$ . . . . .	$64\,090 - 9,2 T \lg T - 44,26 T$
$S_{8(g)} \rightleftharpoons 4 S_{2(g)}$ . . . . .	$95\,200 - 13,8 T \lg T - 68,28 T$

Tabelle 2 Gleichgewichtskonstanten

Reaktion	Temperatur °C								
	200°	300°	400°	500°	600°	800°	1000°	1200°	1400°
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ . . . . .					0,102	7,68	145	1150	5500
$C + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2 + CO$ . . . . .					0,28	9,8	110	540	2200
$H_2 + \frac{1}{2} S_{2(g)} \rightleftharpoons H_2S$ . . . . .	$2 \cdot 10^7$	$4,12 \cdot 10^5$	26 600	3 460	690	68,4	13,2	4,21	1,67
$C + S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)}$ . . . . .	71,5	38,1	24,8	18,4	15,5	10,5	8,7	7,18	6,12
$CO + \frac{1}{2} S_{2(g)} \rightleftharpoons COS$ . . . . .	$2,1 \cdot 10^6$	31 000	1 560	172	31,4	2,82	0,55	0,17	0,069
$SO_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2 H_2O_{(g)}$ . . . . .					$6,5 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	205
$CS_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons COS + H_2S$ . . . . .	36 000	6 900	2 220	955	490				
$COS + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$ . . . . .	1 550	430	160	84	47				
$\frac{1}{8} S_{6(g)} \rightleftharpoons S_{2(g)}$ . . . . .	$1,32 \cdot 10^{-5}$		0,015 2		0,695				
$\frac{1}{4} S_{8(g)} \rightleftharpoons S_{2(g)}$ . . . . .	$5,4 \cdot 10^{-6}$		0,013 3		0,97				

die sicher klein sind, vernachlässigt, so daß noch folgende Komponenten übrigbleiben: H<sub>2</sub>S, COS, S<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>.

Für deren Partialdrucke gelten dann die Beziehungen:

$$\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{S_2}}} = K_p^5$$

$$\frac{p_{CS_2}}{p_{S_2}} = K_p^6$$

$$\frac{p_{COS}}{p_{CO} \cdot \sqrt{p_{S_2}}} = K_p^7$$

Aus den stöchiometrischen Beziehungen folgt: Wenn 1 Mol S<sub>2</sub> mit n Molen H<sub>2</sub>O zur Reaktion gebracht wird und daraus u Mol H<sub>2</sub>S, v Mol CO, x Mol H<sub>2</sub>, r Mol COS und z Mol CS<sub>2</sub> entstehen und y Mol S<sub>2</sub> unverändert bleiben, so folgt aus der Sauerstoffbilanz:

<sup>2</sup> Berechnet mit den Daten aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, KELLEY, Bur. Min. Bull. No. 394, 434, 406, und CROSS, J. Chem. Physics 3, 168 (1935).

$$v + r = n,$$

aus der Wasserstoffbilanz:

$$u + x = n$$

und aus der Schwefelbilanz:

$$1 - \frac{1}{2} (u + r) - z = y.$$

Aus der Gesamtanzahl nach der Reaktion: y + v + u + r + z + x lassen sich die Partialdrucke der einzelnen Komponenten berechnen. Nach Einsetzen dieser Werte für die Partialdrucke in die 3 Gleichgewichtsgleichungen erhält man zusammen mit den 3 stöchiometrischen Bedingungsgleichungen die notwendigen 6 Gleichungen zur Bestimmung der Molzahlen der 6 Komponenten.

Durch Auflösen des Gleichungssystems gelingt es dann, eine komplizierte Gleichung höheren Grades für eine der Komponenten zu erhalten, die am einfachsten durch Probieren gelöst werden kann. Mit dem so erhaltenen Wert lassen sich die Molzahlen der anderen 5 Komponenten und daraus wiederum

