



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 538 A5

4(51) C 10 K 1/08

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 K / 313 747 6	(32)	17.03.88	(44)	02.08.89
(31)	P3709364.9	(32)	21.03.87	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Grünewald, Gerhard; Kriebel, Manfred, DE

(73) Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt am Main; Linde AG, 8023 Höllriegelskreuth, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum Regenerieren von mit Kohlendioxid und Kohlenoxisulfid beladenen Waschlösungsströmen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren zweier Waschlösungsströme, die durch physikalisches Lösen mit Kohlendioxid und gegebenenfalls Kohlenoxisulfid beladen sind und durch Entspannen regeneriert werden. Zwei Waschlösungsströme sind durch physikalisches Lösen mit CO<sub>2</sub> und gegebenenfalls COS beladen, wobei der zweite Waschlösungsstrom pro m<sup>3</sup> mindestens das dreifache an COS gegenüber dem ersten Waschlösungsstrom enthält. Zum Regenerieren wird der erste Waschlösungsstrom in eine erste Entspannungszone hinein mit einer Druckverminderung von mindestens 2 bar entspannt, wobei CO<sub>2</sub> enthaltendes Entspannungsgas freigesetzt wird. Der zweite Waschlösungsstrom wird in eine Stoffaustauschelemente enthaltende zweite Entspannungszone hinein mindestens teilweise entspannt, dabei leitet man das Entspannungsgas aus der ersten Entspannungszone im Gegenstrom zum zweiten Waschlösungsstrom durch die zweite Entspannungszone. Vorzugsweise ist die zweite Entspannungszone über der ersten Entspannungszone angeordnet und der zweite Waschlösungsstrom läuft zunächst durch die zweite und dann durch die erste Entspannungszone.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Regenerieren zweier Waschlösungsströme, die durch physikalisches Lösen mit Kohlendioxid und gegebenenfalls Kohlenoxisulfid (COS) beladen sind und durch Entspannen regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man den ersten Waschlösungsstrom in eine erste Entspannungszone hinein mit einer Druckverminderung von mindestens 2 bar entspannt und dabei CO<sub>2</sub> enthaltendes Entspannungsgas freisetzt, daß man den zweiten Waschlösungsstrom in eine Stoffaustauschelemente enthaltende zweite Entspannungszone hinein mindestens teilweise entspannt, daß man das Entspannungsgas aus der ersten Entspannungszone im Gegenstrom zum zweiten Waschlösungsstrom durch die zweite Entspannungszone leitet, daß der zweite Waschlösungsstrom pro m<sup>3</sup> mindestens das dreifache an COS gegenüber dem ersten Waschlösungsstrom enthält und daß man am Kopf der zweiten Entspannungszone ein CO<sub>2</sub> und COS enthaltendes Gas abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Entspannungszone über der ersten Entspannungszone angeordnet ist und der zweite Waschlösungsstrom aus der zweiten Entspannungszone in und durch die erste Entspannungszone läuft.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Gegenstrom zum ersten und zweiten Waschlösungsstrom Abstreifgas durch die beiden Entspannungszone leitet, das man von außen der ersten Entspannungszone zuführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in den Entspannungszone 1 bis 5 bar beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren zweier Waschlösungsströme, die durch physikalisches Lösen mit Kohlendioxid und gegebenenfalls Kohlenoxisulfid (COS) beladen sind und durch Entspannen regeneriert werden.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Reinigung von Gasen durch physikalisch wirkende Waschlösungen, insbesondere die Entfernung von H<sub>2</sub>S und COS sowie CO<sub>2</sub> aus diesen Gasen, ist seit langem bekannt. Verfahren dieser Art sind im deutschen Patent 1 494 806 und in den US-Patenten 3 531 917 und 3 710 546 beschrieben. Ebenfalls bekannt ist, die beladene Waschlösung durch Entspannen, Erhitzen oder Strippen sowie auch durch eine Kombination dieser Maßnahmen zu regenerieren. Als physikalisch wirkende Waschlösungen kommen z. B. Methanol oder N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) in Frage.

## Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein einfaches Verfahren zum Regenerieren zweier Waschlösungsströme, die durch physikalisches Lösen mit Kohlendioxid und gegebenenfalls Kohlenoxisulfid (COS) beladen sind und durch Entspannen regeneriert werden, zur Verfügung gestellt.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unterschiedlich beladene Waschlösungsströme trotz des schwierig zu entfernenden Kohlenoxisulfids auf einfache Weise zu regenerieren. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß man den ersten Waschlösungsstrom in eine erste Entspannungszone hinein mit einer Druckverminderung von mindestens 2 bar entspannt und dabei CO<sub>2</sub> enthaltendes Entspannungsgas freisetzt, daß man den zweiten Waschlösungsstrom in eine Stoffaustauschelemente enthaltende zweite Entspannungszone hinein mindestens teilweise entspannt, daß man das Entspannungsgas aus der ersten Entspannungszone im Gegenstrom zum zweiten Waschlösungsstrom durch die zweite Entspannungszone leitet, daß der zweite Waschlösungsstrom pro cm<sup>3</sup> mindestens das dreifache an COS gegenüber dem ersten Waschlösungsstrom enthält und daß man am Kopf der zweiten Entspannungszone ein CO<sub>2</sub> und COS enthaltendes Gas abzieht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wirkt das in der ersten Entspannungszone freigesetzte, CO<sub>2</sub> enthaltende Entspannungsgas in der zweiten Entspannungszone als Stripppgas, welches dort aus dem zweiten Waschlösungsstrom nahezu das gesamte COS ausstrippt. Der zweite Waschlösungsstrom wird dadurch so weitgehend von COS befreit, daß eine Nachbehandlung zumeist entfallen kann.

Sollte die Entspannung des ersten Waschlösungsstroms noch keine ausreichende Freisetzung von CO<sub>2</sub> herbeiführen, so kann man die weitere Entfernung des CO<sub>2</sub> durch von außen der ersten Entspannungszone zugeführtes Abstreifgas noch verbessern. Es ist dann vorteilhaft, dieses Abstreifgas zusammen mit dem Entspannungsgas auch durch die zweite Entspannungszone zu leiten, da sowohl das Abstreifgas als auch das ausgestrippte CO<sub>2</sub> als Stripppmedium gegenüber COS wirken.

Die beiden unterschiedlich beladenen Waschlösungsströme können aus zwei verschiedenen Waschkolonnen kommen, in welchen

unterschiedliche Gase von CO<sub>2</sub> und COS sowie evtl. auch von H<sub>2</sub>S ganz oder weitgehend befreit werden. Es ist aber auch denkbar, daß die beiden beladenen Waschlösungsströme aus verschiedenen Behandlungsstufen ein und desselben Gases stammen. Ausgestaltungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Einem ersten Waschturm (1) wird durch die Leitung (2) ein erstes Rohgas zugeführt, das CO<sub>2</sub> und gegebenenfalls geringe Mengen COS enthält. Ein zweites Rohgas, das außer CO<sub>2</sub> größere Mengen COS enthält als das erste Rohgas, wird durch die Leitung (3) einem zweiten Waschturm (4) aufgegeben. Eine physikalisch wirkende Waschlösung führt man dem ersten Waschturm durch die Leitung (6) und dem zweiten Waschturm durch die Leitung (7) zu. Die behandelten Gase strömen in den Leitungen (8) und (9) ab. Bei den Rohgasen der Leitungen (2) und (3) kann es sich z. B. um Synthesegase mit den Hauptkomponenten H<sub>2</sub> und CO handeln, wobei das erste Rohgas gegenüber dem zweiten Rohgas der Leitung (3) viel CO<sub>2</sub> und wenig COS enthält. Der COS-Gehalt des ersten Rohgases liegt zumeist im Bereich von 0 bis 50 ppm und der COS-Gehalt des zweiten Rohgases liegt im Bereich von 20 bis 2 000 ppm. Der Druck in den beiden Waschtürmen beträgt üblicherweise etwa 6 bis 100 bar und zumeist 10 bis 80 bar, in den beiden Waschtürmen herrschen Temperaturen im Bereich von +60°C bis -80°C, wobei man die Temperaturen entsprechend der jeweils verwendeten Waschlösung auswählt.

Der erste Waschlösungsstrom aus dem ersten Waschturm (1) gelangt in der Leitung (10) zur ersten Entspannungszone (11) einer Regenerationskolonne (20). Die Regenerationskolonne (20) weist im oberen Bereich eine zweite Entspannungszone (12) auf, in welcher sich Stoffaustauschelemente (13), z. B. an sich bekannte gas- und flüssigkeitsdurchlässige Böden oder Füllkörper, befinden. Dieser zweiten Entspannungszone wird in der Leitung (14) der zweite Waschlösungsstrom aus dem zweiten Waschturm (4) aufgegeben und in die zweite Entspannungszone (12) hinein entspannt.

