

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89202108.0**

51 Int. Cl.⁵: **F25J 3/08 , C07C 9/04 , C10L 3/00**

22 Anmeldetag: **17.08.89**

30 Priorität: **02.09.88 DE 3829878**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.90 Patentblatt 90/14

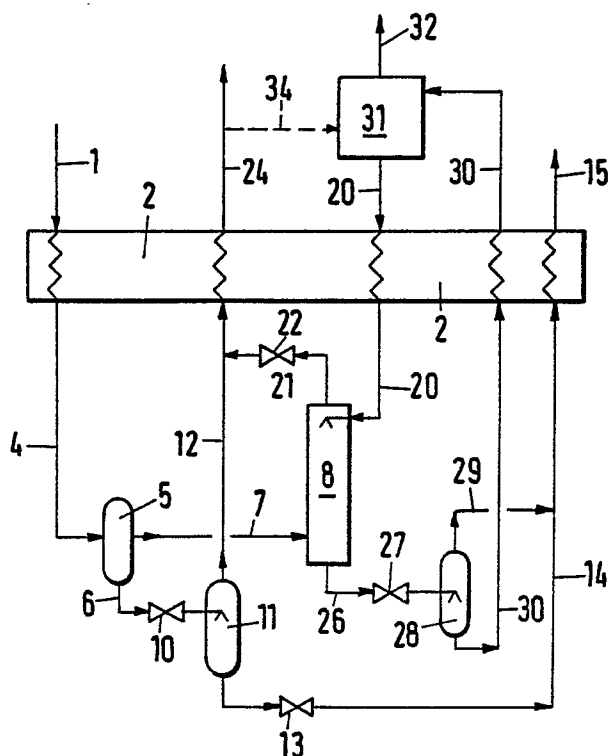
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72 Erfinder: **Wilhelm, Joachim, Dr.**
Rosenstrasse 47
D-6636 Schwalbach(DE)
 Erfinder: **Jauernik, Ulf**
Wertheimer Strasse 17
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
 Erfinder: **Kriebel, Manfred, Dr.**
Tiroler Strasse 63
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

54 **Verfahren zum Behandeln eines Kohlenwasserstoffe und H₂S enthaltenden Erdgases.**

57 Aus Erdgas, das neben Methanol auch Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 C-Atomen pro Molekül und H₂S enthält, werden das H₂S und die Kohlenwasserstoffe teilweise entfernt. Das Erdgas mit einem Druck von mindestens 5 bar wird in einer Wärmeaustauschzone indirekt auf Temperaturen von -30 bis -100 °C gekühlt. Aus dem gekühlten Erdgas trennt man Kondensat ab, entspannt das Kondensat und leitet es als Kühlmittel durch die Wärmeaustauschzone (2). Waschflüssigkeit wird in der Wärmeaustauschzone (2) auf Temperaturen von -30 bis -80 °C gekühlt und in einer Waschzone (8) mit dem von Kondensat befreiten Erdgas zusammengeführt. Die aus der Waschzone (8) abgezogene, beladene Waschflüssigkeit leitet man durch die Wärmeaustauschzone (2). Das in der Waschzone gereinigte Erdgas wird entspannt und ebenfalls durch die Wärmeaustauschzone (2) geleitet.



EP 0 361 557 A1

Verfahren zum Behandeln eines Kohlenwasserstoffe und H₂S enthaltenden Erdgases

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Erdgas, das neben Methan Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 C-Atomen pro Molekül und H₂S enthält, zum teilweisen Entfernen der Kohlenwasserstoffe und des H₂S.

Aus dem rohen Erdgas, das z.B. als Einsatzmaterial für die katalytische Dampfreformierung vorgesehen ist, kann man die Kohlenwasserstoffe mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen pro Molekül durch Adsorption relativ leicht entfernen. Die Kohlenwasserstoffe, insbesondere die höheren Kohlenwasserstoffe, bilden bei der katalytischen Reformierung Koksablagerungen auf dem Katalysator und vermindern dessen Aktivität.