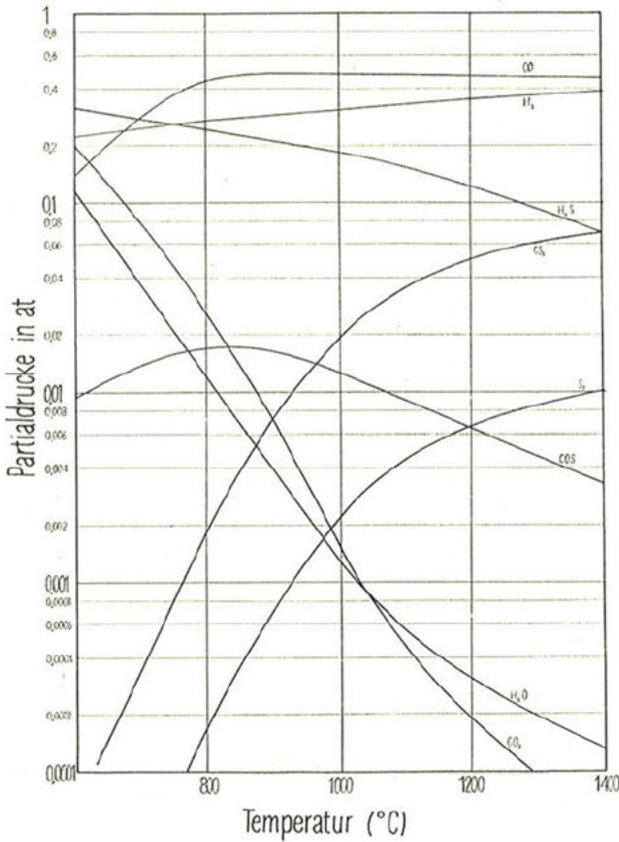


Abb. 1  
C + S<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O

Abhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrücke von der Temperatur

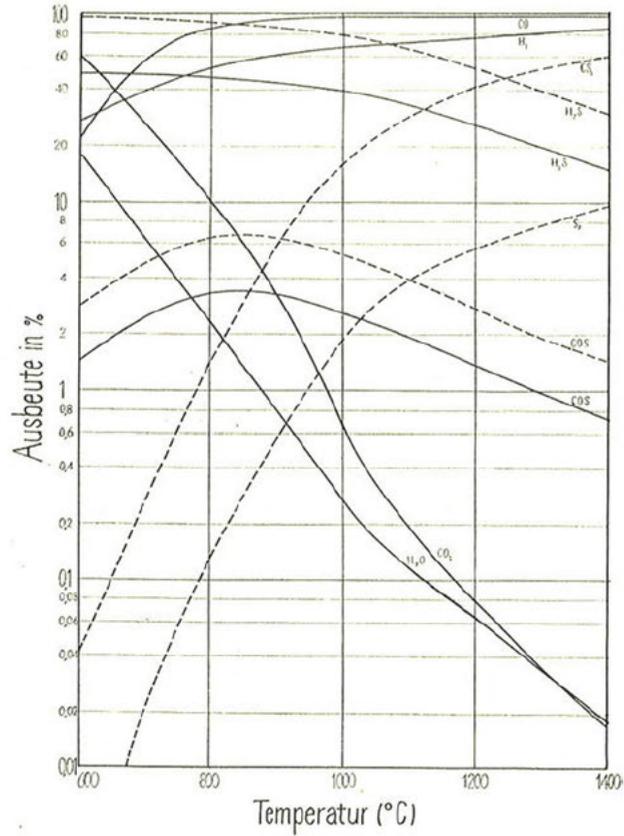


Abb. 2  
C + S<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O

Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten  
 ----- Ausbeuten bezogen auf S<sub>2</sub>  
 ————— Ausbeuten bezogen auf H<sub>2</sub>O

die Partialdrücke berechnen. Schließlich kann man aus den Reaktionsgleichungen 3, 4 und 8 noch die Partialdrücke der ursprünglich vernachlässigten Komponenten berechnen. Je nach der Größe dieser Partialdrücke muß an den zuerst berechneten Partialdrücken eine Korrektur angebracht werden. Ein ähnliches Verfahren führt bei den tieferen Temperaturen, wo in erster Näherung die Komponenten CS<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> vernachlässigt werden können, zum Ziel.

Auf diese Weise wurden die Abhängigkeiten der Gleichgewichtspartialdrücke und der Ausbeuten von der Temperatur im Bereich von 600 bis 1400° bei Anwendung eines 100prozentigen Wasserüberschusses (Tab. 3 und 4, Abb. 1 und 2) und die Abhängigkeit der Partialdrücke und der Ausbeuten vom Wasserüberschuß bei konstanter Temperatur von 800° berechnet (Tab. 5 und 6, Abb. 3). Es zeigt sich dabei, daß nur bei tieferen Temperaturen von 600 bis 800° die Schwefelwasserstoffbildung mit über 90prozentiger

Ausbeute in bezug auf angewandten Schwefel verläuft, während bei höheren Temperaturen die Bildung von H<sub>2</sub>S, einerseits durch Bevorzugung der Schwefelkohlenstoffbildung und andererseits durch Spaltung in Wasserstoff und Schwefel, immer mehr zurückgedrängt wird. Die sehr unerwünschte Bildung von COS erreicht bei 800° ein Maximum von 6—7%, während sie bei höheren und tieferen Temperaturen nur einige Prozent beträgt. Das Maximum rührt da-

Tabelle 3  
C + S<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O

Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke (in at) im Gleichgewicht

	600°	800°	1000°	1200°	1400°
H <sub>2</sub> S	0,318	0,238	0,188	0,119 5	0,067 6
COS	0,009 3	0,017	0,012 5	0,006 4	0,003 3
CS <sub>2</sub>	0,000 068	0,001 82	0,019 6	0,048 5	0,068 5
S <sub>2</sub>	0,000 004 4	0,000 17	0,002 25	0,006 6	0,010 1
CO	0,141	0,437	0,473	0,465	0,458 5
CO <sub>2</sub>	0,194 5	0,026	0,001 6	0,000 19	0,000 038
H <sub>2</sub> O	0,114	0,012 3	0,001 3	0,000 31	0,000 081
H <sub>2</sub>	0,223	0,268	0,300	0,352 5	0,393
SO <sub>2</sub>	5,7 · 10 <sup>-10</sup>	9,9 · 10 <sup>-10</sup>	3,28 · 10 <sup>-10</sup>	5,2 · 10 <sup>-11</sup>	3,55 · 10 <sup>-11</sup>

