

DIE H₂S-OXIDATION AN AKTIVER KOHLE—EIN ELEKTROCHEMISCHER PROZESS?

F. D. OESTE
Davy Bamat GmbH, Wetzlarer Strasse 136, D-6308 Butzbach,
West Germany

(Received 28 June 1976)

Summary—Proceeding from the observation that a galvanic cell can be formed with activated carbon as electrode material and aqueous solutions of H₂S and oxygen, a mechanism is submitted for discussion, according to which the oxidation of H₂S catalyzed by activated carbon takes place by this very formation of cells on the microscopic surfaces of the carbon. The known effects of H₂O, H⁺ ions, as well as Fe and I content of the activated carbon on catalysis may be explained by this model.

The catalytic inefficiency of dry activated carbon with respect to the oxidation of H₂S with oxygen-containing gases at ambient temperature is due to the fact that electrolyte is indispensable for electrochemical processes. Carbon hexagon layers with reversibly chemisorbed O₂ behave as oxygen electrode while layers with adsorbed H₂S act as fuel electrode. Only after addition of electrolyte elemental sulphur can separate on the fuel electrode.

The pH value can drop far below pH 2 due to H₂SO₄ formed in a side reaction. With such acid concentrations, H₃S⁺ ions are increasingly formed. Since H₃S⁺ is no longer accessible to electrochemical oxidation, catalysis is retarded within these pH ranges.

Iron bonded in complex form to the layers behaves as an electron acceptor. By this, the layers and the adsorbed H₂S are positively polarized which allows oxidation of the H₂S to sulphuric acid. The negatively polarized iron assumes the function of the oxygen electrode.

Iodine blocks the direct access of H₂S to the layer or fuel electrode respectively. By direct chemical reaction, also within the strongly acidic range, elemental iodine reacts with H₂S forming elemental sulphur. The iodide ions formed are subject to electrochemical oxidation to I₂ on the carbon layer.

The special advantage of the electrochemical oxidation mechanism is that the O₂ and H₂S molecules must not necessarily be in direct contact.

1. EINFÜHRUNG

Die katalytische Oxidation von H₂S zu Elementarschwefel an Aktivkohle bei Raumtemperatur wird durch einige bemerkenswerte Tatsachen gekennzeichnet: Ohne einen Mindestgehalt an Wasser im Beladegas oder auf der Aktivkohle unterbleibt die Katalyse [1-3]. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration wird die Katalyse gehemmt [4-6]. Zunehmender Eisengehalt der Aktivkohle begünstigt die Weiteroxidation zu Schwefelsäure [7]. Jodhaltige Aktivkohle vermindert einerseits die Schwefelsäurebildung und unterhält die Katalyse auch bei hohen Konzentrationen an Wasserstoffionen [8]. Bisherige Vorstellungen geben nur unbefriedigende oder gar keine Erklärungen hierfür [1, 9].

2. EXPERIMENTELLES

Zum Aufbau des galvanischen Elements wurden H₂S- und O₂-seitig zwei aktivkohlegefüllte Glasbehälter verwendet, die durch einfache Tondiaphragmen abgeschlossen waren. Der Zwischenraum zwischen den beiden Diaphragmen wurde während der Versuchsdauer laufend von frischem Elektrolyt durchströmt, um Diffusion von H₂S bzw. O₂ zur Gegenseite zu verhindern. Zur Stromableitung aus der Aktivkohle wurden Graphitstäbe verwendet. Elektrolyt: Ammoniumsulfatlösung, 0,1-%ig. Aktivkohle: Körnung 4 mm, innere Oberfläche ca. 1100 m²/g, Sorte AKE, Hersteller Bergwerksverband, Essen.

Es wurden zwei Versuche durchgeführt

1. H₂S- und O₂-seitig wurde mit H₂S- und O₂-gesättigter Elektrolytlösung gefüllt. Zur Aufrechterhaltung der

Sättigung wurde während des Versuchs durch die Lösung langsam H₂S bzw. Luft bei Raumtemperatur hindurchgeleitet.

2. Die Kohle wurde vor dem Versuch angefeuchtet und während der Versuchsdauer H₂S bzw. Luft bei Raumtemperatur über die Kohle geleitet. H₂S und Luft wurden zuvor durch Wasservorlagen geleitet, um Wasserverdunstung von der Kohle zu vermeiden.

