



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

## 207 800

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

B 01 D 53/14

## MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

) WP B 01 D/ 2368 474 (22) 19.01.82 (45) 14.03.84

---

) siehe (72)  
) SCHLICHT, BURKHARD, DIPL.-ING.; SONNTAG, CHRISTEL, DIPL.-ING.; BEISE, HANS, DIPL.-ING.; LINDNER, OTTO; WEHNER, KLAUS, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM.; BURK, WERNER, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM.; GROSS, MANFRED, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM.; MINAK, PETER, DR.-ING., DD  
) siehe (72)  
) DIPL.-ING. HANNIG VEB CHEMIE- U. TANKANLAGENBAU, BFNLP 1017 BERLIN ANDREASSTR. 71-73

---

) VERFAHREN ZUR TROCKNUNG UND ENTFERNUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN AUS BZW. VON GASEN

---

7) Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung des Absorptionsvermögens des Lösemittels für aromatische Kohlenwasserstoffe einschließlich Naphthalin und Wasser, in der Einsparung an Material und Energie, in der Senkung der Investitions- und Betriebskosten sowie in der Vermeidung von Betriebsstörungen und in der Erhöhung der Sicherheit bei der Gasbehandlung, -ableitung und -verteilung. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß als Lösemittel ein Gemisch aus Glykol, N-Methyl-ε-caprolactam und Wasser eingesetzt wird. Das Gemisch besteht aus 79,9 bis 100 Gew.-% Glykol, 2 bis 20 Gew.-% N-Methyl-ε-caprolactam und 0,1 bis 1 Gew.-% Wasser. Die Regenerationstemperatur des beladenen Lösemittelgemisches beträgt 150 bis 190°C, vorzugsweise 170°C. Dem beladenen Lösemittelgemisch wird 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Rohbenzol zugesetzt. Die Erfindung wird besonders zur Reinigung und Trocknung von Abbleitungs- und Spaltgasen in üblichen Absorptions- und Desorptionsapparaten eingesetzt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Trocknung und Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus bzw. von Gasen

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trocknung und Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus bzw. von Gasen, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen einschließlich Naphthalin und Wasser aus kohlenwasserstoffhaltigen technischen und natürlichen Gasen, vorzugsweise Kohleentgasungs- und Spaltgase mit Lösemitteln in üblichen Absorptions- und Desorptionsapparaten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

15 Es sind Verfahren bekannt, die den Wasserdampftaupunkt von Gasen mit dem Ziel herabsetzen, daß in nachfolgenden Einrichtungen der Gasbehandlung, -fortleitung und -verteilung unter den gegebenen Bedingungen keine Kondensation erfolgt. Für die Trocknung von Gasen zur öffentlichen Gasversorgung oder für den Erdgastransport über größere Entfernungen wird bevorzugt die Absorption an Glykollösungen vorgenommen, wobei die notwendigen Taupunkte bis zu  $-20^{\circ}\text{C}$  sicher erreicht werden (H. Franke, Erdgasaufbereitung, S. 121 ff, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964).

25 Besteht die Forderung nach noch tieferen Taupunkten, wie z.B. vor Erdgaszerlegungsanlagen bis zu  $-70^{\circ}\text{C}$ , so ist es bekannt, Adsorbentien wie Kieselgel oder Molekularsiebe einzusetzen (Kohl, Riesenfeld; Gas purification, S. 571 ff, Gulf Publishing Company Houston Texas 1974).

30Die in Gasen aus der Kohleentgasung und Ölvergasung enthaltenen Benzolkohlenwasserstoffe und Naphthalin werden nach Grosskinsky (Handbuch des Kokereiwesens, Band II, S. 137 ff, Karl Knapp-Verlag Düsseldorf 1958) in Absorptionsanlagen unter Einsatz von höhersiedenden Waschölfractionen entfernt.