Tabelle 4  
 $C + S_2 + 4H_2O$   
 Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen  
 bezogen auf  $S_2$  in Prozenten

	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> unverändert
600° C	97	2,85	0,041	0,002 7
800	91,92	6,55	1,4	0,132
1000	77	5,1	16,05	1,85
1200	50,67	2,7	41	5,6
1400	29,45	1,425	59,5	9,62

bezogen auf H <sub>2</sub> O in Prozenten						
	H <sub>2</sub> S	COS	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O unverändert
600° C	48,5	1,425	21,57	59,5	34	17,5
800	45,96	3,275	84,25	10,1	51,67	2,375
1000	38,5	2,55	96,55	0,63	61,25	0,262
1200	25,35	1,35	98,505	0,08	74,6	0,065
1400	14,725	0,713	99,25	0,016 5	85,26	0,017 5

Tabelle 5 Gleichgewicht 800° C. Partialdrucke (in at) in Abhängigkeit vom Wasserüberschuß

Mol H <sub>2</sub> O / Mol S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
1	0,372 5	0,107	0,161 5	0,015 7	0,043 7	0,001 295	0,287 5	0,010 9
2	0,382 5	0,057	0,026 4	0,002 52	0,110 8	0,004 3	0,396 5	0,020 2
3	0,303	0,027	0,006 03	0,000 56	0,202	0,008 7	0,429	0,024
4	0,238	0,017	0,001 82	0,000 17	0,268	0,012 3	0,437	0,026
10	0,099 4	0,004 7	0,000 138	0,000 013 1	0,405	0,018 3	0,446	0,026 4

Tabelle 6  
 Gleichgewicht 800° C  
 Ausbeuten in Abhängigkeit vom Wasserüberschuß  
 bezogen auf S<sub>2</sub> in Prozenten

H <sub>2</sub> O/S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> unverändert
1	44,6	12,8	38,8	3,8
2	76,86	11,5	10,625	1,01
3	88,25	7,9	3,52	0,33
4	91,92	6,55	1,4	0,132
10	95,16	4,55	0,265	0,025

bezogen auf H <sub>2</sub> O in Prozenten						
H <sub>2</sub> O/S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> O unverändert
1	89,2	10,49	68,89	5,2	25,6	0,31
2	76,86	22,26	79,52	8,1	11,5	0,875
3	58,83	39,47	83,7	9,33	5,27	1,7
4	45,96	51,67	84,25	10,1	3,275	2,375
10	19,03	77,47	85,5	11	0,91	3,5

von her, daß bei tiefen Temperaturen der Partialdruck des CO noch klein ist, während bei hohen Temperaturen trotz des höheren CO-Druckes die Dissoziation des COS in CO und S<sub>2</sub> eine vermehrte Bildung verunmöglicht.

Wie die Berechnungen für die Abhängigkeit der Ausbeuten bei zunehmendem Wasserüberschuß bei einer Temperatur von 800° zeigen, vermindert der Wasserüberschuß in erster Linie die Schwefelkohlenstoffbildung, während die COS-Bildung nicht so stark zurückgedrängt wird. Auf die Ausbeute an H<sub>2</sub>S in bezug auf Schwefel wirkt sich der Wasserüberschuß sehr günstig aus, indem sie von 75 % bei stöchiometrischem Ausgangsverhältnis (2 Mol H<sub>2</sub>O/Mol S<sub>2</sub>) auf über 90 % bei 100prozentigem H<sub>2</sub>O-Überschuß ansteigt. Dies wird vor allem durch die stark erhöhte Bildung von Wasserstoff bewirkt, weil das überschüssige Wasser sehr weitgehend in H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> gespalten wird. Diese endotherme Spaltung bedingt allerdings einen sehr stark erhöhten Wärmeverbrauch, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

in Frage stellt. Einer Verwertung des Wasserstoffs nach erfolgter Abscheidung oder Absorption des H<sub>2</sub>S als Heizgas steht der hohe Schwefelgehalt in Form von COS erschwerend entgegen, während die Verwertung zur weiteren Synthese von H<sub>2</sub>S mit Schwefel durch die gleichzeitig erfolgende Synthese des COS benachteiligt wird.