Aufgabe des vorliegenden Verfahrens ist es, auf wirtschaftliche Weise die schwieriger abzutrennenden C₂-bis C₄-Kohlenwasserstoffe und gleichzeitig auch das H₂S, das den Reformierkatalysator ebenfalls schädigt, gemeinsam im ausreichenden Maß zu entfernen. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, daß man das Erdgas, das einen Druck von mindestens 5 bar aufweist, in einer Wärmeaustauschzone indirekt auf Temperaturen von -30 bis -100 °C kühlt und Kondensat abtrennt, daß man das Kondensat entspannt und als Kühlmittel durch die Wärmeaustauschzone leitet, daß man eine aus einer Regenerationszone kommende Waschflüssigkeit in der Wärmeaustauschzone auf Temperaturen von -30 bis -80 °C kühlt und in eine Waschzone leitet, welcher man auch das vom Kondensat befreite Erdgas zuführt, daß man aus der Waschzone mit H₂S und Kohlenwasserstoffen beladene Waschflüssigkeit durch die Wärmeaustauschzone und in die Regenerationszone leitet, und daß man das in der Waschzone gereinigte Erdgas entspannt und durch die Wärmeaustauschzone leitet.

Vorteilhafterweise wird beim Auskondensieren der Kohlenwasserstoffe auch ein beträchtlicher Teil des H₂S mit auskondensiert. Dadurch wird die nachfolgende Waschzone entlastet. Diese Waschzone ist so ausgelegt, daß man hier die notwendige Entfernung des H₂S aus dem Erdgas erreicht. In der Waschzone werden üblicherweise auch C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem Erdgas entfernt, wodurch die vorausgehende Kondensation weniger zu leisten hat.

Die für das Verfahren notwendige Kälte wird durch Entspannen des Kondensats sowie auch durch die Entspannung des aus der Waschzone kommenden Erdgases erreicht. Vorteilhafterweise kann auf eine Kälteanlage verzichtet werden. Da der Kältebedarf in der Waschzone nicht hoch ist, weil die notwendige Menge an Waschflüssigkeit niedrig gehalten wird, reicht die durch Kondensation erzeugte Kälte auch aus, um die Waschflüssig-

keit vor der Waschzone genügend zu kühlen.

Zweckmäßigerweise wird das aus dem gekühlten Erdgas abgetrennte Kondensat zweistufig entspannt und das dabei gebildete Entspannungsgas durch die Wärmeaustauschzone geleitet.

Als Waschflüssigkeit verwendet man Methanol, Aceton oder andere C₁- bis C₃-Oxo-Kohlenwasserstoffe.

Einzelheiten und Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Erdgas, das Kohlenwasserstoffe und H₂S enthält, wird in der Leitung (1) herangeführt. Vorzugsweise hat man aus diesem Erdgas die Feststoffe und auch die Kohlenwasserstoffe mit 5 und mehr C-Atomen pro Molekül bereits zuvor abgetrennt. Das Erdgas in der Leitung (1) enthält somit neben H₂S vor allem noch C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe. Dieses Erdgas wird in einer Wärmeaustauschzone (2), z.B. einem Plattenwärmetauscher, auf Temperaturen von -30 bis -100 °C und vorzugsweise -40 bis -90 °C indirekt gekühlt. Bei dieser Kühlung entsteht Kondensat, welches den Hauptteil der Kohlenwasserstoffe und auch einen beträchtlichen Teil des H₂S enthält. In der Leitung (4) führt man dieses Gemisch zu einem Abscheider (5), aus dem man das Kondensat durch die Leitung (6) abzieht. Das Gasgemisch gibt man in der Leitung (7) einer Waschkolonne (8) auf.

Das Kondensat wird über das Entspannungsventil (10) teilweise entspannt und einem Trennhälter (11) zugeführt. Das Entspannungsgas zieht man in der Leitung (12) ab und entspannt das Kondensat über das Entspannungsventil (13) nochmals. Die Entspannung des Kondensats in den Ventilen (10) und (13) führt zu einer erheblichen Temperaturabsenkung. Dadurch kann das Kondensat, das man in der Leitung (14) durch die Wärmeaustauschzone (2) führt, in wirksamer Weise als Kühlmittel dienen. Das durch die Erwärmung in der Wärmeaustauschzone (2) entstehende Abgas steht in der Leitung (15) zur Verfügung, es kann, da es heizwertreich ist, als Brenngas verwendet werden.