35Desweiteren ist es bekannt, Benzolkohlenwasserstoffe und Naphthalin an Aktivkohle zu adsorbieren, wodurch diese Komponenten soweit entfernt werden, daß eine Kondensation bzw. Sublimation in den nachfolgenden Einrichtungen der Gasbehandlung, -fortleitung und -verteilung unter den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen nicht auftritt (Schmidt, Verfahren der Gasaufbereitung, S. 174 ff, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970).

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen durch indirekte Abkühlung des Gasstromes die Taupunkte für Wasserdampf, Benzolkohlenwasserstoffe und Naphthalin herabgesetzt werden (Ullrich, Koksofengasaufarbeitung-Naphthalinabtrennung; Erdöl und Kohle (1977)6, S. 263 bis 267).

Diese bekannten Verfahren sind mit entscheidenden Nachteilen behaftet, wenn die Entfernung von Benzolkohlenwasserstoffen, Naphthalin und Wasser mit möglichst niedrigem Apparate-, Hilfsstoff- und Energieaufwand in einer Stufe erfolgen soll.

So zeigen die für die Gastrocknung eingesetzten Glykollösungen, beispielsweise Di- oder Triäthylenglykol, nur ein geringes Absorptionsvermögen für Benzolkohlenwasserstoffe und Naphthalin (DE-OS 2 449 864). Dies hat zur Folge, daß die überwiegenden Anteile dieser Komponenten im Gas verbleiben, wodurch die notwendigen Grenzwerte für die Benzolkohlenwasserstoffe und für Naphthalin nicht erreicht werden. Beim Betreiben einer Glykolabsorptionsanlage treten deshalb erhebliche Betriebsstörungen auf, weil bei geringfügiger Abkühlung des Gases die Benzolkohlenwasserstoffe in flüssiger und Naphthalin in kristalliner Form anfallen. Um die Gastrocknung mit Glykol sicher betreiben zu können, ist daher eine Aktivkohle-Anlage vorzuschalten, damit eine Entfernung dieser Komponenten erfolgen kann.

65Die geringe Gasgeschwindigkeit in den Absorbern bedingt große

Apparate und beträchtliche Aktivkohlemengen. Desweiteren erfordert die Desorption erhebliche Dampfmengen, was einen sehr hohen Energieaufwand verursacht. Die Folge sind hohe Investition und Betriebskosten.

70 Betrachtet man die Entfernung von Benzolkohlenwasserstoffen und Naphthalin in Absorptionsanlagen, die mit hochsiedenden Waschölen arbeiten, so tritt der Nachteil auf, daß einerseits bei der üblichen Normaldruckabsorption die notwendigen Endgehalte für die Gasfortleitung und -verteilung unter Druck nicht einzuhalten sind und andererseits eine Absenkung des Wasserdampftaupunktes nicht möglich ist.

Die Nutzung der indirekten Gaskühlung zur Taupunktherabsetzung hat den Nachteil, daß eine hohe Kälteleistung zur Abkühlung des gesamten Gasstromes aufzubringen ist. Desweiteren bilden sich 80 mit der Kondensation feine Nebel, die selbst mit Hochleistungsabscheidern kaum abscheidbar sind.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung des Absorptions-85 vermögens des Lösemittels für aromatische Kohlenwasserstoffe einschließlich Naphthalin und Wasser, in der Senkung der Investitions- und Betriebskosten, in der Einsparung von Energie und Material sowie in der Vermeidung von Betriebsstörungen und in der Erhöhung der Sicherheit.

90

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe einschließlich Naphthalin und Wasser aus Kohleentgasungs- und Spaltgasen oder anderen kohlen-95 wasserstoffhaltigen Gasen gleichzeitig durchzuführen und die Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe bzw. die Sublimation des Naphthalins sicher zu verhindern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Lösemittel ein Gemisch aus Glykol, N-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam und 100 Wasser verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das

Gemisch aus 79,9 bis 97 Gew.-% Glykol, 2 bis 20 Gew.-% N-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam und 0,1 bis 1 Gew.-% Wasser.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Regeneration des beladenen Lösemittelgemisches unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 150 bis 190 °C, vorzugsweise bei 170 °C.