## 2. Herstellung aus Schwefelkohlenstoff und Wasser

Die Synthese des Schwefelwasserstoffes aus Kohle, Schwefel und Wasser in zwei Stufen scheint hinsichtlich Wärmeverbrauch und Ausnutzung des Schwefels besser zu sein. In einer ersten Stufe kann nach bekannten Verfahren zuerst aus Holzkohle und Schwefel Schwefelkohlenstoff hergestellt werden, wonach dieser in der zweiten Stufe mit Wasser zu H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Diese letztere Reaktion verläuft in zwei Schritten gemäß:



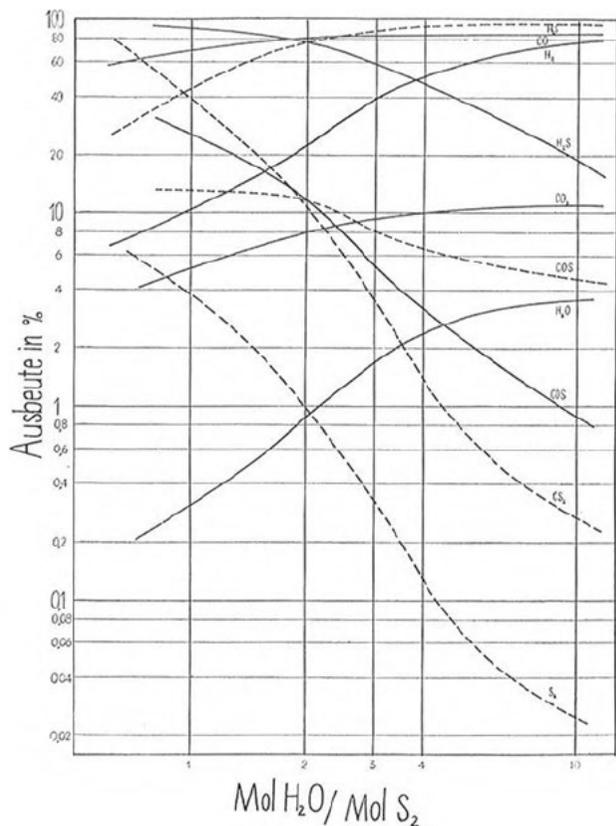


Abb. 3  
 $C + S_2 + nH_2O$

Ausbeuten in Abhängigkeit vom Wasserüberschuss bei einer Reaktionstemperatur von 800°C  
 ----- bezogen auf  $S_2$   
 ————— bezogen auf  $H_2O$

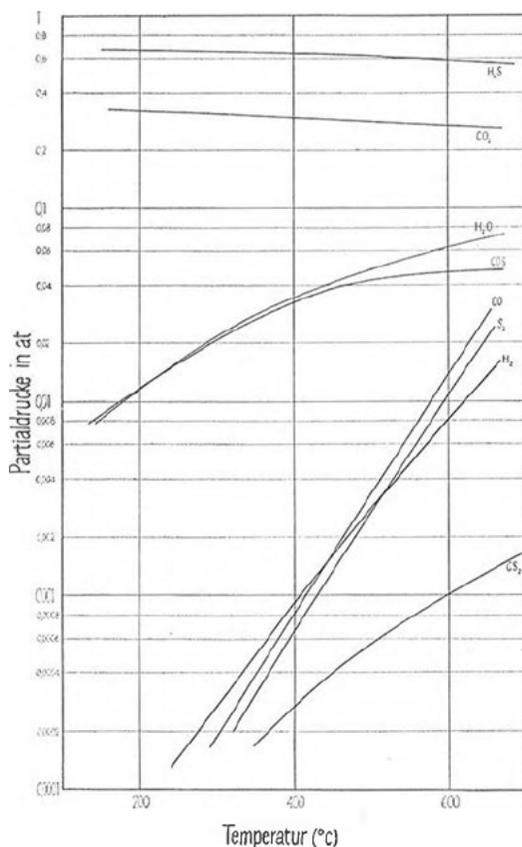


Abb. 4  
 $CS_2 + 2H_2O = 2H_2S + CO_2$

Abhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrücke der Reaktionskomponenten und Nebenprodukte von der Temperatur

Tabelle 7  $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$  Partialdrücke (at)

°C	$\frac{H_2O}{CS_2}$	$H_2S$	$COS$	$CS_2$	$S_2$	$S_6$	$S_8$	$CO$	$CO_2$	$H_2O$	$H_2$
600	2	0,587	0,046 8	0,001 025	0,011 2			0,013 9	0,268	0,062 6	0,008 43
	4	0,384	0,003 58	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,004 77			0,001 59	0,194	0,403	0,007 95
400	2	0,63	0,033 5	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$		$8,31 \cdot 10^{-4}$	0,298	0,034 9	0,000 93
	4	0,398 9	0,001 22	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$		$4 \cdot 10^{-5}$	0,198 7	0,400 5	0,000 76
200	2	0,654 8	0,011 8	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,321 5	0,011 8	$6,7 \cdot 10^{-5}$

Als Nebenprodukte sind vor allem außer COS noch  $H_2$ ,  $S_2$  und  $CO$ , welche durch Spaltung von COS und  $H_2S$  entstehen, zu erwarten.

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für die erwähnten Reaktionen (Tab. 2) gelingt es dann auf ähnliche Weise wie im vorangehenden Fall, die Partialdrücke der einzelnen Komponenten im Gleichgewicht und die Ausbeuten an Schwefelwasserstoff und an Nebenprodukten zu berechnen. Bei tiefen Temperaturen ist dazu allerdings noch die Polymerisation des  $S_2$ -Moleküls zu  $S_6$  und  $S_8$  zu berücksichtigen, die aber nur kleine Korrekturen an den be-

rechneten Daten bedingt. Aus den in Tab. 7 und 8 angeführten Werten und der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß die Zersetzung des  $CS_2$  bei Temperaturen unter 600° fast quantitativ erfolgt. Dagegen bleiben, besonders bei geringem Wasserüberschuß, noch einige wenige Prozent COS als Zwischenprodukt unzersetzt. Die Spaltung des Schwefelwasserstoffes in  $H_2$  und Schwefel und diejenige des Oxysulfides in  $CO$  und Schwefel sind besonders bei tieferen Temperaturen ebenfalls sehr gering, so daß Ausbeuten an Schwefelwasserstoff von 95 bis 99% erhalten werden sollten.

