

280000652

*Dr. Kuppe & Hoyer  
Graf 28/1925*

*Erw. Dr. H. Schneider 27.12.44  
" " Brunsdorf  
" " Jauer & L.*

Verfahren zur Entfernung von Fremdgasbestandteilen aus Gas-

*Dr. Metzger, Zentralschiffbau  
in Zwickau am 27.12.44  
persönlich übergeben*

gemischen unter Druck.

*3. Kennlinie in Rückgabe  
an Patentbüro*

*1/4*

Die zur technischen Synthese von Ammoniak, Methanol, Benzin usw. benötigten Gase enthalten Bestandteile, die sich im Verlauf der Synthese in den im Kreislauf verwendeten Gasen als sog. Inert- oder Fremdgase anreichern und dadurch den Partialdruck der Reaktionsteilnehmer und demzufolge die Ausbeute an synthetischem Produkt herabsetzen. Die einfachste Arbeitsweise, den Fremdgasgehalt in erträglichen Grenzen zu halten, besteht in der Entfernung einer bestimmten Menge an Kreislaufgas. Dabei gehen natürlich für die Synthese wertvolle Gasbestandteile verloren. Zur Vermeidung dieses Nachteils ist es z.B. bei der Ammoniaksynthese üblich, die inertesten Bestandteile, wie Methan und Argon, aufgrund ihrer spezifischen Löslichkeit in Mittelöl oder flüssigem Ammoniak aus den Kreislaufgasen herauszuwaschen. Das unter dem Betriebsdruck beladene Waschmittel wird durch Entspannen auf Atmosphärendruck wiederbelebt. Das dabei freiwerdende Gas enthält neben den oben angeführten inertesten Bestandteilen auch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, das für die Synthese verlorengeht. Das vorliegende Verfahren hat sich zur Aufgabe gestellt, diese Verluste an wertvollen Bestandteilen durch eine quantitativere Abtrennung der Fremdgasbestandteile zu verringern bzw. ganz zu beseitigen.

Es wurde nun gefunden, dass keine Verluste an wertvollen Synthesegasbestandteilen bei der Entfernung von Fremdgasbestandteilen aus Gasgemischen unter Druck, insbesondere aus Kreislaufgasen von Hochdrucksynthesen, durch Waschen des Gasgemisches mit einem Waschmittel, in dem die zu entfernenden Gasbestandteile ein spezifisch hohes Lösungsvermögen besitzen, auftreten, wenn das mit den Gasen beladene Waschmittel im Gegenstrom mit dem Gasgemisch behandelt wird, das bei der Wiederbelebung des Waschmit-

tels frei wird, und wenn das bei dieser Behandlung entstandene Gasgemisch dem Synthesegasgemisch an geeigneter Stelle wieder zugeführt wird. Das Waschmittel belädt sich mit den Synthesegasbestandteilen entsprechend deren Löslichkeit und deren Partialdruck. Bei der Behandlung dieses beladenen Waschmittels mit dem bei der Wiederbelebung des Waschmittels nach der Behandlung freigemachten Gasgemisch findet ein Austausch in dem Sinne statt, dass die schwerlöslichen, wertvollen Synthesegasbestandteile ausgetrieben und wieder der Synthese zugeführt werden können. Dagegen erfahren die leichtlöslichen Gasbestandteile in dem rückgeführten Gas eine Anreicherung, die bis zu 100% betragen kann. Die beste Wirkung wird erzielt, wenn der beladenen Waschflüssigkeit soviel an leichtlöslichem Gasbestandteil entgegengeführt wird, als das Waschmittel beim Betriebsdruck von dem 100%igen Gas gerade aufzunehmen vermag.

Eine Ausführungsform des Verfahrens sei an Hand der beiliegenden Zeichnung beschrieben. Das unter Druck befindliche, zu reinigende Gas, kurz Rohgas genannt, tritt durch die Rohrleitung 2 in einen Wascher A ein, der in bekannter Weise mit Füllkörpern oder Böden versehen ist und durch die Rohrleitung 1 mit dem Waschmittel beschickt wird. Das beladene Waschmittel wird in dem Turm B mit einem Gas behandelt, dessen Herkunft weiter unten beschrieben wird, und danach durch das Entspannungsventil E in das Gefäß C entspannt. Mit Hilfe der Fördereinrichtung D wird das Waschmittel wieder durch die Rohrleitung 1 auf den Waschturm A gebracht. Das gewaschene Gas, Reingas genannt, verlässt den Waschturm A durch die Leitung 3 und wird wieder der Synthese zugeführt. Das bei der Entspannung der behandelten Flüssigkeit in Freiheit gesetzte Gas, kurz Restgas genannt, wird in zwei Teile geteilt. Der eine wird durch Rohrleitung 4 abgeleitet und enthält die Menge Fremdgas, die im Rohgas eingebracht wurde. Der andere Teil wird in einem Kompressor F wieder auf Betriebsdruck gebracht und im Turm B der

