



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 838 A5

4(51) B 01 D 53/14
C 10 K 1/08

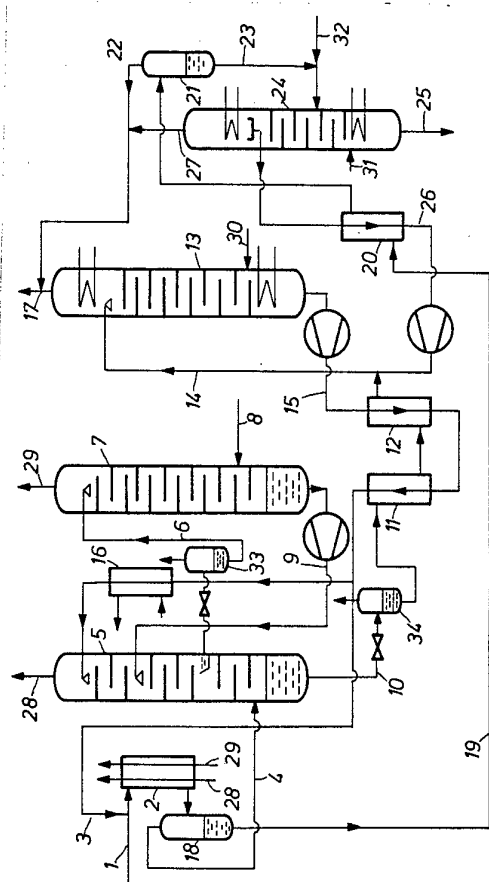
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 D / 282 008 4
(31) P3439165.7(22) 23.10.85
(32) 25.10.84(44) 19.11.86
(33) DE(71) siehe (73)
(72) Karwat, Heinz, Dr. rer. nat., DE
(73) Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

(54) Verfahren zum Auswaschen saurer Gase aus Gasgemischen

(57) Es wird ein Verfahren zum Auswaschen saurer Gase, insbesondere CO_2 und H_2S , aus Gasgemischen durch Wäsche mit Methanol beschrieben, das alkalisch reagierende Substanzen enthält und nach Aufnahme der sauren Gase durch Entspannen, Strippen und/oder Warmregenerieren regeneriert und wiederverwendet wird. Um eine Verbesserung der H_2S -Abstrippung aus dem beladenen Methanol in einer Regeneriersäule zu ermöglichen, wird vorgeschlagen, CO_2 dem Kreislaufmethanol an einer Stelle zuzuführen, an der es üblicherweise CO_2 -frei ist. Figur



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Auswaschen saurer Gase, insbesondere CO_2 und H_2S , aus Gasgemischen durch Wäsche mit Methanol, das alkalisch reagierende Substanzen enthält und nach Aufnahme der sauren Gase durch Entspannen, Strippen und/oder Warmregenerieren regeneriert und wiederverwendet wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß CO_2 dem Kreislaufmethanol an einer Stelle zugeführt wird, an der es üblicherweise CO_2 -frei ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß CO_2 dem mit H_2S beladenen Methanol während der Regenerierung zugeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß reines CO_2 -Gas, CO_2 -haltiges Gasgemisch oder im Methanol gelöstes CO_2 eingespeist wird.
4. Verfahren zur Abkühlung H_2S - und wasserhaltiger Gase vor einer Wäsche unter Zugabe von Methanol, das nach Aufnahme von Wasser von diesem in einer Methanol-Wasser-Trennsäule, der eine alkalisch reagierende Substanz zugeführt wird, befreit und wiederverwendet wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß CO_2 in die Methanol-Wasser-Trennsäule eingespeist wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auswaschen saurer Gase, insbesondere CO_2 und H_2S , aus Gasgemischen durch Wäsche mit Methanol, das alkalisch reagierende Substanzen enthält und nach Aufnahme der sauren Gase durch Entspannen, Strippen und/oder Warmregenerieren regeneriert und wiederverwendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, physikalische Lösungsmittel zur Reinigung von Syntheserohgasen von CO_2 , COS und H_2S zu verwenden. Da die Absorptionsfähigkeit der physikalischen Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, für die auszuwaschenden Gase mit sinkender Temperatur zunimmt, werden diese Wäschen bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt. Bei Verwendung von Methanol liegen die Waschtemperaturen dabei beträchtlich unter 0°C . Die Regenerierung des mit den ausgewaschenen Gasbestandteilen beladenen physikalischen Lösungsmittels erfolgt meist in einer Kombination von Drucksenkung und/oder Strippen und/oder Warmregenerieren. Dabei werden die absorbierten Gasbestandteile wieder frei. Das regenerierte Lösungsmittel wird in die Wäsche zurückgeführt.

