

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 932/2013
(22) Anmeldetag: 04.12.2013
(45) Veröffentlicht am: 15.02.2016

(51) Int. Cl.: **B01D 61/36** (2006.01)
B01D 53/40 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2011229393 A1
WO 2012042553 A1
DE 102007042702 A1
Datenblatt Technikumsversuche zum Vergleich
von Membrankontaktoren mit strukturierten
Packungen (TU Dortmund)

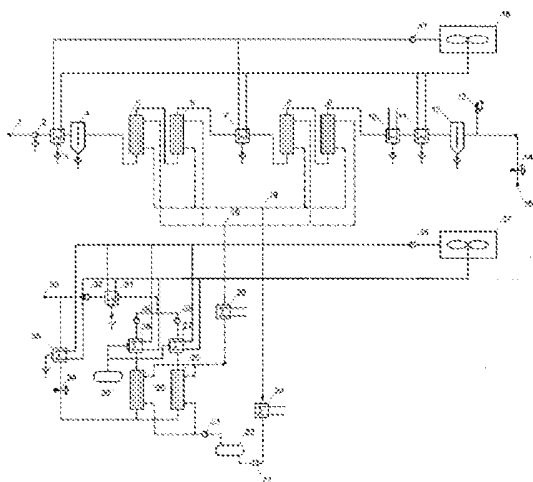
(73) Patentinhaber:
GRUBER-SCHMIDT JOHANN
1180 WIEN (AT)

(72) Erfinder:
Gruber-Schmidt Johann
1180 Wien (AT)

(74) Vertreter:
CUNOW PATENTANWALTS KG
WIEN

(54) **Verfahren zur Trennung, Aufreinigung und Aufkonzentration von Gasgemischen mit Membrankontaktoren**

(57) Die Erfindung umfasst nach Bild 1 eine spezielle Vorrichtung zur Verschaltung von Membrankontaktoren (5,6,8,9,25,26), unter Verwendung einer Waschflüssigkeit, bevorzugt Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazine und eines zugehörigen Waschkreislaufes, um ein Gasgemisch (1), über einen Verdichter (2) zu einem Produktgas (15) aufkonzentrieren zu können. Dabei wird Kohlendioxid (33), abgetrennt, das Gasgemisch von Partikel und Störstoffen durch die Filter (4,12) gereinigt, mit dem Trockner (10) von dampfförmigen Verunreinigungen befreit, und so ein Produktgas (15) hoher Reinheit erhalten. Die Erfindung umfasst die systemische Anwendung der Messtechnik in Form der Messung der Leitfähigkeiten, der pH Werte, sowie der IR Messung (47), um den optimalen Wert an Kohlendioxid, in der Waschflüssigkeit, aus Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin bestimmen und ausregeln zu können, um so immer die beste Beladung der Waschflüssigkeit mit Kohlendioxid zu erreichen. Das erfolgt mit dem Dosierbehältern (39,41,43) und den zugehörigen geregelten Dosierpumpen (40,42,44). Die im Verfahren anfallende Wärme wird über Rückkühlsysteme (16,37) abgeführt. Die für die Waschflüssigkeit notwendig Wärme wird über die Wärmetauscher (20) zugeführt und (24) abgeführt. Die Regeneration der Waschflüssigkeit erfolgt in einem Lagertank (22).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung umfasst eine spezielle Vorrichtung zur Verschaltung von Membrankontak-toren unter Verwendung einer Waschflüssigkeit, die aus mehreren zueinander abgestimmten Komponenten besteht, bevorzugt Wasser, Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin (PZ) und eines zugehörigen Waschkreislaufes, um ein Gasgemisch zu einem Produktgas aufzureinigen und aufkonzentrieren zu können. Dabei wird zumindest eine Gaskomponente vom Gasgemisch, bevorzugt Kohlendioxid, abgetrennt und so ein Produktgas hoher Reinheit erhalten. Die Erfin-dung umfasst zudem die systemische Anwendung der Messtechnik und Messgeber, um den optimalen Wert an aufzunehmender Konzentration einer Gaskomponente in der Waschflüssig-keit bestimmen und ausregeln zu können, sowie die Ermittlung der dazu notwendigen Konzentration der Komponenten der Waschflüssigkeit, Wasser, Kaliumkarbonat, Piperazin, und die Methode und das Verfahren die Konzentration bestimmen und regeln zu können, um so immer die optimale und beste Beladung der Waschflüssigkeit mit einer Gaskomponente, bevorzugt Kohlendioxid zu erreichen, um so auch auf die sich verändernden Gaskonzentrationen in dem Gasgemisch reagieren zu können.

[0002] Das Abtrennen von Gaskomponenten aus Gasgemischen, das Aufkonzentrieren von Gasen in Gasgemischen ist in Anwendungen der Prozesstechnik, in Anwendungen der erneu-erbaren Energie eine oft gestellte Aufgabe. Von Interesse ist dabei, dass der Aufwand an elektrischer Leistung gering zu halten ist. Zudem ist von Interesse, dass neben der elektrischen Energie zum Antrieb der Maschinen, Verdichter, Pumpen auch thermische Energie in Form von Wärme, im speziellen Abwärme, genutzt werden kann.

[0003] Zudem ist von Interesse, das man Abwärme aus anderen Prozessen verwerten kann. Unter Abwärme versteht man Warmwasser mit einer maximalen Temperatur in der Größenord-nung von 95 °C im Vorlauf. Es gibt viele in der Energietechnik eingesetzte Maschinen und Anlagen, deren Kühlwasser mit der Temperaturspreizung 95 °C zu 75 °C betrieben werden. Als nur ein Beispiel sind die vieler Orts eingesetzten Gasmotoren zu nennen. Die Nutzung von Abwärme im Sinne der Kraft Wärmekoppelung bei Gasmotoren ist bekannt und Stand der Technik. Die Nutzung von Wärme in Form von Warmwasser, also Fernwärme, ist die in den meisten Fällen angewendete Verwertung der anfallenden Wärme, hat den Nachteil, dass je-doch über das ganze Jahr gesehen dies kaum oder gar nicht möglich ist. In sehr vielen Fällen kann man die Wärme aus dem Kühlwasser nicht nutzen und ist gezwungen diese Wärme an die Umgebung abzuführen. Damit definiert sich die weitere Aufgabe, Abwärme aus Prozessen im Bereich der Niedertemperatur zu verwerten und so eine nutzbringende Wärmesenke zu bilden.

[0004] Ein weiteres Interesse besteht darin, jene Stoffe für das Waschfluid zu verwenden, die umweltschonend sind, deren Entnahme aus der Natur bereits umweltschonend ist, und deren Anwendung dem Gedanken der Nachhaltigkeit unterliegt.

[0005] Da die Trennung von Gaskomponenten und oder die Aufkonzentration von Gaskompo-nenten ein unterstützender Prozess ist hat dieses Verfahren zudem kompakt, modular einfach und somit überschaubar zu sein. Die Kompaktheit bedingt eine Schonung des Verbrauches an Raum und Struktur. Die Modularität stellt eine Form der Flexibilität dar, deren Folge in Zusam-menwirken mit der Kompaktheit die Einfachheit und Überschaubarkeit der technischen Lösung ist.

[0006] Das Aufkonzentrieren von Gasgemischen und das Abtrennen von Kohlendioxid mittels der Aminwäsche oder der Druckwasserwäsche ist bekannt und Stand der Technik. Das in dem Patent DE 10 2007 042 702 A1 beschriebene Verfahren umfasst die Anwendung der Aminwä-sche. Das System der Aminwäsche beruht auf der Absorption von Kohlendioxid aus einem Gasgemisch, das in einem Wäscher mit dem Waschmittel bestehend aus dem Gemisch Wasser und Amine in Kontakt gebracht wird. Das erfolgt in Waschertürmen, die mit entweder strukturierter Packung oder unstrukturierter, also zufälliger Packung gefüllt sind. Das ist bekannt und Stand der Technik. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Wäscher sehr hoch bauen und somit der schonende Umgang mit Raum und Struktur nicht gegeben ist.

[0007] Ein weiterer Nachteil des in dem Patent DE 10 2007 043 702 A1 beschriebenen Verfahrens ist, dass die Desorption in einem Druckbereich von 2 bis 20 bar betrieben werden muss. In dem Verfahren wird von einer Füllkörperschüttung ausgegangen, die mit dem Biogas durchströmt wird. Ein weiterer Nachteil dieses Patent ist es, dass nur Biogas angeführt wird, es sich in der erneuerbaren Energie jedoch größtenteils um biogene Gase handelt, deren eines eben Biogas ist. Die in dem Patent angeführte veränderliche Strömungsgeschwindigkeit ist nicht variabel, sondern eine dem Absorptionsprozess inhärente Eigenschaft des chemisch physikalischen Prozesses, daher nur bedingt variabel. In der praktischen Anwendung bedeutet dies immer eine Verschlechterung des Absorptionsprozesses.