Waschflüssigkeit entgegengeführt, die aus Turm A in den Turm B läuft. Die bei dieser Behandlung nach oben ausgetriebenen Gase, Zwischengase genannt, bestehen hauptsächlich aus schwerlöslichen Gasbestandteilen und treten entweder in den Turm A unten ein, wo sie sich mit dem Rohgas mischen, oder verlassen den Austausch-turm B durch die Rohrleitung 5, um an geeigneter Stelle in den Kreislauf der Synthesegase gegeben zu werden.

Das Zumischen zum Rohgas erfordert wegen der Herabsetzung des Partialdruckes der leichtlöslichen Gasbestandteile infolge Verdünnung durch das ausgetriebene schwerlösliche Gas einen Mehrbedarf an Waschmittel. Dieser wird vermieden, wenn das Zwischengas durch Rohrleitung 5 abgezogen wird. Ein Gehalt dieses Gases an leichtlöslichen oder Fremdgas-Bestandteilen kann in Kauf genommen werden, wenn das Gas an einer Stelle dem Synthesekreislauf zugegeben wird, die mindestens denselben Fremdgasgehalt besitzt. Beispielsweise wird bei einer Ammoniaksynthese mit mehreren Kreisläufen das Zwischengas in den Kreislauf mit dem entsprechenden Methan- und Argon-Gehalt eingeführt.

Das Freimachen der Restgase aus dem behandelten Waschmittel kann in bekannter Weise, z.B. durch Erhitzen, erfolgen. Man kann auch den Druck des Waschmittels herabsetzen, wodurch die gelösten Gase in Freiheit gesetzt werden. Zu ihrer weiteren erfindungsgemäßen Verwendung müssen sie dann wieder auf Betriebsdruck gebracht werden. Eine noch weitergehende Beseitigung der nach der Herabsetzung des Druckes noch in der Flüssigkeit verbliebenen Gase kann durch Erhitzen, Evakuieren, Ausblasen mit fremden Gasen oder reinen Synthesegasen erfolgen. Diese, besondere ~~XXXXXXXXXX~~ Apparaturen erfordernden Maßnahmen können um so eher unterbleiben, je höher der Druck ist, bei dem gearbeitet wird, da die z.B. bei Atmosphärendruck in der Lösung verbliebenen Gasmengen selbst bei vollständigem Freiwerden bei Aufgabe auf den Waschturm das gewa-

schene Gas höchstens im Verhältnis der Drucke, z.B. 1 : 300, verunreinigen.

Wenn das Freimachen der Restgase aus dem Waschmittel durch Druckentspannung in zwei Stufen erfolgt, ergeben sich besondere wirtschaftliche Vorteile. Der Druck der ersten Stufe wird dabei so gewählt, dass die freiwerdende Gasmenge nach Wiederverdichtung von dieser Stufe auf Betriebsdruck ausreichend ist zur Behandlung des beladenen Waschmittels. Beträgt z.B. der Betriebsdruck 300 Atm. und wird das ablaufende Waschmittel auf 60 Atm. entspannt, so ist zur Wiederverdichtung des zur Behandlung nötigen Gases von 60 bis 300 Atm. nur etwa ein Drittel der Energie erforderlich, die bei einer Entspannung auf 1 Atm. und Wiederverdichtung auf 300 Atm. notwendig gewesen wäre. Das unter einem Druck von 60 Atm. stehende Waschmittel wird durch weiteres Entspannen auf 1 Atm. wiederbelebt und das freiwerdende Gas anderweit verwendet. Die Wiederbelebung könnte z.B. auch durch Erhitzen bei 60 Atm. erfolgen.

Bei den bisher üblichen Waschverfahren unter Druck fällt bei der Wiederbelebung des Waschmittels ein Gas mit verhältnismäßig hohem Gehalt an wertvollen Synthesegasbestandteilen an. Bei dem vorliegenden Verfahren werden nicht nur diese Bestandteile wieder für die Synthese zurückgewonnen, sondern es fallen auch die Fremdgasbestandteile in unverdünnter Form an, sodass eine wirtschaftlichere Verarbeitung der Restgase, z.B. in Form von Treibgasen, ermöglicht wird.