3. ERGEBNISSE

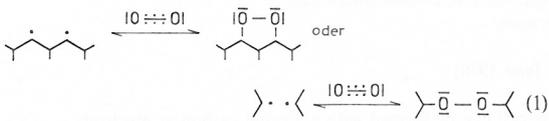
In beiden Fällen erfolgte Stromfluß von der H₂S-Elektrode zur O₂-Elektrode. Es wurde eine Ruhespannung von ca. 0,5 Volt ermittelt. Bei einem Widerstand von 4 Ohm war ein Stromfluß von 40 mA meßbar. Diese Werte fielen bei Versuch 1 schneller ab, als bei Versuch 2. Innerhalb 5 Tagen mit kurzgeschlossenem Element war bei Versuch 2 der Stromfluß bei einem Widerstand von 4 Ohm auf 15 mA abgefallen. Bei Einleiten von N₂ in das H₂S-Halbelement fielen bei beiden Versuchen Strom und Spannung gegen Null ab; bei Wiedereinleiten von H₂S erfolgte Strom- und Spannungsanstieg auf die Ausgangswerte. In den Kohlen des H₂S-Halbelements konnte nach beiden Versuchen Elementarschwefel qualitativ durch CS₂-Extraktion nachgewiesen werden.

4. DISKUSSION

Sinn dieser Versuche war es, nachzuweisen, daß Elementbildung eintreten kann innerhalb des Systems H₂S-Aktivkohle-O₂-Elektrolyt. Ebenso wie das Phänomen des Rostens von Eisen aus der Bildung von Korrosions-elementen verstanden wird, soll hier versucht werden, die Eigentümlichkeiten der katalytischen Oxidation von

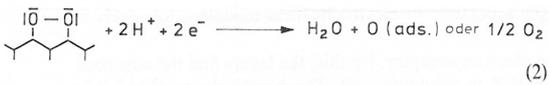
H₂S bei Raumtemperatur als Folge von Elementbildung zu begreifen.

O₂ wird bei Raumtemperatur reversibel durch Aktivkohle adsorbiert[10, 11]. Da dieser Vorgang durch ESR-Signaländerung gekennzeichnet ist[11], deutet dies auf eine lockere Bindung des O₂ zu den freien Spins der Schichtebenenränder:



Die elektrolytische O₂-Reduktion an Kohle führt nicht direkt zu OH⁻ oder H₂O, sondern zunächst zu HO₂⁻ oder H₂O₂, welches an der Kohle zu OH⁻ bzw. H₂O und O₂ zersetzt wird[12, 13]:

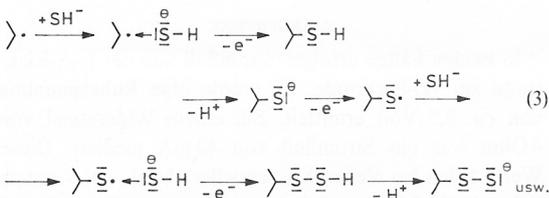
Beispiel für sauren Elektrolyt



Im Gegensatz zu O₂ beeinflusst H₂S nicht das ESR-Signal der Kohle, blockiert jedoch bei vollständiger Belegung der Kohle mit H₂S den Sauerstoffzutritt zu den freien Spins[11], außerdem läßt die Form der Adsorptionsisothermen an Kohlen mit unterschiedlichen Spinkonzentrationen auf eine besondere Wechselwirkung des H₂S mit den ungepaarten Elektronen der Schichtebenenränder schließen[16].

Unter Berücksichtigung dieser Umstände kann die elektrolytische Oxidation des H₂S zu Elementarschwefel folgendermaßen ablaufen:

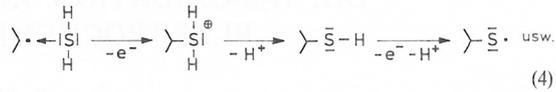
Mit alkalischem Elektrolyt



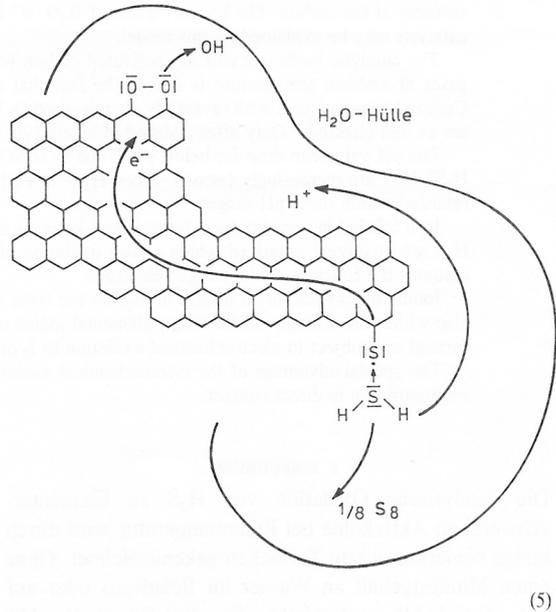
Die Reaktion kommt nach spätestens ca. 20 S-Atomen zum Stillstand[17]. Hiernach allmählich Stabilisierung unter Depolymerisation der S-Kette zu S₈, da der größte Teil der Elementarschwefelbeladung CS₂-löslich ist. Hierfür sprechen auch eigene Untersuchungsbefunde bei der Beladung von Aktivkohleschüttungen mit H₂S-haltiger Luft.