Tabelle 8  
 $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$   
 Ausbeuten auf  $\text{CS}_2$  in Prozenten

° C	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CS}_2}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{CS}_2$ unzersetzt	S gesamt
600	2	89,19	7,1	0,31	3,4
	4	96,7	0,9	$3,9 \cdot 10^{-3}$	2,4
	8	97	0,3	$4,5 \cdot 10^{-4}$	2,7
400	2	94,61	5,04	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,27
	4	99,48	0,31	$2,85 \cdot 10^{-4}$	0,21
200	2	98,21	1,77	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

### 3. Herstellung, ausgehend von Pyrit und Wasser

Bei der Zersetzung des Pyrites mit Wasserdampf entsteht, wenn nicht noch Reduktionsmittel zugesetzt werden, neben Schwefelwasserstoff und Eisen(II, III-)oxyd noch Schwefeldioxyd gemäß:



Vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus muß man zuerst einmal die Dissoziation des Pyrites in  $2\text{FeS} + \text{S}_2$  berücksichtigen, da diese bei tieferer Temperatur erfolgt als die Zersetzung des gebildeten  $\text{FeS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

spricht, in der Gasphase vorhanden ist. (Da dieser Druck konstant ist, tritt er im Massenwirkungsgesetz nicht auf.)

Die Berechnung gestaltet sich damit wie folgt:

Der Gesamtdruck betrage 1 at, der Sättigungsdruck des Schwefels werde mit  $p_{\text{S}_2}$  bezeichnet und der Gleichgewichtsdruck des Schwefelwasserstoffes mit  $p_{\text{H}_2\text{S}}$ .

Aus stöchiometrischen Gründen ist der Druck des Schwefeldioxydes  $p_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} p_{\text{H}_2\text{S}}$ . Damit wird der Wasserdampfpartialdruck gleich:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - p_{\text{S}_2} - \frac{3}{2} p_{\text{H}_2\text{S}}$$

Eingesetzt in Gleichung 12 a ergibt:

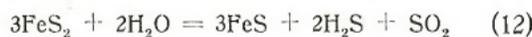
$$K_p^{12} = \frac{1}{2} \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^3}{(1 - p_{\text{S}_2} - \frac{3}{2} p_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

woraus man  $p_{\text{H}_2\text{S}}$ , da ja  $p_{\text{S}_2}$  bekannt ist, berechnen kann. Daraus können dann weiter die Partialdrucke der anderen Komponenten und die Ausbeuten an  $\text{H}_2\text{S}$ , bezogen auf die gesamte Menge des vom Pyrit abgespaltenen Schwefels oder bezogen auf die benötigte Wassermenge, ermittelt werden. Zusammengestellt und graphisch dargestellt sind die Resultate in Tab. 9 und Abb. 5.

Tabelle 9 Hydrolyse von Pyrit.  $3\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$

° C	Gleichgewichtskonstante $K_p$	Zersetzungsdruck des Pyrits $p_{\text{S}_2}$ at	Gleichgewichtsdrucke			Ausbeuten in Prozenten			
			$p_{\text{H}_2\text{O}}$ at	$p_{\text{SO}_2}$ at	$p_{\text{H}_2\text{S}}$ at	Dissoziierter $\text{S}_2$ , umgesetzt zu		nicht umgesetztes $\text{S}_2$	Wasserdampf zu $\text{H}_2$ umgesetzt
						$\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_2$		
550	0,000 164	0,003 3	0,899 2	0,032 5	0,065	62,4	31,2	6,4	6,75
600	0,003 31	0,032 4	0,736 6	0,077	0,154	52,1	26,1	21,8	17,3
650	0,048 5	0,255	0,382	0,121	0,242	27,7	13,9	58,4	38,8
675	0,168	0,697	0,097 5	0,068 5	0,137	8,8	4,4	86,8	60,6
680	0,213	0,816	0,043 6	0,046 8	0,093 6	5,3	2,6	92,1	68,2

Als erste Stufe der gewünschten Hydrolyse ist also die folgende Reaktion anzusehen:



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p^{12} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 (p_{\text{SO}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (12 a)$$

Aus der Funktion für die freie Energie (Tab. 1) wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion bei Temperaturen von 550 bis 680° berechnet (Tab. 9). Für die Berechnung der Partialdrucke der Gaskomponenten im Gleichgewicht muß nun berücksichtigt werden, daß so lange als noch  $\text{FeS}_2$  als feste Phase vorhanden ist, der Schwefeldampf mit einem Partialdruck, der dem Zersetzungsdruck des Pyrites<sup>3</sup> ent-

<sup>3</sup> Dieser wurde aus den freien Energien für  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  und  $\text{S}_2$  berechnet.