[0008] Ein weitere Nachteil des in dem Patent DE 10 2007 042 702 A1 beschriebene Verfahrens besteht in der Abtrennung des chemisch gebundenen Kohlendioxid von der Waschflüssigkeit. Bei Waschflüssigkeiten mit Aminverbindungen sind Temperaturen in der Größenordnung von zumindest 130°C, bevorzugt 150°C, notwendig. Das ist ein erheblicher Nachteil des Verfahrens, denn das bedeutet dass man diese Wärmepotenziale erst verfügbar haben muss, indem man wertvollen Brennstoff zu Wärme verwerten muss. In den meisten prozesstechnischen Anwendungen und auch in der Anwendung der erneuerbaren Energie hat man jedoch Wärmepotenziale zur Verfügung, die mit einer nur maximalen Temperatur von 95°C verfügbar sind. Daher scheiden diese Wärmepotenziale in der Anwendung der Aminwäsche aus und bleiben ungenutzt.

[0009] Ein weiterer Nachteil neben den sehr hohen Temperaturen zum Abtrennen des Kohlendioxids aus dem Gasgemisch bei der Aminwäsche, ist der energetische Aufwand der mit diesem Verfahren verbunden ist. Durch den Umstand, dass man Brennstoff zur Erzeugung der notwendigen Wärme mit den Temperaturen verwenden muss, wird somit der Wirkungsgrad des Verfahrens schlechter.

[0010] Das in dem Patent US 2011/0229393 A1 beschriebene Verfahren basiert ebenfalls wie das in der DE 10 2007 043 702 A1 darstellte Verfahren auf der Absorption und Desorption von Gaskomponenten an Flüssigkeiten. Das Problem des in dem Patent US 2011/0229393 A1 dargestellten Verfahrens ist die Desorption, die in dem Prozess fehlt. Die aus der Absorption einer Gaskomponente an eine Flüssigkeit gewonnene Absorptionswärme ist in der Regel nicht so hoch, so dass man damit einen Desorptionsprozess betreiben kann. Da hilft auch die weitere Aufkonzentration der Waschflüssigkeit wenig. Der zwischen der Absorptionskolonne und der Desorptionskolonne geschaltete Koppelwärmetauscher bringt nicht so viel an Wärmeenergie ins Desorptionssystem wie benötigt. Auch über den Partialdruck in der Desorptionskolonne sagt das Patent US 2011/0229393 A1 nichts aus. In dem Patent ist auch von Stripping mit der einen oder anderen Gaskomponente nicht die Rede.

[0011] Ein weiterer Nachteil der in dem Patent DE 10 2007 042 702 A1 und dem Patent US 2011/0229393 A1 verwendeten Waschmittel ist das leichte Verdampfen der Waschflüssigkeit und damit die Verunreinigung des aufzukonzentrierenden Produktgases mit dem Dampf der Waschflüssigkeit. Das bedeutet, dass ein erheblicher weiterer Reinigungsaufwand für das Produktgas notwendig ist. Die in der Erfindung angeführte Waschflüssigkeit weist diese Eigenschaft nicht auf, wodurch eine Verunreinigung des aufzukonzentrierenden Gasgemisches zu einem gewünschten Produktgas nicht stattfindet. Sollte doch ein Verdampfen der Waschflüssigkeit stattfinden und in das Gasgemisch gelangen, dann wird diese Verunreinigung, die in Wasser sehr gut bis gut löslich ist, im Trockner des Produktgases mit dem Kondensat ausgewaschen.

[0012] Das in dem Patent WO 2012/042553 A1 dargestellte Verfahren und die beschriebene Vorrichtung nutzt keine Membrankontakoren wie bei dieser Erfindung eingesetzt. Die kapillaren Rohre dienen als heat pipes, um so Wärmeströme zu transportieren, um in der Folge eine Entwässerung der feuchten Luft zu gewährleisten.

[0013] Die hier beschriebene Erfindung entfeuchtet kein Gas, sondern dient zur Abtrennung einer Gaskomponente, die bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur keine Phasenänderung aufweisen.

[0014] Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt in der Anwendung von Membrankontakto- ren, die bei gleicher Oberfläche wie die strukturierten oder unstrukturierten Packungen in den Wäschern mit der Hohlfaserbauweise die gleiche Oberfläche als Kontaktfläche zwischen dem Gas und dem Waschmittel aufweisen. Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung in der Verwendung von Membrankontakto- ren liegt in der definierten, also der bestimmten Oberfläche als Kontakt- fläche zwischen dem Gasgemisch und der Waschflüssigkeit, durch die Hohlfasern verbaut in den Membrankontakto- ren. Hier wird das Prinzip der Zufälligkeit weitgehend ausgeschlossen, da die Strömung des Gases in den Hohlfasern eine geführte Strömung darstellt. Man spricht daher auch bei diesem Gasübergang von dem Innenraum des Membranmoduls über die Hohlfasern zum Gas in den Hohlfasern von einem konvektiven Gasübergang, im Gegensatz zu dem zufäl- ligen Gasübergang bei der bekannten Technologie der eingesetzten Wäscher, bestehend aus unstrukturierter Schüttung oder aus strukturierten Packungen.

[0015] Ein weiterer Vorteil dieser hier vorliegenden Erfindung besteht in der Nutzung der Nie- dertemperaturpotenzialen mit Temperaturen in der Größenordnung mit einer maximalen Tem- peratur von 95 °C des vorlaufenden Warmwassers, das in der Prozesstechnik und der erneuer- baren Energie in sehr hohem Masse verfügbar ist. Die Abtrennung des an das Waschmittelge- misch aus Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin gebundenen Kohlendioxid erfolgt erfindungs- gemäß bei einem Unterdruck von in der Größenordnung -50mbar bis -300mbar zum Atmosphä- rendruck und einer Temperatur von in der Größenordnung von 65 °C bis 85 °C. Damit ist bei der Vorrichtung dieser Erfindung zudem der energetische Aufwand geringer als in dem bekann- ten Verfahren der Aminwäsche.

[0016] Für einen verbesserten Kontakt zwischen Gasgemisch und Waschflüssigkeit werden erfindungsgemäß Membrankontakto- ren verwendet. Membrankontakto- ren bestehen entweder aus Hohlfasermodulen oder Flachmodulen, wobei die Hohl- faser in der Regel einen größeren Durchmesser aufweist und auch die Poren der Hohl- faser größer sind. Der physikalische Grund für die größeren Poren liegt in der Notwendigkeit begründet, eine große definierte Kontaktfläche zwischen dem Waschfluid und dem Gasgemisch darzustellen. Das Waschfluid besitzt als Flüs- sigkeit eine Oberflächenspannung und kann daher über die Mikroporen nicht so einfach in den Innenraum der Hohl- faser eindringen. Erst wenn der Druck auf der Membrankontaktor- seite sehr hoch ist und zudem die Oberflächenspannung in dem Waschfluid reduziert wird, kann es zu einem Durchbruch der Waschflüssigkeit in den Gasgemischraum der Hohl- faser kommen, indem es durch die Mikroporen in die Hohl- faser eindringt. Ein weiterer Vorteil der Membrankontakto- ren, die üblicherweise eingesetzten Werkstoffe wie Polypropylen sind gegen Temperatur bis 110 °C strukturstabil, und weisen auch gegenüber Druck eine hohe Stabilität auf. Das Gehäuse der Membrankontakto- ren ist aus Edelstahl, der ebenfalls Druck und temperaturbeständig sowie korrosionsbeständig ist.

[0017] Die Erfindung sieht zum Schutz gegen Durchbruch der Waschflüssigkeit in den Hohlfa- serraum der Membrankontakto- ren neben Wärmetauscher, die das Waschfluid ableiten, auch einen Trockner und einen Filter für das Produktgas vor. Diese apparatetechnischen und verfahr- enstechnischen Sicherungen verhindern, dass bei einem mechanischen Versagen der Memb- rankontakto- ren das Produktgas verunreinigt wird.

[0018] Die Erfindung löst mit dem Einsatz von Membrankontakto- ren die Aufgabe der Kompakt- heit, Einfachheit im Kontakt zwischen Gasgemisch und Waschfluid, da die Membrankontakto- ren durch die Verwendung der Hohlfasern kleiner bauen, und die gleiche Oberfläche aufweisen, wie die bekannte Wäschertechnologie.