In dem Kreislaufmethanol wird aus Korrosionsgründen häufig ein bestimmter Gehalt an alkalisch reagierenden Substanzen z. B. NH_3 , ein Amin oder Alkalisalz, von einigen 100 bis 1000 Gew. ppm aufrechterhalten. Diese Substanzen, beispielsweise Ammoniak, erschweren allerdings die Ausstrippung von H_2S in der Regeneriersäule. In diesem Fall muß die Regeneriersäule als Abhilfe mit mehr Böden ausgestattet oder mehr Dampf aufgewendet werden, um zu verhindern, daß H_2S im heißregenerierten Methanol zurückbleibt und auf die Waschsäule gelangt. CO_2 reagiert mit im Methanol gelösten NH_3 und NH_4HS unter Bildung von Ammonkarbamat bzw. führt, da CO_2 stärker sauer ist als H_2S , zur Freisetzung von H_2S aus NH_4HS sowohl ins gewaschene Gas als auch in die CO_2 - oder CO_2 -/Strippgas-Fraktion. In einer Wäsche tritt eine störende Freisetzung von H_2S ins gewaschene Gas nicht auf, wenn am Kopf höchstens Spuren von CO_2 (z. B. 1 bis 50 vppm) vorhanden sind, jedoch wird diese erheblich, wenn am Kopf der Säule das CO_2 nicht vollständig ausgewaschen werden soll.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Auswaschen saurer Gase aus Gasgemischen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß eine Verbesserung der H_2S -Abstrippung aus dem beladenen Methanol in einer Regeneriersäule ermöglicht wird. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß CO_2 dem Kreislaufmethanol an einer Stelle zugeführt wird, an der es üblicherweise CO_2 -frei ist.

Erfindungsgemäß erfolgt eine CO_2 -Einspeisung in das Methanol in einer solchen Menge, daß das H_2S bis zu einer im gewaschenen Gas nicht mehr störenden Konzentration in der Regeneriersäule abgetrieben werden kann, aber die CO_2 -Auswaschung noch ausreichend ist.

In bevorzugter Weise wird dabei CO_2 dem mit H_2S beladenen Methanol während der Regenerierung zugeführt. Das Vorhandensein von CO_2 führt zur bereits erwähnten Bildung von Ammonkarbamat und damit zur Freisetzung von H_2S . Dieses H_2S geht dann zusammen mit dem übrigen H_2S über Kopf der Regeneriersäule ab.

Die nötige H_2S -freie CO_2 -Menge kann in vorteilhafter Weise als reines CO_2 -Gas, CO_2 -haltiges Gasgemisch (z. B. Zwischenentspannungsgas aus dem Waschverfahren selbst) oder als im Methanol gelöstes CO_2 eingespeist werden. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann somit weiterhin in einer Methanolwäsche NH_3 -, amin- oder alkalihaltiges Methanol gefahren werden, was — wie bereits erwähnt — aus Korrosionsgründen günstig ist. Im Gegensatz zu bisher üblichen Verfahren muß dabei nicht die Regeneriersäule mit mehr Böden ausgestattet oder mehr Dampf aufgewendet werden. Überdies findet keine H_2 -Verschleppung in die CO_2 - oder CO_2 -Strippgas-Fraktion mehr statt.