Bei tiefen Temperaturen um 550°, wo der Dissoziationsdruck des Schwefels noch klein ist, wird fast der gesamte Schwefel umgesetzt, die Ausbeute, auf den Schwefel bezogen, beträgt über 60%, allerdings ist der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes nur wenig höher als 0,06 at. Für diese Umsetzung ist aber eine sehr große Wasserdampfmenge nötig, werden doch nur 6,75% des Wassers umgesetzt. Mit steigender Temperatur kehren sich die Verhältnisse um, bei 660° bleibt der größte Teil des Schwefels unzersetzt, während dafür das Wasser stärker umgesetzt wird. Das kommt natürlich daher, daß im Gleichgewicht der Schwefeldruck gleich dem Zersetzungsdruck des Pyrites sein muß, der oberhalb 680° beinahe 1 at beträgt. Verbessert könnten die Verhältnisse werden durch Arbeiten bei einem höheren Gesamtdrucke.

Bei Normaldruck erhält man den höchsten  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt von ca. 25% im Gas bei 640°, wobei ungefähr

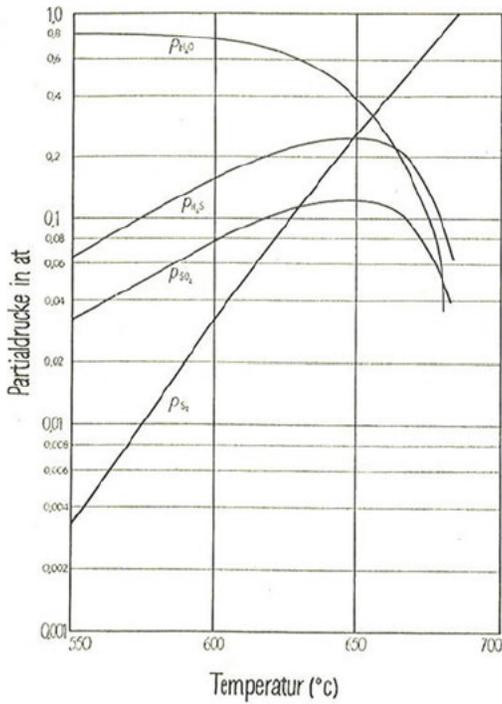


Abb. 5  
Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf  
Gleichgewichtspartialdrücke in Abhängigkeit von der  
Temperatur

35 % des Schwefels umgesetzt werden. Die unerwünschte Bildung von SO<sub>2</sub> kann durch Zugabe von Reduktionskohle verhindert werden. Da die Temperatur für die SO<sub>2</sub>-Reduktion aber noch niedrig ist, wird nur bei langsamer Durchführung der Reaktion eine vollständige Reduktion zu erreichen sein.

Die zweite Reaktion ist dabei bevorzugt, da bei höherer Temperatur in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und nicht FeO beständig ist.

In Tab. 10 sind die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen und die Partialdrücke der Gasbestandteile sowie die Ausbeute an H<sub>2</sub>S in bezug auf den angewandten Wasserdampf aufgeführt. Beide Reaktionen verlaufen sehr schlecht, nur ungefähr 1—2 % des Wasserdampfes werden umgesetzt.

Die Versuche von GRÜNERT<sup>4</sup> zur Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf bestätigen diese Resultate. GRÜNERT hat allerdings die Reaktion nicht bis zum Gleichgewicht durchgeführt, so daß seine Resultate noch schlechter sind als die hier berechneten. Rechnet man seine Versuchsdaten auf Partialdrücke um, so erhält man für die Zersetzung von Pyrit ohne Kohle folgende Werte:

Temperatur	$p_{H_2O}$	$p_{H_2S}$	$p_{SO_2}$	$p_{S_2}$
550 °	0,97	0,019	0,008	0,003
600 °	0,91	0,047	0,022	0,02

Die Drücke sind also bedeutend niedriger als die thermodynamisch berechneten. Er stellte auch fest, daß die Reaktion fast nur bis zum FeS erfolgt und dort stehenbleibt. Durch Zugabe eines sehr großen Überschusses an Kohle (5- bis 10fache Menge) konnte GRÜNERT die Bildung von SO<sub>2</sub> verhindern, der große Wasserüberschuß blieb aber derselbe.

Die Zersetzung von Pyrit mit Wasserdampf zur Gewinnung von H<sub>2</sub>S verläuft somit so ungünstig, daß sie technisch nicht in Frage kommt.

