



AUSLEGESCHRIFT 1 132 283

P 25999 IVc/26 d

ANMELDETAG: 9. NOVEMBER 1960

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 28. JUNI 1962

1

Es ist bekannt, aus kohlendioxidgehaltenen Gasen den Schwefelwasserstoff durch neutralisierende sogenannte Selektivwäschen zu entfernen. Auf Grund der Tatsache, daß Schwefelwasserstoff beim Absorptionsprozeß im Gegensatz zu dem Kohlendioxyd nicht erst hydratisiert werden muß, ist diese selektive, d. h. bevorzugte Auswaschung des Schwefelwasserstoffs möglich.

Um die selektiven Eigenschaften der alkalihaltigen Waschlösungen zu erhöhen, wurde eine Reihe von Zusätzen zugefügt, von denen sich am besten die N-dialkylierten Aminosäuren bewährt haben. Die Zusätze erfolgten bisher nur in der Form, daß maximal ein molares Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von 1:1 erreicht wurde, wie es im neutralen, abgesättigten Salz der Fall ist.

Trotz der Anwendung der die Selektivität erhöhenden Zusätze ist in allen Fällen, insbesondere bei höheren Kohlendioxydgehalten im Gas, beispielsweise 30 Volumprozent, und beim Arbeiten unter Druck die Menge an mitausgewaschenem Kohlendioxyd so groß, daß einmal die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage gestellt ist und zum anderen die Desorptionsschwaden zur Weiterverarbeitung, z. B. in nachgeschalteten Claus-Anlagen, nicht mehr geeignet sind. Außerdem kann im Laufe des Waschprozesses aus den Lösungen festes Alkalihydrogenkarbonat ausfallen, wodurch Verstopfungen in den Waschanlagen eintreten.

Die erwähnten Mängel werden durch die Erfindung beseitigt. Dies wird dadurch erreicht, daß an Stelle der bisher üblichen Waschlösungszusammensetzungen andere molare Aminosäure-N-Alkali-Verhältnisse angewendet werden. Es wurde gefunden, daß bei einem molaren Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von größer als 1 eine größere Selektivität erreicht wird. In Fig. 1 sind diese Verhältnisse näher erläutert. Auf der Ordinate ist der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd in Volumprozent und auf der Abszisse das Verhältnis der absorbierten Volumina H_2S/CO_2 in der beladenen Waschlauge aufgetragen. Die Kurve *A* gibt die Selektivität einer normal zusammengesetzten bekannten Waschlauge, die ein molares Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von 1:1 und einen K_2O -Gehalt von rund 200 g/l aufweist, wieder. Die Kurve *B* gibt die Selektivität einer Waschlauge wieder, deren molares Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis 1,5:1 beträgt, und die Kurve *C* eine solche, die ein molares Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von 2:1 aufweist. Die Waschlösungen *B* und *C* wurden aus der normalen Waschlauge *A* durch Verarmen an Alkali, beispielsweise durch Einleiten von CO_2 und Abscheiden des

Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasgemischen

Anmelder:

Pintsch Bamag Aktiengesellschaft,
Berlin NW 87, Reuchlinstr. 10-17

Dipl.-Chem. Hubert Kraus, Gießen/Lahn,
und Dipl.-Chem. Friedrich Fischer,
Lang-Göns (Kr. Gießen),
sind als Erfinder genannt worden