[0019] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung von Membrankontakto- ren liegt darin, dass Membrankontakto- ren schon aus der Wassertechnik zum Entgasen von Flüssigkei- ten verwendet wird. Die dieser Erfindung zugrunde liegende Verwendung von Membrankontak- to- ren bedingt die Forderung nach einer Temperaturbeständigkeit bis 95 °C. Da die Membran- kontakto- ren im Mantel und Gehäuse aus nichtrostenden Stahl bestehen, ist diese Anforderung gewährleistet. Da die Hohlfasern aus Polypropylen bestehen, der bis 110 °C Temperaturbe- ständigkeit aufweist, ist auch der Kontaktbereich zwischen dem Gasgemisch und der Wasch-

flüssigkeit thermisch stabil und chemisch beständig.

[0020] Die dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Grunde gelegte und eingesetzte Waschflüssigkeit besteht aus drei Komponenten, demineralisierten, also entsalztem und entgastem, Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazine. Kaliumkarbonat, auch Pottasche genannt, Bezeichnung K_2CO_3 , ist bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur fest und als weißes Pulver verfügbar. Es hat sehr gute Lösungseigenschaften in Wasser.

[0021] Piperazin (PZ), mit dem chemischen Namen Diethylendiamin, ist in der Medizin bekanntes und eingesetztes Produkt und wird wegen seiner Eigenschaft als starke Base und starke hygroskopische Eigenschaft verwendet. Piperazin ist in Wasser gut löslich, ist nicht toxisch. Piperazin ist bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur fest, in scheibchenförmigen Blättchen verfügbar und hat gute Lösungseigenschaften in Wasser.

[0022] Als Flüssigkeitsträger der Waschflüssigkeit wird demineralisiertes Wasser verwendet. Piperazin (PZ) hat als vorteilhafte Eigenschaft die bevorzugte chemische Bindung von Kohlendioxid. Kaliumkarbonat (K_2CO_3) hat die vorteilhafte Eigenschaft in schwacher Form Kohlendioxid chemisch zu binden und als Puffer für das im Wasser gelösten Piperazin zu wirken.

[0023] Die Löslichkeit von Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin (PZ) in demineralisiertem Wasser ist jedoch mit der Sättigung beschränkt. Überschreitet man die Sättigungsgrenze, dann fallen beide Produkte in Form von Kristallen in der Flüssigkeit aus. Bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur kann man in demineralisierten Wasser ~ 3 molal Kaliumkarbonat und ~ 3 molal Piperazine lösen. Erhöht man die Temperatur der Lösung auf über 45 °C dann kann man die Sättigungsgrenze auf 5 molal Kaliumkarbonat und 5 molal Piperazine erhöhen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird daher als eine Folge der physikalischen und chemischen Eigenschaft der Waschflüssigkeit die Temperatur der Waschflüssigkeit immer über oder gleich einer Temperatur von 50 °C gehalten. Das erfolgt über die Wärmetauscher. Der Wärmetauscher hat die Aufgabe das mit der Gaskomponente Kohlendioxid angereicherte Waschfluid zu erwärmen und auf eine maximale Temperatur von 85 °C zu heben, der Wärmetauscher hat die Aufgabe das von der Gaskomponente Kohlendioxid reduzierte Waschfluid in der Temperatur auf die 50 °C zu senken, also Wärme abzuführen.

[0024] In den Membrankontakto- ren wird das Gasgemisch über den Kontakt mit dem Waschfluid bei 50 °C von Kohlendioxid gereinigt. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass Aufkonzentration zu der gewünschten Konzentration im Produktgas in zwei Schritten erfolgt. Der erste Schritt trennt Kohlendioxid in der Größenordnung von 25 % von dem Gasgemisch ab. Das erfolgt in den Membrankontakto- ren. Danach wird das Gasgemisch über den Wärmetauscher getrocknet, indem Wasserdampf als Kondensat abgeschieden wird. In einem zweiten Schritt wird Kohlendioxid in der Größenordnung von weiteren 25 % von dem Gasgemisch abgetrennt. Das erfolgt in den Membrankontakto- ren. Erfindungsgemäß wird das so gewonnene Produktgas in den Wärmetauscher getrocknet und mit den Wärmetauscher auf die gewünschte Temperatur größer als die Trocknungstemperatur gebracht. Unter Trocknung versteht man dabei, dass das Produktgas abgekühlt wird, bevorzugt -10 °C bis 0 °C und sich dabei Wasserdampf in Form von Kondensat abscheidet. Im nachfolgenden Wärmetauscher wird das Produktgas auf eine Temperatur größer 0 °C erwärmt, bevorzugt ist eine Temperatur in der Größenordnung von 25 °C.

[0025] Die mit der Gaskomponente Kohlendioxid angereicherte Waschflüssigkeit wird nun über den Wärmetauscher auf maximale 85 °C erwärmt und den Membrankontakto- ren zugeführt. Die Membrankontakto- ren haben die Aufgabe das angereicherte und chemisch gebundene Kohlendioxid aus dem Waschfluid unter Einsatz von Wärme und unter Verwendung eines Unterdruckes in der Größenordnung von -50mbar bis zu -300 mbar zum Atmosphärendruck zu reduzieren. Als Stripping gas, also jenes Gas das in den Hohlfasern auf der Innenseite der Hohlfasern der Membrankontakto- ren strömt, und somit den Partialdruck des Kohlendioxids bestimmt, wird Kohlendioxid verwendet. Dabei bietet sind erfindungsgemäß jenes Kohlendioxid an, das aus den Membrankontakto- ren gewonnen werden kann. Den Unterdruck in den Membrankontakto- ren erzeugen die Vakuumpumpen, denen das Offgas aus den Membrankontakto- ren zugeführt wird. Das Offgas aus den Membrankontakto- ren besteht aus Kohlendioxid, aus Wasserdampf

und aus verdampften Piperazine und Kaliumkarbonat. In den den Membrankontaktoren nachgeschalteten Wärmetauscher wird das Offgas auf eine mittlere Temperatur von 35 °C abgekühlt. Dadurch kondensiert der Wasserdampf und der Piperazindampf, und das dampfförmige Kaliumkarbonat. Das flüssige Gemisch aus Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin wird in dem Tank gesammelt und dem Prozess des Waschfluides nach Aufbereitung über die Dosiereinheiten wieder rückgeführt. Damit löst die Erfindung auch die Aufgabe der Nachhaltigkeit und der umweltschonenden Einsatzes von Komponenten in der Waschflüssigkeit. Kaliumkarbonat ist ein Umweltschonende Komponente, Piperazin wird über die Kondensation in den Wärmetauscher als Kondensat aufgefangen und so dem Prozess wieder rückgeführt.

[0026] Die Frage nach dem Energieverbrauch löst das erfindungsgemäße Verfahren durch die Verwendung eines Verdichters für das Gasgemisch, der jenen Druck erzeugt um das Gasgemisch über die Wärmetauscher, die Filter und die Membrankontaktoren fördern zu können. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aus dem Gasgemisch 25Vol% des Kohlendioxids mit Hilfe der Membrankontaktoren und zumindest weitere 25 Vol.-% an Kohlendioxid aus dem Gasgemisch nach dem Wärmetauscher entfernt werden, und sich der Volumenstrom des Gasgemisches um die abgetrennte Volumenmenge an Kohlendioxid reduziert und das Produktgas auf die gewünschte Konzentration der gewünschten Gaskomponente aufkonzentriert und so als hochkonzentriertes Produktgas weiterverwertet werden kann. Der Druck und Volumenstrom des hochkonzentrierten Produktgases wird über den Drosseldruckregler eingestellt.

[0027]
$$e = \frac{P_{ele}(kW)}{V_{GM}(Nm^3/h)}$$

[0028] Der spezifische elektrische Energieverbrauch e ((kW)/(Nm³/h)) anderer Gastrennungsvorgängen mit der Gaspermeation über Hohlfasermodule, oder Gastrennungsvorgängen mit kryogenen Prozessen, liegt in der Größenordnung von $e = 0,35$ (kW) / (Nm³/h), bezogen auf den Eingangsvolumenstrom des Gasgemisches (1). Die elektrische Leistung der vorliegenden erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst auf der Gasgemischseite die elektrische Leistung des Verdichters (2), die elektrische Leistung der Rückkühlpumpe (17) und die elektrische Leistung der Rückkühleinheit (16).

[0029]
$$q = \frac{Q_{th}(kW)}{V_{GM}(Nm^3/h)}$$

[0030] Das erfindungsgemäße in Bild 1 dargestellte Verfahren der Gastrennung weist einen spezifischen elektrischen Energieverbrauch von $e = 0,05$ (kW) / (Nm³/h) bis $e = 0,1$ (kW) / (Nm³/h) bezogen auf das Gasgemisch auf.