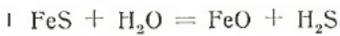
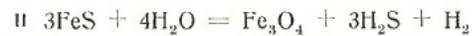


Tabelle 10



°C	$K_p^I$	$\sqrt[4]{K_p^{II}}$	Gleichgewicht Reaktion I		Gleichgewicht Reaktion II		
			$p_{H_2S}$ at	H <sub>2</sub> O zu H <sub>2</sub> S umgesetzt %	$p_{H_2S}$ at	$p_{H_2}$ at	H <sub>2</sub> O umgesetzt %
600	0,001 38	0,006 7	0,001 37	0,14	0,008 7	0,002 9	1,16
700	0,002 42	0,008 2	0,002 4	0,24	0,010 6	0,003 5	1,41
800	0,004 31	0,010 9	0,004 3	0,43	0,014	0,004 7	1,87
900	0,005 96	0,013	0,005 9	0,59	0,016 7	0,005 6	2,23
1 000	0,008 6	0,017	0,008 5	0,85	0,022	0,007 3	2,93

Die weitere Hydrolyse des FeS kann nun erfolgen gemäß



mit  $K_p^{13} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2O}}$



mit  $K_p^{14} = \frac{(p_{H_2S})^3 \cdot p_{H_2}}{(p_{H_2O})^4}$

4. Herstellung von Schwefelwasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Schwefel

Analog der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxyd ist eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu erwarten. Doch zeigt schon ein Blick auf

<sup>4</sup> GRÜNERT, J. prakt. Chem. 230, 1 (1929, II).

die freien Bildungsenergien von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Vergleich zu denjenigen von Wasser und Kohlendioxyd, daß die Reaktion mit Schwefel weniger günstig verlaufen wird. Insbesondere dürfte die Reaktion bis zur Bildung von Schwefelkohlenstoff besondere Schwierigkeiten machen.

Das zeigt sich bereits deutlich bei der Umsetzung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase mit Schwefel. Mit Schmierölen, Paraffinölen usw. reagiert Schwefel bei Temperaturen über 250° unter Bildung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung einer festen, hochpolymeren, wasserstoffarmen Kohlenstoffwasserstoff-Schwefel-Verbindung. Die Bildung von Schwefelkohlenstoff unterbleibt unter diesen Bedingungen vollständig. Unter Anwendung eines großen, ca. 10fachen Schwefelüberschusses ist es möglich, mit diesem Verfahren über 70% des Wasserstoffes in Schwefelwasserstoff überzuführen. Die Verwertung des festen Rückstandes, welcher den überschüssigen Schwefel zum Teil auch in gebundener Form enthält, stößt aber auf Schwierigkeiten, so daß sich bis jetzt dieses Verfahren nur in beschränktem Maße in der Laboratoriumspraxis eingeführt hat.

Aussichtsreicher scheint die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel in der Gasphase zu sein, wobei es wichtig ist, den Kohlenstoff möglichst vollständig in Schwefelkohlenstoff überzuführen, da natürlich die Abscheidung von Kohlenstoff in der Apparatur oder auf dem Katalysator zu Störungen führen muß. Der gebildete Schwefelkohlenstoff kann dabei entweder vom Schwefelwasserstoff, beispielsweise durch Tiefkühlung oder Absorption in Ölen, getrennt und gewonnen werden, oder er kann durch Zersetzung mit Wasser nach den bereits besprochenen Verfahren weiter zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure verarbeitet werden.

Die Reaktion von Methan und Schwefel ist von THACKER und MILLER<sup>5</sup> sowie von BACON und BOG<sup>6</sup> genau untersucht worden. Die thermodynamischen Berechnungen ergaben für die Reaktion



im Temperaturbereich von 400 bis 800° einen theoretischen Umsatz von beinahe 100%. Praktisch wurden mit aluminiumoxydhaltigen Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 700° Umsetzungen von über 95% erreicht.

Die Reaktion anderer Kohlenwasserstoffe mit Schwefel kann der Patentliteratur nach in verschiedenen Richtungen verlaufen. Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in stöchiometrischer Menge entstehen durch Leiten der Dämpfe bei 500–600°

über Aluminiumoxyd, Aktivkohle, Kieselgel<sup>7</sup> oder durch Reaktion mit einem Gemisch von flüssigem und dampfförmigem Schwefel bei hohem Druck<sup>8</sup>.

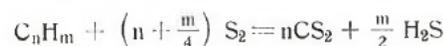
Es soll aber auch möglich sein, die Reaktion beispielsweise durch Abschrecken des auf bis 1100° erhitzten Gemisches so zu führen, daß vor allem Schwefelkohlenstoff entsteht, während der Wasserstoff ungebunden bleibt<sup>9</sup>.

Die freien Energien der Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel sind nun, wie aus Tab. 11

Tabelle 11  
Freie Energien der Spaltung einiger Kohlenwasserstoffe mit Schwefel<sup>10</sup>

Reaktion	ΔF	
	cal. 800° C	cal. 1200° C
$\text{C}_6\text{H}_{14}^{11} + \frac{19}{2}\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 7\text{H}_2\text{S}$	-209'135	-242'085
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 6\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 7\text{H}_2$	145'890	212'580
$\text{C}_6\text{H}_{14} + \frac{7}{2}\text{S}_2 = 6\text{C} + 7\text{H}_2\text{S}$	-179'075	-207'375
$\text{C}_6\text{H}_6^{12} + \frac{15}{2}\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$	-119'935	-126'955
$\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{S}_2 = 6\text{CS}_2 + 3\text{H}_2$	-92'820	-114'300
$\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{3}{2}\text{S}_2 = 6\text{C} + 3\text{H}_2\text{S}$	-89'875	-92'245
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^{13} + \frac{9}{2}\text{S}_2 = 4\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	-129'665	-206'765
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}^{14} + \frac{9}{2}\text{S}_2 = 3\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$	-105'005	-121'775

hervorgeht, sowohl für die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemäß



als auch für die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff und auch von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff gemäß



stark negativ, d. h. die Spaltung kann nach allen drei Richtungen verlaufen. Die Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff ist aber am wahrscheinlichsten, da die freie Energie für diesen Fall am stärksten negativ ist. Um den wirklichen Gleichgewichtszustand berechnen zu können, sind

<sup>7</sup> DITTRICH, DRP 699 190; Pure Oil Comp., USA-Pat. 2 330 934.