Methanol wird bekanntermaßen auch zur Verhinderung der Eisbildung bei der Abkühlung eines Gases vor einer Wäsche verwendet. Die Erfindung bezieht sich daher ebenfalls auf ein Verfahren zum Abkühlen H_2S - und wasserhaltiger Gase vor einer Wäsche unter Zugabe von Methanol, das nach Aufnahme von Wasser von diesem in einer Methanol-Wasser-Trennsäule, der eine alkalisch reagierende Substanz zugeführt wird, befreit und wiederverwendet. Die Einspeisung einer alkalisch reagierenden Substanz, wie beispielsweise Natronlauge, erfolgt aus dem Grunde, da mit dem Rohgas meist auch Spuren von organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, mitgetragen werden und zusammen mit dem Wasser von dem Methanol vor der eigentlichen Wäsche absorbiert werden. In der Methanol-Wasser-Trennsäule verursachen diese Säuren eine Absenkung des pH-Wertes, die durch die Laugenzugabe verhindert wird. In Gegenwart einer Lauge bildet sich jedoch als unerwünschtes Nebenprodukt z. B. NaHS und Na_2S , das über den Sumpf der Trennsäule gelöst in das Abwasser abläuft. Wird nun dieses Abwasser zur Auswaschung von Methanoldampf aus einer CO_2 - oder CO_2/N_2 -Fraktion verwendet, so werden ähnlich wie in einer Synthesegas-Waschsäule — mit CO_2 die Alkalisulfide zu Carbonaten umgesetzt und H_2S in die gewaschenen Gase eingeschleppt. In gleicher Weise kann, wenn das Abwasser an die Umgebung abgegeben wird, das in der Luft enthaltene CO_2 die Freisetzung von H_2S an die Atmosphäre bewirken. Dies kann erfindungsgemäß durch Einblasen von CO_2 oder CO_2 -haltigen Gasen in die Methanol-Wasser-Trennsäule, bevorzugt in deren Sumpf, verhindert werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Die beiliegende Zeichnung zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Über Leitung 1 strömen $100\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ zu reinigendes Synthesegas mit einer Temperatur von ca. 30°C und einem Druck von 70 bar in einen Vorkühler 2 ein. Das Synthesegas besteht aus

H_2	64 Vol.-%
CO_2	33 Vol.-%
CO	2 Vol.-%
H_2S	1 Vol.-%
Wasser	80 kg/h
Ameisensäure	Spuren

Im Vorkühler 2 wird das mit Wasser gesättigte Gas mittels aus der Wäsche über Leitungen 28 und 29 zurückkehrender Gasfraktionen, auf die noch näher eingegangen wird, auf ca. -30°C abgekühlt. Um eine Verlegung mit Wassereis zu verhindern, werden in den Vorkühler 2 über Leitung 3 160 kg/h Methanol, das aus der nachfolgenden Methanolwäsche abgezogen wird, eingespritzt. Das so vorgekühlte Synthesegas gelangt über einen Abscheider 18 und Leitung 4 zur Entfernung der sauren Bestandteile CO_2 und H_2S in eine Methanolwaschsäule 5. Dort werden im unteren Bereich mit einer Methanolteilmenge Schwefelverbindungen ausgewaschen. Im mittleren Teil der Waschsäule 5 erfolgt die CO_2 -Grobwäsche mit der Hauptmenge an Methanol und im oberen Teil die Feinreinigung. Im mittleren Teil der Waschsäule 5 wird mit teilregeneriertem, im oberen Teil mit vollständig regeneriertem Methanol gewaschen. Das gereinigte Gas strömt über Leitung 28 ab zum Vorkühler 2 und dann zur weiteren Verarbeitung.

Das mit CO_2 beladene Methanol wird über Leitung 6 einem Zwischenentspannungsbehälter 33 zugeführt, in welchen mitgelöstes H_2 (49 Vol.-%) und CO (1 Vol.-%), Rest CO_2 entgast wird, und schließlich einer Regeneriersäule 7 zugeführt und in dieser durch Strippen mit einem durch Leitung 8 zugeführten Hilfsgas, z. B. N_2 , von CO_2 befreit und gelangt wieder über Leitung 9 in die Waschsäule 5 zurück. Die dabei freiwerdenden Gase, hauptsächlich CO_2 und Strippgas, werden über Kopf der Säule 7 abgeführt und strömen über Leitung 29 zum Vorkühler 2.