[0031] So wie den spezifischen elektrischen Energieverbrauch e_{GAS} kann man auch den spezifischen thermischen Energieverbrauch q (kW)/(Nm³/h) definieren und die verschiedenen Verfahren miteinander vergleichen. Das der Erfindung zu Grunde liegende Verfahren weist einen spezifischen thermischen Energieverbrauch von zumindest $q=0,5$ (kW)/(Nm³/h) bis $q=0,7$ (kW)/(Nm³/h) auf und löst damit die Aufgabenstellung nach Nutzung von Wärme in Form einer Wärmesenke. Ein Vorteil der Verwendung der der Erfindung zugrunde liegenden Waschflüssigkeit, liegt in der Nutzung von Wärme mit niederen Temperaturen im Bereich von 65°C bis 95°C. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass für die Lösung des chemisch an das Waschfluid gebundenen Kohlendioxids eine maximale Temperatur von 85 °C notwendig ist. Das bedeutet, dass Abwärme aus fast allen Niedertemperaturprozessen (95 °C / 75 °C) verwendet werden kann. Das weist auf die Eigenschaft einer sehr hohen Nachhaltigkeit und vielseitigen Anwendungsmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens hin.

[0032] Betrachtet man nun den spezifischen elektrischen Energieverbrauch auf der Offgasseite, also jene Gaskomponente Kohlendioxid, die von dem Gasgemisch abgetrennt wird, dann ergibt sich der elektrische Energieverbrauch aus der elektrischen Leistung für die Vakuumpumpen, der elektrischen Leistung für den Offgasverdichter, die elektrische Leistung für die Kühlwasserpumpe und die elektrische Leistung der Rückkühleinheit. Der spezifischen Energieverbrauch

der Offgasvorrichtungen ergibt somit einen Wert $e_{\text{OFFG}} = 0,05 \text{ (kW)/(Nm}^3\text{/h)}$ bis maximal $e = 0,1 \text{ (kW)/(Nm}^3\text{/h)}$. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass selbst die Summe der beiden spezifischen Energieverbräuche $e = e_{\text{GAS}} + e_{\text{OFFG}}$ einen Wert von $e = 0,1 \text{ (kW)/(Nm}^3\text{/h)}$ bis maximal $e = 0,2 \text{ (kW)/(Nm}^3\text{/h)}$ ergibt und somit deutlich unter dem Wert $e = 0,35 \text{ (kW)/(Nm}^3\text{/h)}$ anderer vergleichbarer Verfahren liegt.

[0033] Die Erfindung löst die Aufgabe der flexiblen auf die Zusammensetzung des Gasgemisches optimierten Aufnahme und Abgabe einer Gaskomponenten aus dem Gasgemisch bevorzugt an Kohlendioxid, über die Waschflüssigkeit mit einer dieser Erfindung zu Grunde liegenden Messsystematik. Um die Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazin in der Waschflüssigkeit dem jeweiligen Anwendungsfall und der jeweiligen Zusammensetzung des Gasgemisches anpassen zu können, sind eine Dosiereinheit wie in Abbildung 2 und eine Messgebersystematik wie in Abbildung 3 notwendig.

[0034] In Abbildung 2 sind die für die Waschflüssigkeit bestehend aus demineralisiertem Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazine notwendige Dosiereinheiten dargestellt. Die Dosiereinheit besteht aus einer Dosiereinheit für demineralisiertes Wasser in Form des Dosierbehälters und der Dosierpumpe, Dosiereinheit für das definierte Gemisch aus Wasser und Kaliumkarbonat in Form des Dosierbehälters und der zugehörigen Dosierpumpe und der Dosiereinheit für das definierte Gemisch aus Wasser und Piperazine in Form des Dosierbehälters und der zugehörigen Dosierpumpe. Die Pumpen sind voneinander unabhängig und fördern je nach Bedarf eine bestimmte Konzentration einer Komponente an Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin in den Regenerationstank der umlaufenden Waschflüssigkeit.

[0035] Die der Erfindung zugrunde gelegte Waschflüssigkeit, die eine Mischung aus demineralisiertem Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin ist, unterliegt in dem Verfahren einer zyklischen Belastung in Form einer Beladung der Waschflüssigkeit mit Kohlendioxid mittels chemischer Bindung und einer Entladung der Waschflüssigkeit von Kohlendioxid durch das Lösen der chemischen Bindung von Kohlendioxid an die Waschflüssigkeit. Das Lösen des chemisch gebundenen Kohlendioxids an die Waschflüssigkeit erfolgt mit Vakuum und Temperatur. Durch das Vakuum erzeugt von Vakuumpumpen in den Membrankontakten und der Temperatur der Waschflüssigkeit in der Größenordnung von $85 \text{ }^\circ\text{C}$, ergibt sich erfindungsgemäß der Vorteil, dass die chemische Bindung von Kohlendioxid an die Waschflüssigkeit leicht gelöst werden kann, also eine sehr hohe Menge an Kohlendioxid aus der Waschflüssigkeit abgetrennt werden kann.

[0036] Um die optimale Beladung der Waschflüssigkeit mit Kohlendioxid zu erreichen, ist die Regelung der Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazine in der Waschflüssigkeit notwendig. Daher werden im Vorlauf der Waschflüssigkeit zu den Membrankontakten (die Leitfähigkeit (52) und mit Hilfe der Titration der Waschflüssigkeit (53), der zweifache Ph-Umschlag und somit die Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazine gemessen. Nach den Membrankontakten (5,6,8,9) wird bei der mit Kohlendioxid beladenen Waschflüssigkeit (19) die Leitfähigkeit (45) und mit Hilfe der Titration der Waschflüssigkeit (46), der zweifache Ph-Umschlag und somit die Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazine gemessen.

[0037] Im Zuge der Abtrennung von Kohlendioxid aus der Waschflüssigkeit in den Membrankontakten wird nicht nur Kohlendioxid, sondern auch Wasser in Form von Wasserdampf und Piperazine in Form von Piperazindampf abgeschieden. Zur Messung und Bestimmung der Konzentration an Kohlendioxid im Offgas wird das Verfahren der Infrarotmessung verwendet. Über die Wärmetauscher wird Wasser und Piperazine als Kondensat aus dem Offgas abgeschieden. Um die Konzentration an Piperazin zu bestimmen, wird die Messung der Leitfähigkeit und die Messung der Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazine mit Hilfe der Titration des Kondensates. Das ist somit jene Stoffmenge an Piperazine und Kaliumkarbonat, die im Zuge der Abtrennung des Kohlendioxids aus der Waschflüssigkeit in den Membrankontakten verloren geht.

[0038] Um das System an Messungen umfassend zu schließen wird auch bei der aus den Membrankontakten austretenden Waschflüssigkeit die Leitfähigkeit und mit Hilfe des bekannt-

ten Verfahrens der Titration der Waschflüssigkeit, der zweifache Ph-Umschlag und somit die Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazin gemessen. Das Verfahren der Titration ist in der Chemie bekannt und Stand der Technik. Mit Hilfe der Zugabe von Säuren und oder Laugen kann man den pH-Wert einer Probe der zu prüfenden und messenden Flüssigkeit verändern. Der pH-Wert in einem Flüssigkeitsgemisch ändert sich so lange, bis der in dem Gemisch enthaltene Stoff durch die Säure und oder Lauge aufgebraucht ist. Diese Eigenschaft der indirekten - Bestimmung der Konzentration eines Stoffes in der Flüssigkeit über die Messung des pH-Wertes wird auch bei der Bestimmung der Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazin in der Waschflüssigkeit angewendet.