Unterbricht man die Beladung der Aktivkohle über Nacht, so erfolgt beim Wiederbeladen, trotz Einhaltung der günstigsten Reaktionsbedingungen eine starke Verbreiterung der Massenübergangzone; wenn sich wieder neue Reaktionszentren ausgebildet haben, zieht sich die Massenübergangzone wieder zusammen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der aktive Teil des

Schwefels während der Unterbrechung inaktiv wird. Im neutralen und sauren Bereich erfolgt analoge Reaktion, indem H₂S angreift:



Die semichinoide Form $\cdot\bar{S}$ -< steht mit der chinoiden \bar{S} -< (im Gleichgewicht. Dafür, daß das Gleichgewicht nicht ganz auf der chinoiden Seite steht, spricht die bekanntermaßen leichte Oxidierbarkeit des Thiophenols zum Diphenyldisulfid, welche über $\cdot\bar{S}$ -<-Radikale ablaufen dürfte.



Einfluß des pH-Wertes

In stark saurem Elektrolyt liegt in zunehmendem Maß H₃S⁺ vor. Ähnlich wie NH₄⁺ sind diese Ionen keiner elektrochemischen Oxidation mehr zugänglich[14]. Bei pH-Werten ≤ 2 (pH-Wert der wässrigen Aktivkohlaufschlammung) macht sich die Hemmung der Katalyse bemerkbar durch starke Verbreiterung der Massenübergangzone bei Beaufschlagung von Aktivkohleschüttungen mit H₂S-haltiger Luft[18]. Bei pH-Werten unter 1 erfolgt Anstieg der H₂SO₄-Bildung bis auf mehr als das Doppelte des normalen Wertes. Die H₂SO₄ liegt dann bis zu einer über 60-%igen Lösung auf der Kohle vor[18]. Vielleicht beginnen in diesem Konzentrationsbereich bereits Wechselwirkungen zwischen H₂SO₄ und den Schichtebenen, die wie beim Eisen die H₂SO₄-Bildung verstärken.

Daneben tritt die bekannte Reduktion von H₂SO₄ durch H₂S zu SO₂, H₂O und Elementarschwefel auf. Der hierbei anfallende Elementarschwefel ist feindispers, CS₂-unlöslich und läßt sich zu einem Teil mit Wasser aus der Kohle waschen.

Einfluß des Eisengehaltes

Abbildung 1[7] zeigt den eminenten Einfluß, den der Eisengehalt der Aktivkohle auf die H₂SO₄-Bildung hat.

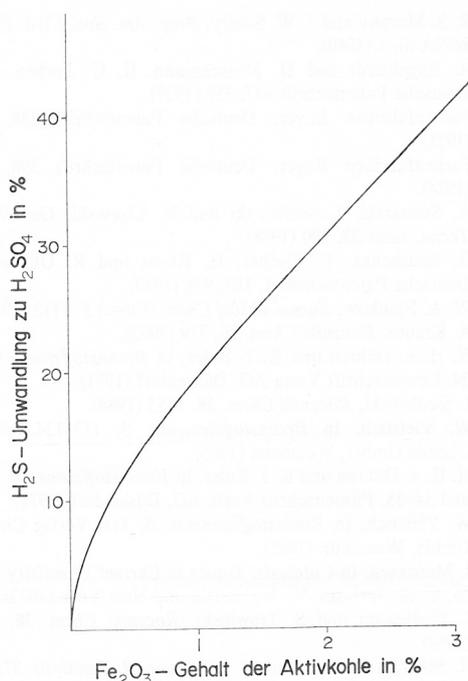
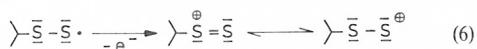


Abb. 1. Einfluß des Eisengehaltes einer Aktivkohle auf die Bildung von H₂SO₄ aus H₂S.