Der Waschkolonne (8) führt man durch die Leitung (20) eine Waschflüssigkeit mit Temperaturen von -30 bis -80 °C und vorzugsweise -60 bis -70 °C zu. Nachfolgend wird davon ausgegangen, daß es sich hierbei um Methanol handelt, doch sind an sich auch andere Waschflüssigkeiten möglich. Die Kolonne (8) enthält üblicherweise Böden oder Füllkörper. In ihr wird das H₂S aus dem in der Leitung (7) herangeführten Erdgas in ausreichendem Maß ausgewaschen, dabei nimmt das Methanol auch Kohlenwasserstoffe auf. Gereinigtes Erdgas zieht man in der Leitung (21) ab, entspannt es

mindestens teilweise im Entspannungsventil (22) und senkt dadurch die Temperatur. Das Erdgas wird dann zusammen mit dem Gas der Leitung (12) durch die Wärmeaustauschzone (2) geführt, wo es als Kühlmittel dient und steht in der Leitung (24) als Produkt zur weiteren Verwendung zur Verfügung.

Die mit H_2S und Kohlenwasserstoffen beladene Waschflüssigkeit zieht man aus der Kolonne (8) in der Leitung (26) ab, entspannt es zweckmäßigerweise im Entspannungsventil (27) und gibt das Gemisch einem Trennbehälter (28) auf. Ein H_2S -haltiges Abgas führt man über die Leitung (29) zum Kondensat der Leitung (14) und die Waschflüssigkeit gibt man über die Leitung (30) nach Hindurchleiten durch die Wärmeaustauschzone (2) zu einer Regenerationsanlage (31). In der Anlage (31) wird in an sich bekannter Weise durch Strippen oder Erhitzen sowie auch durch eine Kombination dieser Maßnahmen die Beladung aus der Waschflüssigkeit weitgehend entfernt. Ein Abgas zieht man in der Leitung (32) ab und führt es zu einer nicht dargestellten Weiterbehandlung.

Regenerierte Waschflüssigkeit wird in der Leitung (20) abgezogen und über eine nicht dargestellte Pumpe der Waschkolonne (8) wieder zugeführt. Zum Regenerieren in der Anlage (31) kann man z.B. einen Teilstrom des Produktgases der Leitung (24) verwenden, welchen man über die gestrichelt eingezeichnete Leitung (34) heranzuführt und als Strippgas benutzt.

Das Produktgas der Leitung (24) besteht hauptsächlich aus Methan und kann daneben noch 2 bis 20 Vol.-% an C_2 -Kohlenwasserstoffen enthalten. Der Gehalt an C_3 -Kohlenwasserstoffen liegt zu meist unterhalb von 0,1 Vol.-% und der H_2S -Gehalt beträgt höchstens etwa 1/10 des H_2S -Gehalts im Gas der Leitung (1). Als Einsatzgas für die katalytische Dampfreformierung zum Erzeugen eines CO und H_2 enthaltenden Gasgemisches ist es in dieser Reinheit gut geeignet.

Beispiel

In einer der Zeichnung entsprechenden Verfahrensführung werden pro Stunde 50 000 Nm^3 Erdgas behandelt. Einzelheiten des Verfahrens wurden zum Teil berechnet. Aus dem Erdgas wurden in einer Vorstufe Kohlenwasserstoffe mit 5 und mehr C-Atomen sowie auch Verunreinigungen abgetrennt. Die Zusammensetzung des Erdgases der Leitung (1) ist folgende:

CH_4 75 Vol.-%
 C_2H_6 20 Vol.-%
 C_3H_8 1 Vol.-%
 N_2 3 Vol.-%
 CO_2 1 Vol.-%.