[0039] Die Messung der Leitfähigkeit bei der Waschflüssigkeit ist als eine globale Größe zu sehen. Durch das Mehrfachkomponentensystem bestehend aus Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin, sowie die Beladung mit Kohlendioxid, ergibt sich ein Messwert, der als verschmierter Wert sich aus der Summe der Einzelleitfähigkeiten von Wasser, Kaliumkarbonat, Piperazin und Kohlendioxid ergibt. Man stellt mit dieser Messung nur fest, dass sich die Leitfähigkeit in der mit Kohlendioxid beladenen Waschflüssigkeit geändert hat, nicht aber welche Komponenten sich in der Konzentration verändert hat. Die alleinigen Messungen der Leitfähigkeiten der Waschflüssigkeit an definierten Punkten des Verfahrensprozesses schließen das Gleichungssystem zu Bestimmung der Größenordnungen der Konzentrationen an Wasser, Piperazin, Kohlendioxid und Kaliumkarbonat nicht. In der Folge muss man die einzelnen Konzentrationen der Komponenten des Waschfluides bestimmen. Das Erfolgt mit der Methode der Titration. Durch das Messverfahren der Titration kann man die Konzentration von Kaliumkarbonat und Piperazine in der Waschflüssigkeit an definierten Messpunkten des Verfahrensprozesses ermitteln. Die Messungen der Leitfähigkeit der Waschflüssigkeit in Verbindung mit den Messungen der pH-Werte der Waschflüssigkeit ermöglicht so die Bestimmung des in der Waschflüssigkeit enthaltenen Kohlendioxidanteiles, der Konzentration an Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin.

$$\text{[0040]} \quad \sigma^0 = \sigma_{H_2O}^0(x_{H_2O}^0) + \sigma_{K_2CO_3}^0(x_{K_2CO_3}^0) + \sigma_{PZ}^0(x_{PZ}^0)$$

$$\text{[0041]} \quad ph^0 = ph_{H_2O}^0(x_{H_2O}^0) + ph_{K_2CO_3}^0(x_{K_2CO_3}^0) + ph_{PZ}^0(x_{PZ}^0)$$

[0042] Die Erfindung löst die Aufgabe der zu bestimmenden Gasbeladung an Kohlendioxid in der Waschflüssigkeit bezogen auf einen Referenzzustand, indem die Leitfähigkeit der einzelnen Konzentrationen, wie die des Wassers, die der definierten Konzentration an Kaliumkarbonat und Wasser und die der definierten Konzentration an Piperazine und Wasser bei den Dosiereinheiten gemessen werden. Damit sind die Dosierbehälter nicht nur für die Dosierung der Verluste an Waschflüssigkeit, bzw. an Komponenten der Waschflüssigkeit, Kaliumkarbonat und Piperazin, in Verwendung, sondern sind auch die Basis der Referenzmessungen für den pH-Wert und der Leitfähigkeit. Durch die Messungen der Leitfähigkeit und pH-Werte bei den Stoffströmen der einzelnen Dosiereinheiten kann nun die mit der Titration ermittelte Konzentration der Stoffkomponenten der umlaufenden Waschflüssigkeit in Relation zu den Referenzwerten gesetzt werden. Somit ermöglicht die in der Erfindung dargestellte Messsystematik eine vollständige Bestimmung aller Konzentrationen und Massen auf der Offgasseite, der Produktgasseite, der Komponenten der Waschflüssigkeit bezogen auf die in den Dosiereinheiten definierten Ausgangswerte an Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Durch den Bezug auf die Referenzwerte ist die Abweichung und somit die Veränderung der Komponenten in der umlaufenden Waschflüssigkeit bestimmbar.

$$\text{[0043]} \quad x_{H_2O} = x_{H_2O}^0 + dx_{H_2O} \quad x = x(\sigma, ph)$$

$$\text{[0044]} \quad x_{K_2CO_3} = x_{K_2CO_3}^0 + dx_{K_2CO_3} \quad x = x(\sigma, ph)$$

$$\text{[0045]} \quad x_{PZ} = x_{PZ}^0 + dx_{PZ} \quad x = x(\sigma, ph)$$

$$\text{[0046]} \quad x_{CO_2} = x_{CO_2}^0 (= 0) + dx_{CO_2} \quad x = x(\sigma, ph)$$

[0047] Damit ergeben sich folgende Massenerhaltungen:

[0048] - die Massenerhaltung von Wasser, bestehend aus dem Wasser der Waschflüssigkeit und dem Kondensat im Tank und dem Wasserdampf im Offgas gemessen und bestimmt über die Infrarotmessung.

$$\text{[0049]} \quad 0 = dx_{H_2O}^{VOR} - dx_{H_2O}^{RÜCK} - dx_{H_2O}^{Tank}$$

[0050] - die Massenerhaltung an Offgas, vornehmlich Kohlendioxid, gemessen im Rücklauf der Waschflüssigkeit, gemessen im Vorlauf der Waschflüssigkeit.

$$\text{[0051]} \quad 0 = dx_{CO_2}^{VOR} - dx_{CO_2}^{RÜCK} - dx_{CO_2}^{OFFG}$$

[0052] - die Massenerhaltung an Kaliumkarbonat gemessen im Vorlauf der Waschflüssigkeit, gemessen im Rücklauf der Waschflüssigkeit, gemessen im Kondensattank.

$$\text{[0053]} \quad 0 = dx_{K_2CO_3}^{VOR} - dx_{K_2CO_3}^{RÜCK} - dx_{K_2CO_3}^{Tank}$$

[0054] - die Massenerhaltung an Piperazine gemessen im Vorlauf der Waschflüssigkeit, gemessen im Rücklauf der Waschflüssigkeit (19), gemessen im Kondensattank (38).

$$\text{[0055]} \quad 0 = dx_{PZ}^{VOR} - dx_{PZ}^{RÜCK} - dx_{PZ}^{Tank}$$

[0056] Damit ist die Erhaltung der Masse an Kaliumkarbonat, Erhaltung der Masse an Offgas, Kohlendioxid, Erhaltung der Masse an Piperazin, und die Erhaltung der Masse an Wasser mit Hilfe der Messwerte rechnerisch in der Steuerungstechnik und Prozesstechnik umsetzbar, es handelt sich somit um ein geschlossenes Gleichungssystem, das eindeutig lösbar ist. Die Ausgangswerte x^0 , die Referenzwerte für die Konzentrationen der Stoffkomponenten sind, werden in den Dosiereinheiten bestimmt. Als Dosiereinheiten sind vorhanden, die Dosiereinheit für demineralisiertes Wasser mit den Messungen des pH-Wertes und dem Leitwert, die Dosiereinheit für demineralisiertes Wasser und gelöstes Kaliumkarbonat mit den Messungen des pH-Wertes und dem Leitwert, die Dosiereinheit für demineralisiertes Wasser und gelöstem Piperazin mit den Messungen des pH-Wertes und dem Leitwert. Im Prozess verändern sich die Konzentrationen an gebundenen Offgas vornehmlich Kohlendioxid, an Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin. Die Änderungen dx_i der einzelnen Komponenten ergeben sich aus den Messungen im Vorlauf der Waschflüssigkeit und im Rücklauf der Waschflüssigkeit sowie im Zulauf zum Regenerationstank, sowie im abgeschiedenen Kondensat aus dem Offgas.

[0057] Die Anwendung der Erfindung der Trennung von Gasgemischen, der Aufkonzentration von Gasgemischen ist in den Bereichen der Prozesstechnik und der Erneuerbaren Energietechnik möglich. Oftmals werden in der erneuerbaren Energietechnik Gasmotoren eingesetzt, die je nach elektrischer Leistung ein nicht unerhebliches Abwärmepotenzial haben. Das Abwärmepotenzial wird üblicherweise dazu benutzt, um kommunale und private Haushalte mit Wärme zu versorgen, bekannt als der KWK Betrieb von Gasmotoren. Wenn die Abwärme nicht anderwärtig benötigt wird, stellt dieses in der Erfindung dargestellte Verfahren eine Möglichkeit der Nutzung der anfallenden Abwärme dar. Dies umso mehr als die Abwärme aus den Gasmotoren einen Temperaturbereich von maximal 95 °C und minimal 75 °C aufweist und sich aus der Abwärme des Ölkühlsystems und des Abgases zusammensetzt.

[0058] Ein typischer Anwendungsfall aus der Erneuerbaren Energie in der Biogastechnologie für das der Erfindung zu Grunde liegende Verfahren ist die Aufkonzentration von Biogas (50 % CH₄, 50 % CO₂) zu Biomethan (98% CH₄, 2% CO₂) und der Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Biogas. Die Nutzung von Biomethan als Ersatz für fossiles Erdgas ist bekannt. Biogas selbst besteht aus einem Gasgemisch an Methan und Kohlendioxid üblicherweise in der Größenordnung von 45 Vol.-% bis 55 Vol.-% an Methan. Mit dem Verfahren der Aufkonzentration durch Nutzung der Abwärme zu Biomethan kann mit dieser Erfindung eine Produktgasreinheit 99,5 Vol.-% erreicht werden.

[0059] Ein anderer Anwendungsfall aus der Prozesstechnik in der Brennstoffzellentechnik ist die Aufkonzentration des Gasgemisches Kohlendioxid und Wasserstoff zu einem Wasserstoff-

reichem Gas unter der Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Gasgemisch. Auch in dieser Anwendung kann mit der vorliegenden Erfindung eine technische Produktgasreinheit von 99,5 Vol.-% für Wasserstoff erreicht werden.

[0060] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert.