Das sich im Sumpf der Waschsäule 5 ansammelnde, H_2S - und CO_2 -haltige Methanol gelangt über Leitung 10 in einen Zwischenentspannungsbehälter 34, in welchen ein ähnliches Gas wie aus Behälter 33 gewonnen wird, das jedoch H_2S enthält, und über die Wärmetauscher 11 und 12 in eine Regeneriersäule 13. Im Wärmetauscher 11 wird das Methanol auf etwa Umgebungstemperatur, im Wärmetauscher 12 auf etwa 65°C angewärmt und gelangt dann über Leitung 14 in die Regeneriersäule 13. Dort wird das Methanol durch Kochen vollständig entgast und das regenerierte Methanol vom Sumpf der Regeneriersäule 13 über Leitung 15 abgezogen und in den Wärmetauschern 12 auf 30°C und 11 auf -10°C abgekühlt. Nach weiterer Abkühlung auf etwa -40°C in einem Kältemittelverdampfer 16 gelangt das Methanol auf die Waschsäule 5 zurück. Die in der Heißregeneriersäule 13 freiwerdende CO_2 - und H_2S -Fraktion strömt über Leitung 17 vom Kopf der Säule ab und kann zur Gewinnung von elementarem Schwefel weiterbehandelt werden.

Das im Vorkühler 2 eingespritzte mit Wasser beladene, kalte (-30°C) Methanol gelangt in den Abscheider 18 und über Leitung 19 nach Anwärmung auf Umgebungstemperatur in einen Gegenstromwärmetauscher 20 in einen Abscheider 21, wo die Hauptmenge der gelösten Gase, insbesondere CO_2 , durch Entspannen auf 2 bar abgetrennt wird. Diese Gase werden über Leitung 22 der CO_2 - und H_2S -Fraktion aus der Regeneriersäule 13 zugemischt. Das Methanol-Wasser-Gemisch gelangt über Leitung 23 in die dampfbeheizte und wassergekühlte Wasser-Methanol-Trennsäule 24. In dem Wasser sind noch Spuren von Ameisensäure vorhanden. Zur Neutralisierung dieser Säure wird über Leitung 32 Lauge, beispielsweise 8 Gew.-%ige NaOH in einer Menge von 4 l/h eingespeist.

Die Laugenzugabe bewirkt, daß der pH-Wert, der durch Spuren der sauren Verbindungen absinkt, ausgeglichen wird. Über Leitung 25 wird sodann ein Gemisch aus Wasser, Ameisensäure und Lauge am Fuß, über Wärmetauscher 20 und Leitung 26 H_2S - und CO_2 -haltiges Methanol am Kopf der Säule 24 abgezogen und zur Methanol-Regeneriersäule 13 geführt. Inertgase können die Säule über Leitung 27 verlassen.

Durch das im Methanol enthaltene Ammoniak wird in der Regeneriersäule 13 die H_2S -Abstrippung soweit erschwert, daß etwas H_2S (100 NI/h) im heißregenerierten Methanol zurückbleibt und auf die Säule 5 gelangt. Dort reagiert das im Säulenkopf belassene CO_2 (2 Vol.-%) mit dem im Methanol gelösten NH_3 und NH_4HS unter Bildung von Ammonkarbamat und Freisetzung von H_2S ins Kreislaufmethanol. Davon gelangen 13 l/h entsprechend 0,2 vppm H_2S ins gewaschene Gas. Um dies zu vermeiden, wird erfindungsgemäß in den unteren Teil der Säule 13 über Leitung 30 pro mol im Sumpf der Regeneriersäule enthaltenes NH_3 $\frac{1}{2}$ bis 1 mol CO_2 eingeblasen. Dieses kann aus dem Zwischenentspannungsbehälter 33, der ein CO_2 -reiches, H_2S -freies Gas bereits unter ausreichendem Druck enthält, genommen werden.

Die in der Wasser-Methanol-Trennsäule 24 vorhandene Lauge bewirkt, daß NaHS , Na_2S , NaHCO_3 und Na_2CO_3 gebildet wird. Um zu verhindern, daß schwefelhaltige Verbindungen mit dem Wasser abgezogen werden, wird erfindungsgemäß über Leitung 31 CO_2 in einer Menge von 100 l/h in die Säule 24 eingeblasen.