Das Erdgas, das auch 400 Vol.-ppm H_2S enthält, weist einen Druck von 28 bar und eine Temperatur von $30^\circ C$ auf. Es wird in einem Plattenwärmeaustauscher (2) auf $-73^\circ C$ gekühlt und gelangt so in den Abscheider (5). Das abgetrennte Kondensat wird im Entspannungsventil (10) auf 10 bar entspannt und eine weitere Entspannung erfolgt im Ventil (13) auf 2 bar.

Das Gas in der Leitung (7), das der Waschkolonne (8) zugeführt wird, enthält etwa noch die Hälfte der C_2 -Kohlenwasserstoffe und des H_2S ; dazu N_2 und CO_2 sowie Spuren von C_3 -Kohlenwasserstoffen. Der Kolonne (8) gibt man als Waschflüssigkeit Methanol von $-70^\circ C$ in einer Menge von 10 m^3/h auf, wobei in der Waschkolonne ein Druck von 28 bar herrscht. Das gewaschene Gas, das praktisch frei von H_2S und C_3 -Kohlenwasserstoffen ist und nur noch einen geringen Rest an C_2 -Kohlenwasserstoffen enthält, wird durch das Entspannungsventil (22) geleitet, wobei der Druck auf 10 bar reduziert wird. Gemischt mit dem Gas der Leitung (12) erhält man in der Leitung (24) pro Stunde 43 000 Nm^3 behandeltes Erdgas mit einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von $22^\circ C$, das neben CH_4 noch 10 Vol.-% C_2 -Kohlenwasserstoffe, 0,1 Vol.-% C_3 -Kohlenwasserstoffe, 3,4 Vol.-% N_2 und 0,7 Vol.-% CO_2 enthält. Der H_2S -Gehalt des Gases beträgt 5 Vol.-ppm.

Die in der Leitung (26) aus der Waschkolonne abgezogene beladene Waschflüssigkeit wird auf 2 bar entspannt; das bei der Entspannung freigesetzte Entspannungsgas mischt man dem Gas der Leitung (14) zu. Man erhält auf diese Weise in der Leitung (15) 7 000 Nm^3/h Abgas mit einem Druck von 2 bar und einer Temperatur von $+10^\circ C$. Das Methanol gelangt in der Leitung (30) zur Regeneration (31), wo es bei Temperaturen von $+10^\circ C$ durch Strippen mit Erdgas aus der Leitung (34) von der Beladung weitgehend befreit wird. Über eine nicht dargestellte Pumpe wird das Methanol dann zurück zur Waschkolonne (8) geführt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Erdgas, das neben Methan Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 C-Atomen pro Molekül und H_2S enthält, zum teilweisen Entfernen der Kohlenwasserstoffe und des H_2S , dadurch gekennzeichnet, daß man das Erdgas, das einen Druck von mindestens 5 bar aufweist, in einer Wärmeaustauschzone indirekt auf Temperaturen von -30 bis $-100^\circ C$ kühlt und Kondensat abtrennt, daß man das Kondensat entspannt und als Kühlmittel durch die Wärmeaustauschzone leitet, daß man eine aus einer Regenerationszone kommende Waschflüssigkeit in der Wärmeaustauschzone auf Temperaturen von -30 bis $-80^\circ C$

kühlt und in eine Waschzone leitet, welcher man auch das vom Kondensat befreite Erdgas zuführt, daß man aus der Waschzone mit H_2S und Kohlenwasserstoffen beladene Waschflüssigkeit durch die Wärmeaustauschzone und in die Regenerationszone leitet, und daß man das in der Waschzone gereinigte Erdgas entspannt und durch die Wärmeaustauschzone leitet.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Erdgas mit einem Druck von mindestens 10 bar zum indirekten Kühlen durch die Wärmeaustauschzone leitet.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem gekühlten Erdgas abgetrennte Kondensat zweistufig entspannt und das dabei gebildete Entspannungsgas durch die Wärmeaustauschzone leitet.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der Waschzone kommende, beladene Waschflüssigkeit teilweise entspannt und das dabei abgetrennte, H_2S -haltige Entspannungsgas durch die Wärmeaustauschzone leitet.