[0061] In diesen zeigen:

[0062] Fig. 1 eine Darstellung des Verfahrens zur Aufkonzentration von Gasgemischen mit Waschkreislauf und Kühlkreislauf,

[0063] Fig. 2 eine Darstellung der Dosiereinheiten und

[0064] Fig. 3 eine Darstellung der Messeinheiten für den Waschkreislauf nach Fig. 1.

[0065] Die in der Fig. 1 dargestellte Verschaltung wurde verwendet. Das Gasgemisch (1) wird mit einem Verdichter (2) angesaugt und auf jenen Druck verdichtet, um das Gasgemisch durch die Membrankontakoren (5, 6, 8, 9), die Gasfilter (4, 12) und die Wärmetauscher (3, 7, 10, 11) zu befördern. Das Drosselregelventil (14) hat die Aufgabe das aufkonzentrierte Gas als Produktgas (15) im Druck und Volumenstrom zu regeln. Um den Druck gegen die Umgebung abzusichern wird ein Sicherheitsventil (13) verwendet. Die Membrankontakoren (5, 6, 8, 9) werden mit einer an Gas ungesättigten Waschflüssigkeit im Vorlauf (18) versorgt und die mit einem Gas gesättigte Waschflüssigkeit im Rücklauf (19) aus den Membrankontakoren abgeführt. Die gesättigte Waschflüssigkeit wird mit dem Wärmetauscher (20) auf eine höhere Temperatur gebracht und dann den Membrankontakoren (25, 26) zugeführt. In den Membrankontakoren (25, 26) erfolgt der Gasübertritt von der Waschflüssigkeit in das umlaufende Strippinggas. Das erfolgt dabei bei einem Unterdruck von -100mbar bis -300mbar gegenüber dem Atmosphärendruck. Das so gewonnene Gas wird in den Wärmetauschern (27, 28) abgekühlt und von den Vakuumpumpen (29, 30) angesaugt. Das verdichtete erwärmte Gas wird über den Wärmetauscher (31) rückgekühlt und mit dem Verdichter (32) als Offgas (33) weitergefördert. Der Verdichter (32) hat auch die Aufgabe, einen Teil des angesaugten und über die Membrankontakoren gewonnenen Gases über das Drosselregelventil (34) wieder als Strippinggas den Membrankontakoren zuzuführen. Das aus den Membrankontakoren mit einem Gas ungesättigte Waschfluid wird über die Pumpe (21) in einen Tank (22) befördert. Der Tank (22) dient dazu, damit sich die Waschflüssigkeit regenerieren kann. Zudem wird der Tank mit einer Dosiereinheit ausgestattet, die die Konzentrationen der Komponenten der Waschflüssigkeit auf den durch die Regelung ermittelten optimalen Punkt hält. Die Waschflüssigkeit wird über die Pumpe (23) aus dem Tank (22) angesaugt und mit dem Wärmetauscher (24) abgekühlt und als ungesättigte Waschflüssigkeit (18) im Vorlauf den Membrankontakoren (5, 6, 8, 9) zugeführt zu werden. In den Membrankontakoren (5, 6) und (8, 9) erfolgt der Kontakt zwischen der ungesättigten Waschflüssigkeit und dem Gasgemisch, das aufkonzentriert werden soll. Das Gasgemisch wird in den Wärmetauschern (3, 7) rückgekühlt. Der Wärmetauscher (10) dient zur Trocknung des aufkonzentrierten Gases, in dem es abgekühlt wird, und so der Wasserdampf aus dem Gas in Form eines Kondensates entfernt wird. Das so gewonnene Gas wird mit dem warmen Kühlwasser aus dem Kühlwasserkreislauf erwärmt. Der Wärmetauscher (12) dient dazu, das Gas auf eine definierte Gastemperatur zu erwärmen und so dem Filter (12) zuzuführen. Der Kühlkreislauf ist ein geschlossener Kreislauf bestehend aus den Wärmetauchern (3, 7, 12) und den Rückkühlern (16), die die Wärme an die Umgebung abgeben. Der zweite Kühlkreislauf umfasst die Rückkühlung des Offgases über die Wärmetauscher (27, 28, 31) und ist ebenfalls als geschlossener Kreislauf mit einer Pumpe und einem Rückkühler ausgeführt. Die Waschflüssigkeit, die in einem geschlossenen Kreislauf bei einem definierten statischen Druck befördert wird, wird über den Wärmetauscher (20) aufgeheizt und den Wärmetauscher (24) rückgekühlt.

[0066] Die in der Fig. 2 dargestellte Verschaltung wird verwendet. Die Waschflüssigkeit besteht aus drei Komponenten, dem Trägerfluid Wasser, der ersten Waschsubstanz Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und der zweiten Waschsubstanz Piperazin (PZ). Um die Konzentration an Kaliumkarbonat und Piperazin konstant zu halten und so für eine gleichbleibende Aufnahmefähigkeit der Waschflüssigkeit gegenüber einem Gas zu sorgen werden die Dosiereinheiten (35, 37, 39) mit

den Dosierpumpen (36, 38, 40) eingesetzt. In dem Dosierbehälter (35) befindet sich demineralisiertes Wasser, in dem Dosierbehälter (37) befindet sich demineralisiertes Wasser mit einer bestimmten Konzentration an Kaliumkarbonat (K_2CO_3), in dem Behälter (39) befindet sich demineralisiertes Wasser mit einer bestimmten Konzentration an Piperazine (PZ). Die einzelnen Dosierpumpen befördern die benötigte Menge an demineralisiertem Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazin in den Tank (22), wo die Waschflüssigkeit regeneriert wird.

[0067] Die in der Fig. 3 dargestellte Verschaltung wird verwendet. Die Waschflüssigkeit besteht aus den Komponenten demineralisiertes Wasser, Kaliumkarbonat und Piperazine. Um die Konzentration der einzelnen Komponenten auf einen optimalen Punkt zu halten, der es erlaubt eine sehr hohe Menge eines gewünschten Gases aufzunehmen, und wieder abzugeben und sich im Tank (22) zu regenerieren sind Messungen im Vorlauf (18) und Rücklauf (19) der Waschflüssigkeit notwendig. Im Vorlauf der Waschflüssigkeit (18) werden gemessen, die Leitfähigkeit (52) und mit der Methode der Titration (53) die Konzentration an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin (PZ). Im Rücklauf der Waschflüssigkeit (19) werden gemessen, die Leitfähigkeit (45), und mit der Methode der Titration (46) die Konzentration an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin (PZ). Bei den Dosiereinheiten werden gemessen: Im Dosierbehälter (39) für demineralisiertes Wasser, die Leitfähigkeit (55) und der pH-Wert (54). Im Dosierbehälter (41) für das Gemisch aus Wasser und Kaliumkarbonat, die Leitfähigkeit (57) und der pH-Wert (56) und im Dosierbehälter (43) für das Gemisch aus Wasser und Piperazin die Leitfähigkeit (59) und der pH-Wert (52). Der Konzentrationsgehalt einer Gaskomponente in dem Gasvolumenstrom der aus den Membrankontakten (25,26) mit den Vakuumpumpen abgesaugt wird, wird mittels der Methode der Infrarotstrahlung (47) bestimmt. Die so erhaltenen Messsignale werden im Prozessrechner (60) verwertet und damit der optimale Gehalt der Konzentrationen im Waschfluid aufrecht gehalten.

LISTE DER BEZEICHNUNGEN

- 1 angesaugtes Gasgemisch
- 2 Verdichter Gasgemisch
- 3 Wärmetauscher Gasgemisch
- 4 Filter Gasgemisch
- 5 Membrankontaktor
- 6 Membrankontaktor
- 7 Wärmetauscher Gasgemisch
- 8 Membrankontaktor
- 9 Membrankontaktor
- 10 Trockner Produktgas
- 11 Wärmetauscher Produktgas
- 12 Filter Produktgas
- 13 Sicherheitsventil
- 14 Drosselregler Produktgas
- 15 Produktgas
- 16 Rückkühler
- 17 Kühlwasserpumpe
- 18 Vorlauf Waschfluid
- 19 Rücklauf Waschfluid
- 20 Wärmetauscher Waschfluid Rücklauf
- 21 Pumpe Waschfluid
- 22 Tank Waschfluid
- 23 Pumpe Waschfluid
- 24 Wärmetauscher Waschfluid
- 25 Membrankontaktor
- 26 Membrankontaktor
- 27 Wärmetauscher Offgas
- 28 Wärmetauscher Offgas
- 29 Vakuumpumpe Offgas
- 30 Vakuumpumpe Offgas
- 31 Wärmetauscher Offgas
- 32 Verdichter Offgas
- 33 Offgas
- 34 Drosselregler Offgas
- 35 Wärmetauscher Offgas
- 36 Pumpe Kühlwasser
- 37 Rückkühler
- 38 Tank Wasser Waschfluidgemisch