<sup>8</sup> DITTRICH, DRP 697 186, 723 396.

<sup>9</sup> Shell Development, USA-Pat. 2 187 393; DITTRICH, DRP 708 201.

<sup>10</sup> Freie Energien für Hexan von THACKER, FOLKINS und MILLER, Ind. Eng. Chem. **33**, 584 (1941); für Benzol: THOMAS, EGLOFF und MORELL, Ind. Eng. Chem. **28**, 4260 (1937); für Thiophen und Mercaptan aus Gleichgewichtskonstanten im LANDOLT-BÖRNSTEIN berechnet.

<sup>11</sup> Hexan. <sup>12</sup> Benzol. <sup>13</sup> Thiophen. <sup>14</sup> Propylmercaptan.

<sup>5</sup> Ind. Eng. Chem. **36**, 182 (1944).

<sup>6</sup> Ind. Eng. Chem. **37**, 461 (1945).

selbstverständlich alle 3 Gleichungen zu berücksichtigen, d. h. es ist die Spaltung des Schwefelwasserstoffes in Schwefel und Wasserstoff und, falls Kohlenstoff als feste Phase vorhanden ist, diejenige des Schwefelkohlenstoffes in Schwefel und festen Kohlenstoff in die Rechnung einzubeziehen.

Für den Fall der Zersetzung von Hexan wurden die Gleichgewichtspartialdrucke bei den beiden Temperaturen von 800 ° und 1200 ° berechnet unter der Annahme, daß kein fester Kohlenstoff im System vorhanden ist und die Zersetzung nur mit der stöchiometrischen Menge Schwefel durchgeführt wird. Die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{(p_{\text{CS}_2})^6 \cdot (p_{\text{H}_2\text{S}})^7}{p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \cdot p_{\text{S}_2}^{19/2}}$$

beträgt bei 800 ° C

$3,2 \cdot 10^{42}$  und bei 1200 °  $6,3 \cdot 10^{35}$ . Zur Berechnung können in erster Näherung die Schwefel- und Hexan-Partialdrucke vernachlässigt werden, so daß man die stöchiometrischen Drucke von 0,46 at für CS<sub>2</sub> und 0,54 at für H<sub>2</sub>S erhält. Es ist nun noch der Zerfall des H<sub>2</sub>S in H<sub>2</sub> und  $\frac{1}{2}$  S<sub>2</sub> zu berücksichtigen. Wird der Partialdruck des Wasserstoffes mit  $x$  bezeichnet, so erhält man für  $p_{\text{S}_2} = \frac{x}{2}$  und für  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,54 - x$ , so daß:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}} = \frac{(0,54 - x)}{x \sqrt{\frac{x}{2}}} = K_p^5$$

Die Werte für  $K_p^5$  sind in Tab. 2 aufgeführt.

Infolge der Vergrößerung der Molzahl (aus 1 Mol H<sub>2</sub>S entstehen  $1\frac{1}{2}$  Mol H<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>) ergibt sich ein Gesamtdruck von etwas mehr als 1 at, durch Division aller Partialdrucke durch diesen Gesamtdruck erhält man die Werte für den Druck von 1 at. Durch Einsetzen der Drucke von CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und S<sub>2</sub> in die Gleichgewichtsgleichung für die Hexanzersetzung kann dann noch der Druck des Hexans berechnet werden:

Tabelle 12  
Partialdrucke bei der Spaltung von Hexan

	800 ° C at	1200 ° C at
$p_{\text{H}_2\text{S}}$ . . . . .	0,482	0,288
$p_{\text{CS}_2}$ . . . . .	0,449	0,415
$p_{\text{H}_2}$ . . . . .	0,046	0,198
$p_{\text{S}_2}$ . . . . .	0,023	0,099
$p_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$ . . . . .	$6 \cdot 10^{-32}$	$3,7 \cdot 10^{-33}$

Wie Tab. 12 zeigt, erfolgt die Spaltung des Hexans vollständig; vom gebildeten H<sub>2</sub>S sind bei 800 ° 8,7 % und bei 1200 ° 19,8 % zerfallen. Wie die stark negativen Werte für die freien Energien der Zersetzung von Thiophen und Propylmercaptan mit Schwefel (Tab. 11) zeigen, ist auch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten thermodynamisch nicht wahrscheinlich, so daß mit geeigneten Katalysatoren die Herstellung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen möglich sein sollte.