Der technische Fortschritt des beschriebenen Verfahrens gegenüber anderen Reinigungsverfahren, z.B. dem der Gaszerlegung durch Tiefkühlung, liegt hauptsächlich in der Einfachheit der Apparatur, deren Betriebsweise eine weitgehende Automatisierung zulässt und damit wenig, nicht besonders zu schulendes Bedienungspersonal erfordert. Stillstände der Apparatur beim Auftauen fallen weg. Nicht-eisenmetalle sind nicht nötig, Reparaturen seltener und dann leichter ausführbar.

Ausser für Gase aus dem Kreislauf von Synthesen ist das be-

beschriebene Verfahren sinngemäß auf solche Gasgemische anwendbar, die zur Herstellung von Synthesegas dienen und größere Mengen Fremdgas enthalten.

Bisher war z.B. die Gewinnung von Wasserstoff aus Kokereigas für die Ammoniaksynthese oder andere Hydrierungssynthesen üblich durch Abtrennung der Kohlenwasserstoffe mittels Tiefkühlung. Ein gewöhnliches Waschverfahren zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen würde erhebliche Verluste an Wasserstoff mit sich bringen. Nach dem beschriebenen Waschverfahren werden jedoch die Wasserstoffverluste stark vermindert oder ganz vermieden.

Es ist schon vorgeschlagen worden, Kohlenwasserstoffe mit nahe aneinander liegenden Siedepunkten dadurch zu trennen, daß man sie mit einem selektiv wirkenden Lösungsmittel wäscht und eine bestimmte Menge der leichter-löslichen Komponente nach ihrer Befreiung aus dem ablaufenden Lösungsmittel dem beladenen Lösungsmittel entgegenführt. Am oberen Ende der Kolonne wird der schwerer-lösliche Gasbestandteil in reiner Form gewonnen, wenn die wiederbelebte Waschflüssigkeit eine Vorbeladung mit dem schwererlöslichen Bestandteil erfährt. Der leichtlösliche Bestandteil wird aus dem unten aus der Kolonne ablaufenden Lösungsmittel durch Erhitzen freigemacht. Die Übertragung dieses Verfahrens auf die Entfernung leichtlöslicher Fremdbestandteile aus Synthesegasen würde zu Abmessungen der Waschtürme und zu Waschmittelmengen führen, die für die Technik nicht tragbar sind. Bei dem beschriebenen Verfahren, das bei Drucken zwischen 30 und 300 at arbeitet, bewegen sich die Abmessungen der Apparate und die Waschmittelmengen in üblichen Grenzen. Außerdem unterscheidet sich das vorliegende Verfahren von dem vorstehend beschriebenen dadurch, daß die besondere Vorbehandlung des auf den Waschturm gegebenen Waschmittels überflüssig ist.

Beispiel.

Stündlich werden 1000 m<sup>3</sup> eines Gases aus dem Endkreislauf einer Ammoniaksynthese von der Zusammensetzung: 30% CH<sub>4</sub>, 15% Ar, 41% H<sub>2</sub> = 14% N<sub>2</sub> in mittlerer Höhe in einen Waschturm eingebracht, der stündlich mit 24,2 m<sup>3</sup> Mittelöl beschickt wird. Am unteren Ende wird das Waschmittel in einen Behälter entspannt. Von den dabei in der Stunde freiwerdenden 1224 m<sup>3</sup> Gas von der Zusammensetzung 66% CH<sub>4</sub>, 34% Ar, werden 774 m<sup>3</sup> wieder auf Betriebsdruck gebracht und unten in den Turm hineingegeben, um in der unteren Hälfte des Turmes dem Mittelöl entgegengeführt zu werden. Die restlichen 450 m<sup>3</sup> werden einer anderen Verwendung zugeführt. Das oben den Turm verlassende Gas ist praktisch methan- und argonfreies Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch und wird in die Synthese zurückgegeben.

Patentansprüche:

- I.) Verfahren zur Entfernung von Fremdgasbestandteilen aus Gasgemischen unter Druck, insbesondere aus Kreislaufgasen von Hochdrucksynthesen, durch Waschen des Gasgemisches mit einem Waschmittel, in dem die zu entfernenden Gasbestandteile ein spezifisch hohes Lösungsvermögen besitzen, dad.gek., daß das mit den Gasen beladene Waschmittel im Gegenstrom mit dem Gasgemisch behandelt wird, das bei der Wiederbelebung des Waschmittels frei wird, und daß das bei dieser Behandlung des Waschmittels entstandene Gasgemisch dem Synthesegasgemisch an geeigneter Stelle wieder zugeführt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dad.gek., daß die Wiederbelebung des Waschmittels durch Entspannen und/oder Erwärmen erfolgt, wobei das freiwerdende Gasgemisch gegebenenfalls auf den Druck der Behandlungsstufe verdichtet wird.

ol  
Zeichnung.