- 39 Dosiertank demineralisiertes Wasser
- 40 Dosierpumpe demineralisiertes Wasser
- 41 Dosiertank Wasser mit Kaliumkarbonat
- 42 Dosierpumpe Wasser mit Kaliumkarbonatgemisch
- 43 Dosiertank Wasser mit Piperazine
- 44 Dosierpumpe Wasser mit Piperazine
- 45 Leitfähigkeitsmessung Waschfluid Rücklauf
- 46 Titrationsmessung Waschfluid Rücklauf
- 47 Infrarotmessung Gaskomponente Offgas
- 48 Leitfähigkeitsmessung Wasser Waschfluidgemisch
- 49 Titrationsmessung Wasser Waschfluid als Kondensat des Offgases
- 50 Leitfähigkeitsmessung Waschfluid
- 51 Titrationsmessung Waschfluid
- 52 Leitfähigkeitsmessung Waschfluid Vorlauf
- 53 Titrationsmessung Waschfluid
- 54 pH-Messung demineralisiertes Wasser
- 55 Leitfähigkeit demineralisiertes Wasser
- 56 pH-Messung Wasser Kaliumkarbonatgemisch
- 57 Leitfähigkeit Wasser Kaliumkarbonatgemisch
- 58 pH-Messung Wasser Piperazingemisch
- 59 Leitfähigkeit Wasser Piperazingemisch
- 60 Prozessregelung (-regler) Waschfluid

Auflistung der Symbole

- e = spezifischer Energieverbrauch (kW)/(Nm³/h)
- e_{GAS} = spezifischer Energieverbrauch Gasgemisch(kW)/(Nm³/h)
- e_{OFFG} = spezifischer Energieverbrauch Offgas (kW)/(Nm³/h)
- q = spezifischer Wärmeverbrauch (kW)/(Nm³/h)
- σ⁰ = Leitfähigkeit der Waschflüssigkeit als Referenzwert
- σⁱ = Leitfähigkeit der Komponenten i=H₂O, K₂CO₃,PZ
- x_i = Konzentration der Komponenten i=H₂O, K₂CO₃,PZ
- dx_i = Änderung der Konzentration der Komponenten i = CO₂, H₂O, K₂CO₃, PZ
- PZ = Piperazine
- K₂CO₃ = Kaliumkarbonat
- H₂O = Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zum Trennen und Aufkonzentrieren von Gasgemischen, bei welchen ein verdichtetes Gasgemisch (1) mittels Wärmetauschern (3, 7, 11), Filtern (4, 12) sowie Membrankontaktoren (5, 6, 8, 9) zu einem Produktgas durch Kühlen und Waschen mit einem Waschfluid (18, 19) aufkonzentriert und gereinigt wird, und ein in dem Waschfluid (18, 19) nach einem Durchlauf durch die Membrankontaktoren (5, 6, 8, 9) gelöstes Off-Gas (33) durch Überführen über Membrankontaktoren (25, 26) sowie wenigstens einen Wärmetauscher (20, 27, 28, 31) aus dem Waschfluid (18, 19) abgetrennt, getrocknet und ausgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aufkonzentrieren des Gasgemisches (1) nach einem Verdichten und einem ersten Reinigungsschritt mittels wenigstens einem Filter (4) zweistufig über Membrankontaktoren (5, 6, 8, 9) durchgeführt wird, dass in einer ersten Stufe das Gasgemisch (1) um 15 bis 35 %, vorzugsweise 25 % an den Membrankontaktoren (5, 6) und in einer zweiten Stufe um weitere 15 bis 35 %, vorzugsweise 25 % an den Membrankontaktoren (8, 9) insbesondere durch Abtrennen von Kohlendioxid (CO₂) als Off-Gas mittels einem aus Wasser, Kaliumcarbonat, vorzugsweise 0,5 bis 5 molal, insbesondere 2,5 molal sowie Piperazin, vorzugsweise 0,5 bis 5 molal, insbesondere 2,5 molal bestehenden Waschfluid, aufkonzentriert wird, dass aus der zweiten Stufe von den Membrankontaktoren (8, 9) angetragenes rohes Produktgas mittels wenigstens einem Trockner (10), zu einem wenigstens einen Taupunkt von kleiner -8 °C, insbesondere kleiner -77 °C aufweisenden getrockneten Produktgas getrocknet wird, sowie wenigstens in einem Wärmetauscher (11) gekühlt und gegebenenfalls nach einem weiteren Filtrieren abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Off-Gas Kohlendioxid (33) einstufig über die Membrankontaktoren (25, 26) abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Off-Gas in den Membrankontaktoren (25, 26) mit Hilfe von Vakuumpumpen abgetrennt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teil des Off-Gases (33) in den Membrankontaktoren (25, 26) als Stripping-Gas eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teil der Abwärme aus dem Rückkühlsystem (16, 17) für das Gasgemisch zum Erwärmen des Produktgases über einen Vorwärmetauscher (11) eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gasgemisch vor der Aufkonzentration von den Störstoffen Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃) und Feststoffpartikeln auf eine Konzentration von Schwefelwasserstoff (H₂S) in einem Bereich von 1 ppm bis 3 ppm und NH₃ in einem Bereich von 1 ppm bis 3 ppm gereinigt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Produktgas bis zum Erreichen eines Taupunkts von bevorzugt kleiner -8 °C, besonders bevorzugt kleiner -77 °C getrocknet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Waschflüssigkeit im Verlauf (18) mit dem Wärmetauscher (24) auf eine Temperatur in der Größenordnung von vorzugsweise von 45 °C bis 55 °C, besonders bevorzugt von 50 °C gehalten wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Waschflüssigkeit im Rücklauf (19) mit einem Wärmetauscher (20) auf eine Temperatur in der Größenordnung von vorzugsweise 60 °C bis 85 °C, besonders bevorzugt 75 °C erhöht wird.

10. Vorrichtung zur Trennung und Aufkonzentration von Gasgemischen, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie aus Membrankontaktoren (5, 6, 8, 9, 25, 26), zumindest einem Verdichter (2), zumindest einem Gasfilter (3, 9), einem Rückkühlsystem (16, 17) zur Kühlung des Gasgemisches (1) und des Produktgases (15), einem Trockner (10), einem Rückkühlssystem (36, 37) zur Kühlung des Offgases (33), den Dosiertanks (39, 41, 43), den Dosierpumpen (40, 42, 44) und den zugehörigen Messungen der Leitfähigkeit (55, 57, 59) und der pH-Werte (54, 56, 58), den Regenerationstanks (22), zumindest einer Pumpe (21, 23) für die Waschflüssigkeit, zumindest einer Vakuumpumpe, bevorzugt zwei Vakuumpumpen (28, 29), den Messungen der Leitfähigkeit (45, 48, 50, 52), den Messungen der Konzentrationen (46, 49, 51, 53) in der Waschflüssigkeit, der Messung der Konzentration der Gas Komponente im Offgas (47) und gegebenenfalls einer Mess- und Regeleinheit besteht.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Membrankontaktoren (5, 6) als erste Stufe der Aufkonzentration des Gasgemisches (1), die Membrankontaktoren (8, 9) als zweite Stufe der Aufkonzentration des Gasgemisches (1), der Membrankonzentration (25, 26) als Trennstufe für das Offgas eingesetzt sind.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Mess- und Regeleinheit (60), mit welcher die Messung der Leitfähigkeit (52) und die Messung der Konzentrationen an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin in der Waschflüssigkeit (53) im Vorlauf (18) der Waschflüssigkeit, die Messung der Leitfähigkeit (45) und die Messung der Konzentration an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin in der Waschflüssigkeit (46) im Rücklauf (19) der Waschflüssigkeit, die Messung der Leitfähigkeit (50) und die Messung der Konzentration an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin in der Waschflüssigkeit (51) im Zulauf der Waschflüssigkeit in den Regenerationstank (22), die Messung der Leitfähigkeit (48) und die Messung der Konzentrationen an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin in der Waschflüssigkeit (49) im Kondensat des Offgases (33), sowie die Messung der Gas konzentration (47) im Offgas (33) gesteuert bzw. geregelt ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 10, 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mess- und Regeleinheit mit einer Dosiereinheit aus einem Tank für demineralisiertes Wasser (H_2O) (39), einer Dosierpumpe (40) für demineralisiertes Wasser (H_2O), einer Messung des pH-Wertes (54) und der Messung der Leitfähigkeit (55) des demineralisierten Wassers (H_2O), mit einer Dosiereinheit aus einem Tank für demineralisiertes Wasser (H_2O) und gelöstem Kaliumkarbonat (K_2CO_3) (41), einer Dosierpumpe (42), einer Messung des pH-Wertes (56) und der Messung der Leitfähigkeit (57) des Gemisches aus demineralisiertem Wasser (H_2O) und Kaliumkarbonat (K_2CO_3), mit einer Dosiereinheit aus einem Tank für demineralisiertem Wasser (H_2O) und gelöstem Piperazin (PZ) (43), einer Dosierpumpe (44), einer Messung des pH-Wertes (58) und der Messung der Leitfähigkeit (59) des Gemisches aus demineralisiertem Wasser (H_2O) und Kaliumkarbonat (K_2CO_3) zur Ermittlung von Referenzwerten in den Konzentrationen an Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin und zur Einstellung und Regelung unterschiedlicher Konzentrationen an Wasser (H_2O), Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Piperazin in der Waschflüssigkeit gekoppelt ist.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Rückkühlkreislauf für das Produktgas (15) bestehend aus der Pumpe (17), der Rückkühlung (16), den Wärmetauschern (3, 7) und der Rückerwärmung mittels Wärmetauscher (11) vorhanden ist.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Rückkühlkreislauf für Offgas (33) bestehend aus der Pumpe (36), der Rückkühlung (37) und den Wärmetauschern (27, 28, 31, 34) vorhanden ist.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