2

auskristallisierten Bikarbonats, hergestellt. Dadurch blieb der Stickstoffgehalt der Waschlauge erhalten. Die Aminosäure lag in diesem Fall als N-dimethyliertes Glykokoll vor.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Desorption solchermaßen zusammengesetzter Waschlösungen unter erheblich geringerem Dampfaufwand durchgeführt werden kann. Diese Verhältnisse gehen aus Fig. 2 hervor. Auf der Ordinate wurden die aus der Lauge desorbierten Volumina Schwefelwasserstoff und auf der Abszisse die zur Desorption der Lauge aufgewendeten Dampfmengen aufgetragen. Der Kurvenzug *A* gibt den Dampfaufwand zur Desorption einer normalen Waschlösung mit einem molaren Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von 1:1, der Kurvenzug *B* den einer Waschlösung mit dem molaren Aminosäure-N-Alkali-Verhältnis von 1,5:1 und *C* den einer Waschlösung mit einem molaren Amino-N-Alkali-Verhältnis von 2:1 wieder. Es ist ersichtlich, daß die Dampfeinsparung pro $Nm^3 H_2S$ ganz beträchtlich von der Waschlösungszusammensetzung abhängt.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß normal zusammengesetzte Waschlösungen, die einen K_2O -Gehalt von etwa 200 g im Liter enthalten, bereits bei einer Gesamtbelastung von 20 Volumina CO_2 pro Liter Volumen Lauge feste Kristallausscheidungen von Kaliumhydrogenkarbonat aufweisen, insbesondere deshalb, weil zur Selektivauswaschung möglichst tiefe Waschttemperaturen erforderlich sind, etwa $20^\circ C$, um eine größere CO_2 -Aufnahme zu vermeiden. Andererseits hängt die Beladbarkeit der Waschlauge von ihrem Gehalt an Alkali ab, so daß als günstigste

Alkalikonzentration diejenige gilt, bei der gerade die Löslichkeit des gebildeten Kaliumhydrogenkarbonats nicht überschritten wird. Das ist beispielsweise bei der unter C beschriebenen Waschlauge der Fall. Durch Verringerung des K_2O -Gehaltes bei gleichbleibendem Aminosäuregehalt verringert sich die Gefahr einer Kristallausscheidung, so daß die Lösungen höher mit H_2S beladen werden können, so daß die zur H_2S -Auswaschung erforderliche Laugemenge verringert werden kann. Beim Arbeiten unter einem Druck von beispielsweise 15 atm und Gehalten von 30 Volumprozent Kohlendioxyd und 1,3 Volumprozent Schwefelwasserstoff im Gas kann bei einer normal zusammengesetzten Waschlösung eine maximale Beladung von 19 Volumina CO_2 und 9 Volumina H_2S pro Volumen Lauge erreicht werden. Höhere H_2S -Mengen als im angeführten Beispiel in der Lauge unterzubringen, ist nicht möglich, weil dann neben dem H_2S das miteingewaschene CO_2 Anlaß zu Bikarbonatausscheidungen geben würde. Bei einer Waschlösung, die bei gleichem Aminosäuregehalt nur etwa die Hälfte an Alkali enthält, werden unter gleichen Bedingungen 13 bis 14 Volumina H_2S bei einer gleichzeitigen Aufnahme von rund 20 Volumina CO_2 pro Volumen Lauge absorbiert, ohne daß Bikarbonatausscheidungen auftreten.

Die Erfindung weist gegenüber den bekannten Verfahren folgende Vorteile auf:

1. Durch die Verringerung des Alkaligehaltes bei gleichbleibendem Aminosäuregehalt wird die selektive Absorption des Schwefelwasserstoffes aus kohlendioxydhaltigen Gasen erhöht (Fig. 1).
2. Der zur Desorption erforderliche Dampfaufwand ist bei den gemäß vorliegender Erfindung veränderten Waschlösungen wesentlich geringer (Fig. 2).

3. Durch die Herabsetzung des Alkaligehaltes bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt wird die Gefahr einer Auskristallisation von Alkalihydrogenkarbonat, insbesondere beim Arbeiten unter Druck und der bei der Selektivwäsche erforderlichen tiefen Waschttemperatur von etwa $20^\circ C$ vermieden und eine höhere Anreicherung an Schwefelwasserstoff in der Lauge erreicht, die die Einsparung von Waschlaugen mit sich bringt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur selektiven Auswaschung von Schwefelwasserstoff drucklos oder unter Druck aus kohlendioxydhaltigen Gasgemischen mittels Waschlösungen, die Alkalisalze von Aminosäuren, beispielsweise das Kalisalz von N-dimethyliertem Glykokoll, enthalten, und Desorption der beladenen Waschlösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur selektiven Schwefelwasserstoffabsorption zu benutzende aminosäurehaltige Waschlösung ein molares Verhältnis von Aminosäure-Stickstoff zu Alkali aufweist, das größer als 1 ist und vorzugsweise zwischen 1,5 und 2 liegt, wobei die Konzentration beispielsweise an K_2O zwischen 80 und 170 g, vorzugsweise zwischen 100 und 150 g/l beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkaligehalt, der durch die übliche Verseifung von Aminonitrilen erhaltenen Waschlaugen durch Behandeln mit Kohlendioxyd und Abscheiden des auskristallisierten Alkalihydrogenkarbonats oder durch Behandeln der Lösungen mittels Kationenaustauschern auf den erforderlichen Alkaligehalt unter Beibehaltung des Aminosäuregehaltes erniedrigt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