20

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Waschflüssigkeit Methanol, Aceton oder andere C_1 - bis C_3 -Oxo-Kohlenwasserstoffe verwendet.

25

30

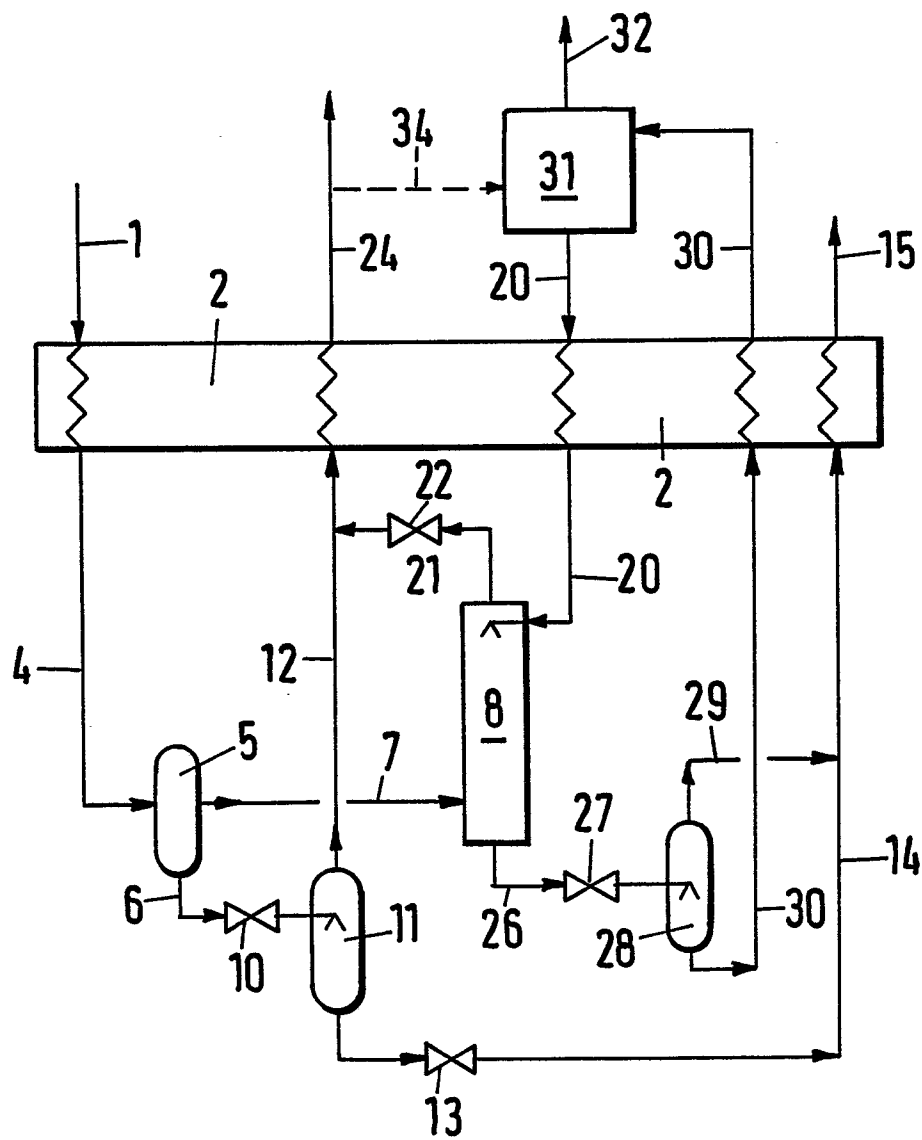
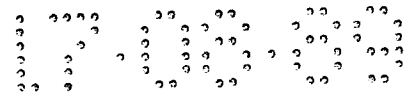
35

40

45

50

55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-1 794 353 (H. KNAPP) -----		F 25 J 3/08 C 07 C 9/04 C 10 L 3/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			F 25 J C 07 C C 10 L B 01 D C 10 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-12-1989	Prüfer PYFFEROEN K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			