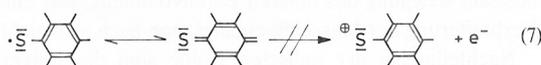
Auf den ersten Blick steht dies im Widerspruch zu der Tatsache, daß Lösungen anorganischer und organischer Eisenkomplexsalze zur katalytischen Oxidation H₂S-haltiger Abluft zu Elementarschwefel eingesetzt werden [19, 20]. Es liegt also nahe, daß die Verbindung Kohle-Eisen sich entscheidend von der einfacher Komplexsalze unterscheidet. Anzunehmen ist, daß das Eisen an den Schichtebenenrändern und -fehlstellen hauptsächlich über Sauerstoffbrücken komplex gebunden oder als Hydroxid- oder Silikat-Einlagerung auf oder zwischen den Schichtebenen der Kohle liegt. In beiden Fällen wirkt die Schichtebene mit ihrem leicht verschiebbaren π -Elektronensystem auf den Akzeptor Eisen als Elektronendonator. Ähnliche Verbindungen mit Graphit wurden näher untersucht [21]. Dies hat Elektronenüberschuß am Eisen und Elektronendefizit an der Schichtebene zur Folge. Sehr gut läßt sich dies Modell mit dem Phthalocyanineisenkomplex vergleichen, da beim Phthalocyanin ebenfalls ein leicht verschiebbares π -Elektronensystem vorliegt. Elektronendonator-Substituenten am Phthalocyanineisen erhöhen die Elektronendichte am Eisenzentralatom und damit die katalytische Redoxaktivität des Komplexes [15]. In diesem Sinne wirkt das größere π -Elektronensystem der Schichtebene als Elektronendonator- "Substituent".

Der Elektronendefizit erleichtert die Reaktion der freien Spins des Schichtebenenrandes mit H₂S; der Elektronensog reicht aus, das Di- oder Trisulfidradikal zu positivieren (siehe Reaktionsgleichung 3., 4.).

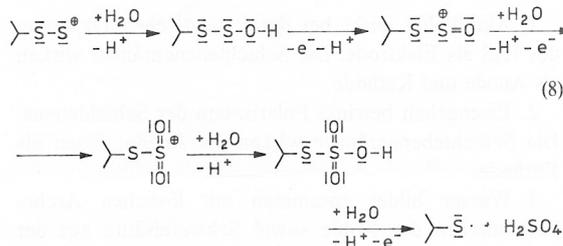


Warum nicht schon das erste S-Atom nach Erreichen der semichinoiden Form eine positive Ladung erhalten kann, erklärt sich aus der besonderen elektronenanziehenden

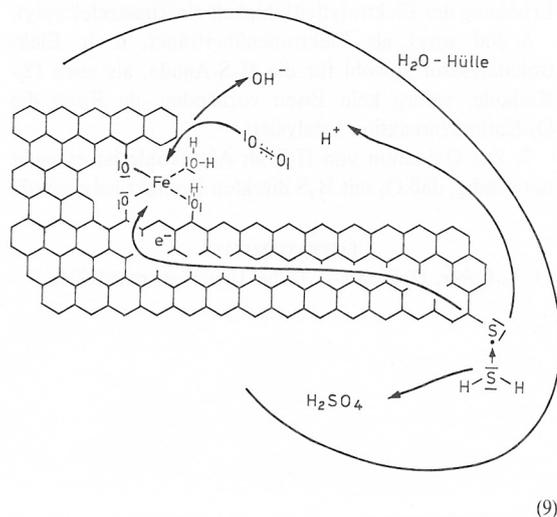
Wirkung dieser Struktur:



Das im Überschuß vorhandene Wasser kann das Disulfidion angreifen, wodurch das S-Kettenwachstum unterbrochen wird:



O₂ wird jedoch hier bevorzugt an den Stellen mit Elektronenüberschuß angreifen, also an den Eisenzentralatomen:



Einfluß des Jodgehaltes

Durch einen Jodgehalt von 0,5-3% des Aktivkohlegewichts kann die H₂SO₄-Bildung unterdrückt und eine Hemmung der Katalyse im sauren Milieu verhindert werden. Entsprechend der elektrochemischen Oxidation des H₂S unterliegen auch Jodidionen der Oxidation an Aktivkohle. Hinzutretender Schwefelwasserstoff wird von dem an der Aktivkohle adsorbierten Jod zu Elementarschwefel oxidiert, ohne mit der aktiven Oberfläche der Kohle in Berührung zu kommen. Durch Blockierung eines Teils der Oberfläche kann auch teilweise der direkte Kontakt des H₂S mit eisenhaltigen Bezirken verhindert werden. Trotzdem ist H₂SO₄-Bildung nicht ausgeschlossen, da das Jod nicht gleichmäßig über die innere Oberfläche verteilt werden kann. Da die Oxidation des H₂S hauptsächlich durch Jod erfolgt, ist die Reaktion auch im stark sauren Bereich nicht behindert. Ebenso wie H₂S wird auch das im stark sauren Bereich in Nebenreaktion gebildete SO₂ durch Jod oxidiert, so daß es sich nicht störend bemerkbar macht. Allerdings erfolgt

durch allmählich anwachsende Schwefelsäuremenge langsam Belegung des inneren Porenvolumens, was eine Verbreiterung der Massenübergangszone nach sich zieht.