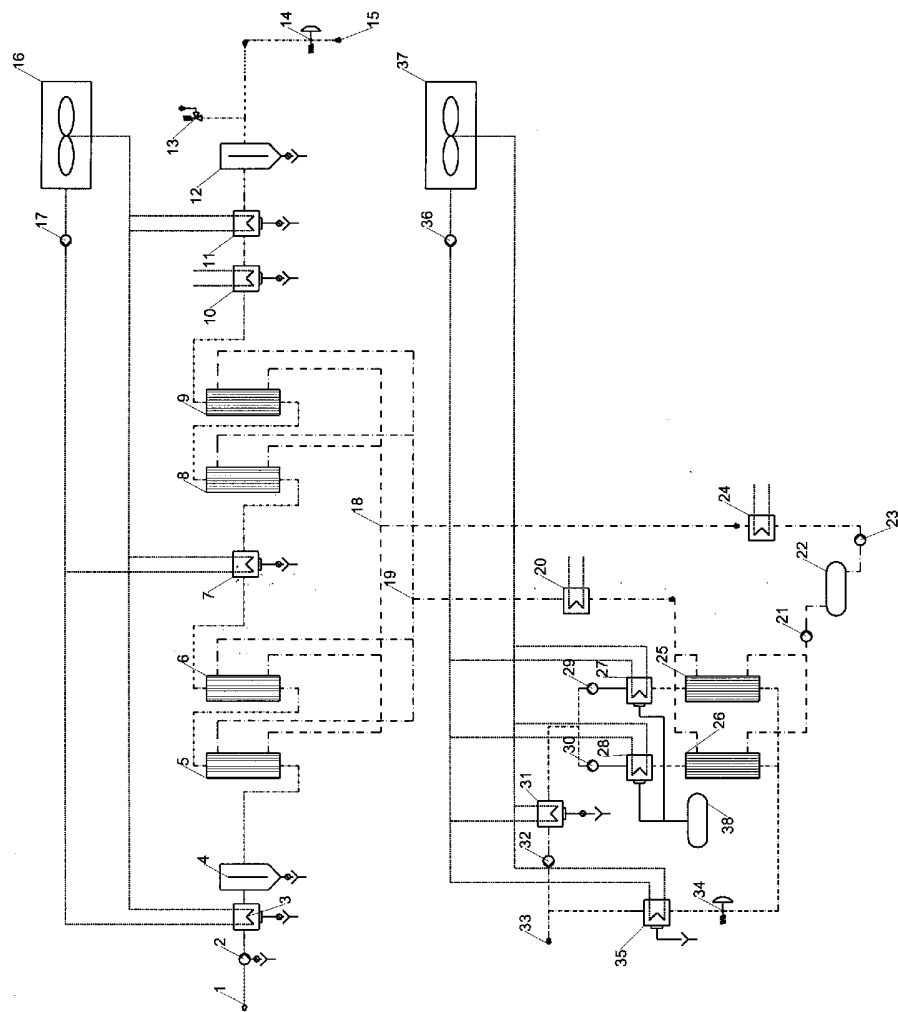


Bild 1

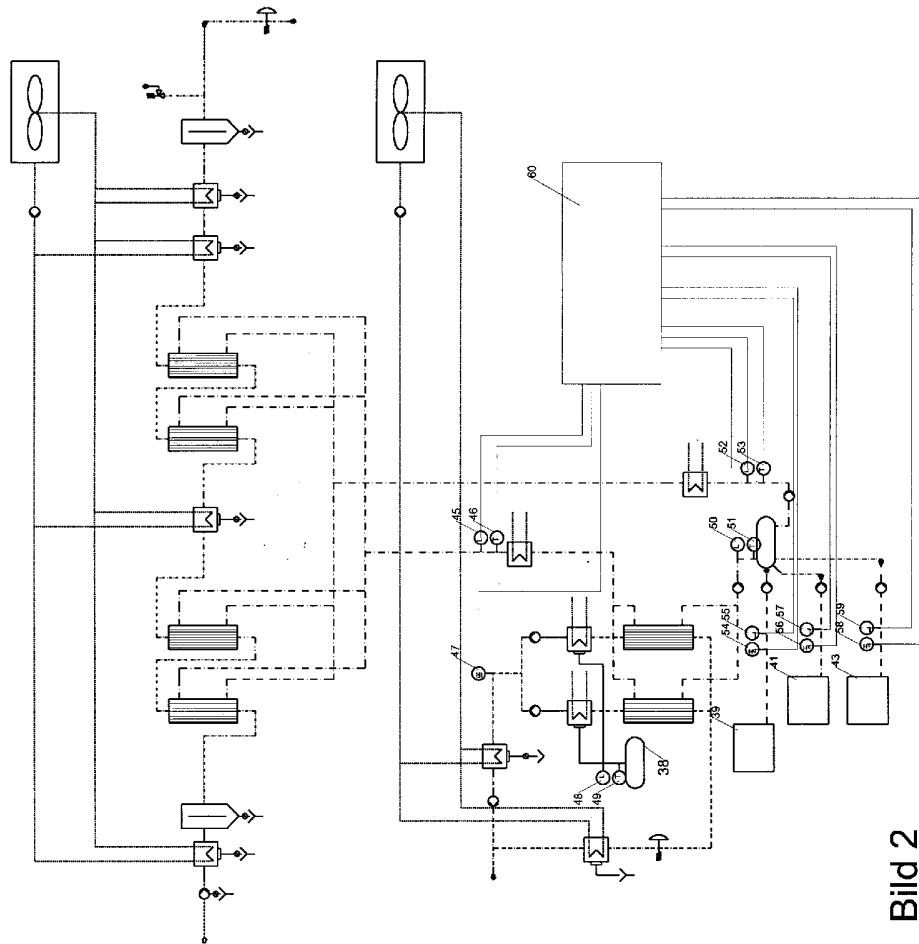


Bild 2

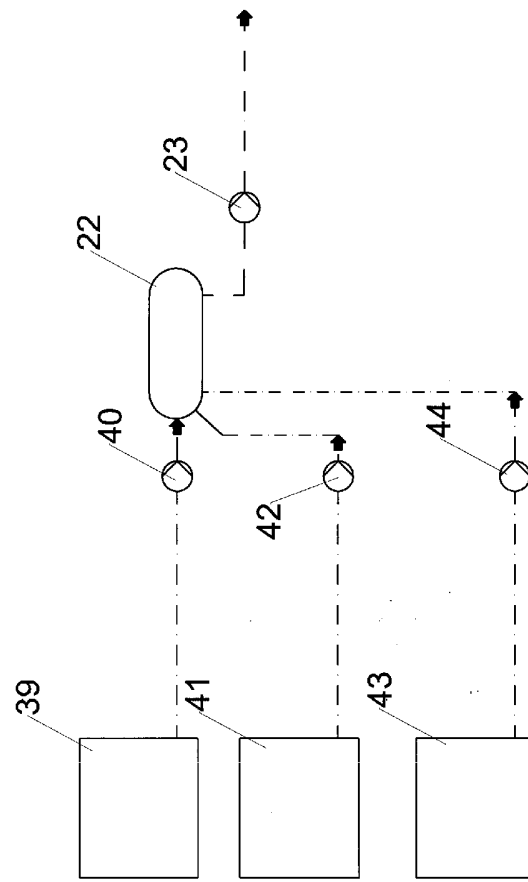


Bild 3