In einem weiteren Merkmal der Erfindung werden 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% Rohbenzol dem beladenen Lösemittelgemisch zugesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren tritt der überraschende Effekt einer fast vollständigen Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe einschließlich Naphthalin bei gleichzeitiger Wasserdampfentfernung auf. Der überraschende Effekt besteht weiterhin darin, daß bei der unter Normaldruck stattfindenden Regeneration des Lösemittelgemisches bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von Naphthalin zwischen 150 bis 190 °C trotzdem alle absorbierten Komponenten, also auch Naphthalin, über Kopf die Destillationskolonne verlassen, d.h., daß das regenerierte Lösemittelgemisch nahezu frei von diesen Komponenten und die Regeneration vollständig erfolgt ist. Außerdem ist der Wassergehalt im regenerierten Lösemittelgemisch um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als es bei reinen Glykol-Wasser-Gemischen unter den gleichen Regenerationsbedingungen der Fall ist. Dadurch lassen sich überhaupt nur Wasserdampftaupunkte im gereinigten Gas erzielen, die man auch mit normalen Glykoltrocknungsanlagen erreicht, bei denen dann allerdings die Regenerationstemperatur beispielsweise für Triäthylenglykol mindestens 210 bis 220 °C betragen muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich daher auch dadurch aus, daß eine komplette Feinreinigung, beispielsweise eine Aktivkohle-Anlage, eingespart wird. Außerdem tritt eine erhebliche Einsparung an Elektroenergie, Wasserdampf und Kühlwasser auf. Von wesentlicher Bedeutung ist die Erhöhung des Absorptionsvermögens des Lösemittelgemisches für aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und Wasser. Gleichzeitig wird die Kondensation bzw. Sublimation der aromatischen Kohlenwasserstoffe einschließlich

Naphthalin bei der Gasbehandlung, -fortleitung und -verteilung sicher verhindert.

#### 140 Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1

145 Spaltgas mit folgenden Parametern soll sowohl getrocknet als auch von aromatischen Kohlenwasserstoffen einschließlich Naphthalin gereinigt werden:

-Gasmenge	3 900	m <sup>3</sup> /h
-Gaszusammensetzung		
150 H <sub>2</sub>	56 bis 61	Vol.-%
CO	7 bis 13	Vol.-%
CH <sub>4</sub>	3 bis 8	Vol.-%
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	1 bis 2	Vol.-%
CO <sub>2</sub>	12 bis 13	Vol.-%
155 N <sub>2</sub>	9 bis 12	Vol.-%
Benzolkohlenwasserstoffe	3 g/m <sup>3</sup>	i.N.
Naphthalin	5 g/m <sup>3</sup>	i.N.
-Temperatur	25 bis 30	°C wasserdampfgesättigt
-Gasdruck	1,4 bis 1,7	Mpa

160 Das gereinigte Gas soll einen Wasserdampftaupunkt von  $-45^{\circ}\text{C}$  erreichen und ein Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen von  $2,3 \text{ g/m}^3$  i.N. sowie ein Naphthalingehalt von  $0,33 \text{ g/m}^3$  i.N. aufweisen.

Als Lösemittel findet ein Gemisch Verwendung, das aus 84,2

165 Gew.-% Triäthylenglykol, 15,0 Gew.-% N-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam und 0,8 Gew.-% Wasser besteht. Das Verfahren wird in einer üblichen Gastrocknungsanlage, bestehend aus den Hauptausrüstungen Absorptionsapparat und Regenerationseinrichtung, durchgeführt. Die Regenerationstemperatur des beladenen Lösemittelge-

170 misches beträgt  $177^{\circ}\text{C}$ .