Beim Entspannen des aus der Leitung (10) kommenden Waschlösungsstroms entsteht ein Entspannungsgas, das viel CO<sub>2</sub> enthält. Dieses Entspannungsgas strömt durch die zweite Entspannungszone (12) aufwärts im Gegenstrom zu der aus der Leitung (14) herangeführten zweiten Waschlösung, und strippt dabei deren COS ganz oder weitgehend aus. Ein COS und CO<sub>2</sub> enthaltendes Abgas wird am Kopf der Regenerationskolonne (20) durch die Leitung (16) abgezogen.

Um die Regeneration der beiden Waschlösungen insbesondere bezüglich CO<sub>2</sub> noch zu verbessern, kann man am unteren Ende der Kolonne (20) durch die Leitung (17) Abstreifgas, z. B. Stickstoff, einleiten. Dieses Abstreifgas strömt im Gegenstrom zu den Waschlösungen in der Kolonne (20) nach oben, wobei es in der ersten Entspannungszone (11) CO<sub>2</sub> ausstrippt und in der zweiten Entspannungszone (12) zusätzliches COS und ggf. auch CO<sub>2</sub> aus der Waschlösung entfernt. Das Abstreifgas wird dann mit dem Gasgemisch der Leitung (16) abgeführt. Wenn man auf das Abstreifgas der Leitung (17) verzichtet, werden die Stoffaustauschelemente (13a) in der ersten Entspannungszone (11) überflüssig.

Die Wirkung der Stoffaustauschelemente (13) in der zweiten Entspannungszone (12) soll mindestens einem theoretischen Boden entsprechen. Die Temperatur in der Regenerationskolonne (20) liegt zumeist im Bereich von +50°C bis -75°C, abhängig von den Temperaturen der zugeführten Waschlösungsströme. Der Druck in der Regenerationskolonne (20) beträgt üblicherweise 1 bis 5 bar und ist um mindestens 2 bar niedriger als in den Waschtürmen, deshalb muß die regenerierte Waschlösung aus der Leitung (19) durch nicht dargestellte Pumpen über die Leitungen (6) und (7) in die Waschtürme (1) und (4) gefördert werden.

#### Ausführungsbeispiel

In einer der Zeichnung entsprechenden Verfahrensführung werden den Leitungen (2) und (3) bereits entschwefelte Gase mit den Hauptkomponenten H<sub>2</sub> und CO zugeführt. Ihre Menge sowie der jeweilige Gehalt an CO<sub>2</sub> und COS ist folgender:

	Leitung (2)	Leitung (3)
Menge (kmol/h)	6 700	4 465
CO <sub>2</sub> (Mol.-%)	41	15
COS (ppm)	5	100

In den Waschtürmen (1) und (4) werden die Gase mit NMP bei einer Temperatur von etwa 10 bis 20°C behandelt, wobei aus dem ersten Waschturm (1) pro Stunde 740 m<sup>3</sup>/h Waschlösung und aus dem zweiten Waschturm (4) 450 m<sup>3</sup>/h Waschlösung zur Regenerationskolonne (20) geführt werden. Die Reingase in den Leitungen (8) und (9) enthalten jeweils noch 3 Vol.-% CO<sub>2</sub> und etwa 1 ppm COS.

Die Waschlösungsströme der Leitungen (10) und (14) weisen folgende Beladungen und Temperaturen auf:

Nm <sup>3</sup>	Leitung (10)	Leitung (14)
CO <sub>2</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	3,88	1,56
COS (Mol/m <sup>3</sup> )	0,053	1,0
Temperatur (°C)	20	9

In der Regenerationskolonne (20), in der ein Druck von etwa 1 bar herrscht, arbeitet man ohne Abstreifgas, so daß die Leitung (17) und die Stoffaustauschelemente (13a) entfallen. Von der ersten Entspannungszone (11) strömen pro Stunde etwa 2 627 kmol Entspannungsgas, das fast nur aus CO<sub>2</sub> besteht, in die zweite Entspannungszone (12). In der Leitung (16) werden pro Stunde etwa 3 180 kmol Abgas abgezogen, das ebenfalls im wesentlichen aus CO<sub>2</sub> besteht und etwa 148 ppm COS enthält.