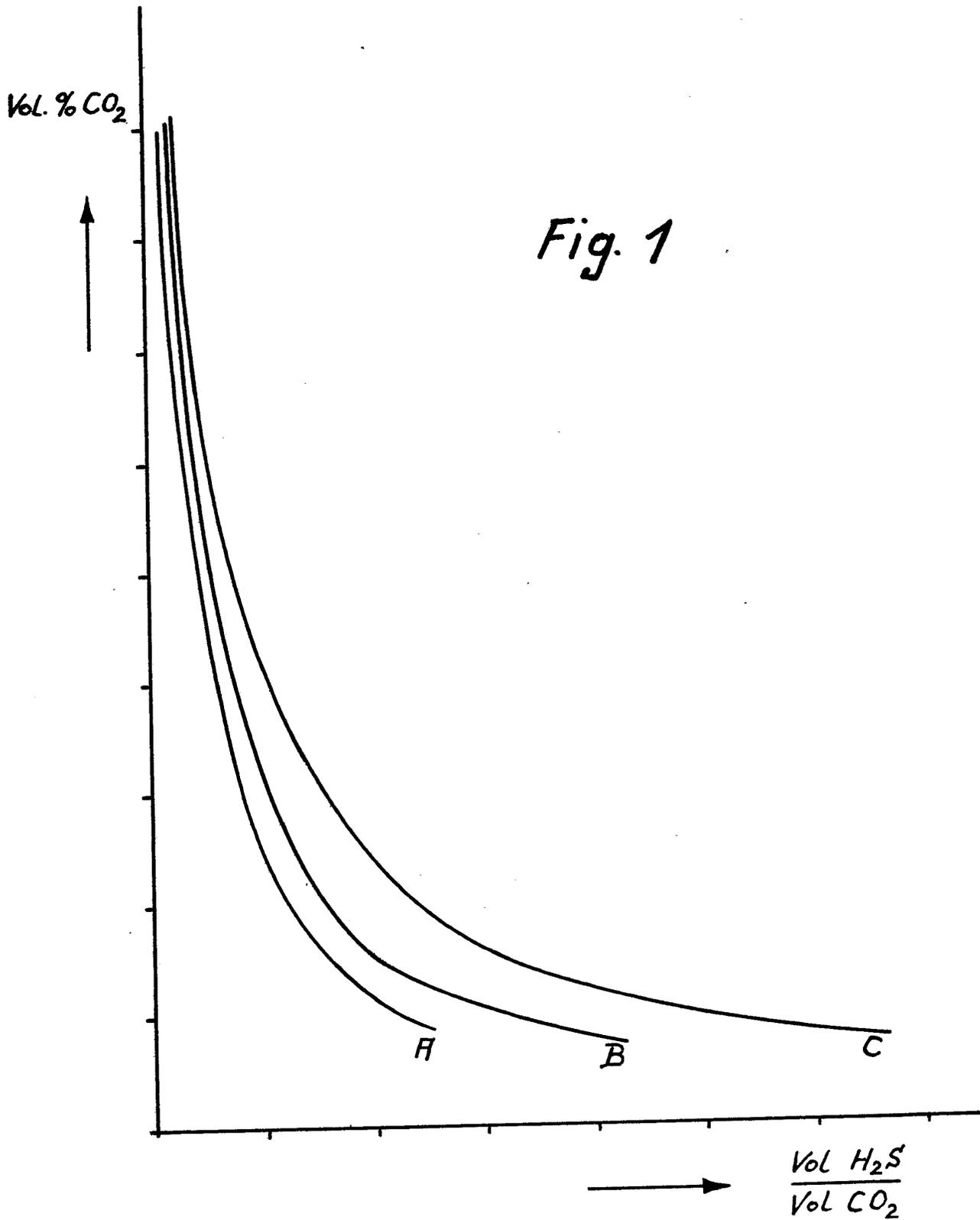


Fig. 2