Das Reingas hat einen Gehalt von  $1,66$  bis  $2,1 \text{ g/m}^3$  i.N. Benzolkohlenwasserstoff und  $< 0,1 \text{ g/100 m}^3$  i.N. Naphthalin. Der

erreichte Wasserdampftaupunkt liegt bei  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 175 Beispiel 2

In einer Absorptions- und Regenerationseinrichtung sollen  $65\ 000\ \text{m}^3$  i.N./h Mischgas mit folgenden Parametern getrocknet und von aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Naphthalin gereinigt werden:

180 -mittlere Gaszusammensetzung

	$\text{CO}_2$	4,5	Vol.-%
	$\text{O}_2$	0,5	Vol.-%
	$\text{CO}$	13,0	Vol.-%
	$\text{H}_2$	55,8	Vol.-%
185	$\text{CH}_4$	14,6	Vol.-%
	$\text{N}_2$	8,6	Vol.-%
	$\text{C}_m\text{H}_n$	2,6	Vol.-%
	Schwefelverbindungen	0,4	Vol.-%

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bestehen aus  
190  $2,5\ \text{g}/\text{m}^3$  i.N. Benzolkohlenwasserstoffe und  $0,8\ \text{g}/\text{m}^3$  i.N. Naphthalin.

- Gastemperatur  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  wasserdampfgesättigt

- Gasdruck  $2,5\ \text{Mpa}$ .

Das Reingas soll folgende Qualität erreichen:

195	-Wasserdampftaupunkt	$\leq -5\text{ }^{\circ}\text{C}$
	-Benzolkohlenwasserstoffe	$= 1,4\ \text{g}/\text{m}^3$ i.N.
	-Naphthalin	$\leq 0,1\ \text{g}/\text{m}^3$ i.N.

Als Lösemittel wird ein Gemisch aus 90 Gew.-% Triäthylenglykol, 9,5 Gew.-% N-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam und 0,5 Gew.-% Wasser eingesetzt. Die Regeneration des beladenen Lösemittelgemisches erfolgt bei  $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei der Regeneration des beladenen Lösemittelgemisches wird dem Lösemittelgemisch 10 Gew.-% Rohbenzol zugesetzt. Am Kopf der Kolonne erhält man durch Kondensation der Dämpfe ein flüssiges Gemisch, das sich leicht durch  
205 die Schwerkraft in eine wässrige und organische Phase trennt, wobei die organische Phase das Naphthalin gelöst enthält und als Verkaufsprodukt zur Verfügung steht.

Das Reingas enthält  $1,0\ \text{g}/\text{m}^3$  i.N. Benzolkohlenwasserstoffe

200077 7

und weniger als  $0,1 \text{ g/m}^3$  i.N. Naphthalin. Der Wasserdampftau-  
210punkt beträgt  $< -8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Verringert man den Wasseranteil im Lösemittelgemisch von 0,5  
auf 0,1 Gew.-%, so erreicht man mühelos Wasserdampftaupunkte  
unter  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne daß die Entfernung des Naphthalins und der  
Benzolkohlenwasserstoffe beeinträchtigt wird.

215Anstelle des Triäthylenglykol kann beispielsweise auch Diäthyl-  
lenglykol als Gemischpartner im Lösemittelgemisch verwendet  
werden.

## Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Trocknung und Entfernung von Kohlenwasser-  
220stoffen aus bzw. von Gasen, insbesondere aromatische Kohlen-  
wasserstoffe einschließlich Naphthalin und Wasser aus kohlen-  
wasserstoffhaltigen technischen und natürlichen Gasen, vorzugs-  
weise Kohleentgasungs- und Spaltgase mit Lösemitteln in übli-  
chen Absorptions- und Desorptionsapparaten, gekennzeichnet  
225dadurch, daß als Lösemittel ein Gemisch aus Glykol, N-Methyl-  
ε-caprolactam und Wasser verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das  
Gemisch aus 79,9 bis 97 Gew.-% Glykol, 2 bis 20 Gew.-% N-Methyl-  
230 ε-caprolactam und 0,1 bis 1 Gew.-% Wasser besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die  
Regeneration des beladenen Lösemittelgemisches unter Normal-  
druck thermisch bei Temperaturen zwischen 150 bis 190 °C,  
235vorzugsweise 170 °C erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß  
dem beladenen Lösemittelgemisch 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise  
10 Gew.-% Rohbenzol zugesetzt wird.