Nachteilig bei der jodierten Kohle sind die Jodverluste, die bei der Extraktion mit CS_2 und Wasser zur Regeneration auftreten. Deswegen ist ab und zu eine Nachimprägnierung der Kohle mit Jod erforderlich [22].

5. ZUSAMMENFASSUNG

1. Aktivkohle wirkt bei der katalytischen Oxidation des H_2S als Elektrode. Die Schichtebenenränder wirken als Anode und Kathode.

2. Eisengehalt bewirkt Polarisation der Schichtebene. Die Schichtebenenränder wirken als Anode, Eisen als Kathode.

3. Wasser bildet zusammen mit löslichen Aschebestandteilen der Kohle sowie Schwefelsäure aus der Nebenreaktion einen Elektrolytfilm auf der Kohle.

4. Ab einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration erfolgt Protonierung des H_2S zu H_3S^+ , welches elektrochemisch nicht oxidiert werden kann.

5. Alkali bzw. NH_3 bewirkt pH-Wertregulierung sowie Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit als Zusatzelektrolyt.

6. Jod wirkt als Elektronenüberträger, d. h. Elektrokatalysator sowohl für die H_2S -Anode, als auch O_2 -Kathode, sofern kein Eisen vorhanden, da Eisen die O_2 -Kathodenreaktion katalysiert.

7. Zur Oxidation von H_2S an Aktivkohle ist es nicht notwendig, daß O_2 mit H_2S direkten Kontakt haben muß.

LITERATURZITATE

1. L. Huber, *Diplomarbeit*, Techn. Univ. Karlsruhe (1974).

2. R. S. Murphy and J. W. Santry, *Proc. Am. Soc. Civil. Engng* **86**(SA-6), 1 (1960).
3. A. Engelhardt and U. Motschmann, (I. G. Farben AG), Deutsche Patentschrift 447, 757 (1927).
4. Farbenfabriken Bayer, Deutsche Patentschrift 338, 829 (1921).
5. Farbenfabriken Bayer, Deutsche Patentschrift 398, 171 (1924).
6. A. Swinarski, J. Siedlewski und R. Lisewski, *Gaz Woda Techn. sanit* **32**, 300 (1958).
7. G. Baurhenne, F. Fischer, H. Kraus und R. Uffelman, Deutsche Patentschrift 1, 189, 956 (1959).
8. W. A. Pjankow, *Žurnal obščej Chim.* (Russ.) **5**, 1112 (1935).
9. A. Krause, *Roczniki Chem.* **36**, 779 (1962).
10. H. H. v. Döhren und K. J. Euler, In *Brennstoffelemente*. S. 24. Firmenschrift Varta AG, Düsseldorf (1971).
11. J. Siedlewski, *Roczniki Chem.* **38**, 1355 (1964).
12. W. Vielstich, In *Brennstoffelemente*. S. 113-124. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1965).
13. H. H. v. Döhren und K. J. Euler, In *Brennstoffelemente*. S. 24 und 34-35. Firmenschrift Varta AG, Düsseldorf (1971).
14. W. Vielstich, In *Brennstoffelemente*. S. 111. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1965).
15. J. Manassen, In *Catalysis, Topics in Current Chemistry*. Vol. 25, S. 18. Springer-Verlag, Berlin und New York (1972).
16. J. Siedlewski und S. Trawinski, *Roczniki Chem.* **38**, 1347 (1964).
17. R. Sreeramamurthy und P. G. Menon, *J. Catalysis* **37**, 287 (1975).
18. G. Baurhenne, Unveröffentlichte Mitteilung.
19. W. C. Meuly und A. Seldner, US-Patentschrift 3226, 320 (1965).
20. J. P. Sibend und C. D. Ruft, US-Patent Appl (1971).
21. A. R. Ubbelohde und F. A. Lewis, In *Graphite and its Crystal Compounds*. Oxford University Press, Oxford (1960).
22. *VDI-Richtlinie* 3452 *Entwurf*: Auswurfbegrenzung-Viskoseherstellung und -verarbeitung-Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, 2.2.4.1, S. 28 (1975).