



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 517

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 31/04
B 01 D 53/02
C 01 B 3/50
C 07 C 29/76
F 25 J 3/00

AT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) WP C 07 C/ 226 318 (22) 19.12.80 (44) 16.06.82

1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA;DD;
2) FLAD, DIETMAR,DR. DIPL.-CHEM.;KOBELT, GUENTHER,DR. DIPL.-ING.;
SZARGAN, PETER,DR. DIPL.-CHEM.;TITTMANN, ANKE,DIPL.-ING.;DD;
3) siehe (72)
4) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

1) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG UND WEITERVERWENDUNG VON ENTSPANNUNGSGASEN

1) Das Verfahren zur Behandlung und Weiterverwendung von Entspannungsgasen wird angewendet beim Betrieb von Methanolsynthesenanlagen und auch beim gleichzeitigen Betrieb dieser mit anderen chemischen Synthesen. Das Ziel, die eingesetzten Primärenergieträger hocheffektiv weiterzuverwenden und die Aufgabe, sie zu einem höheren Gebrauchswert zu verarbeiten, werden gelöst durch eine weitgehende stoffwirtschaftliche Nutzung, wobei die Methanolsynthesenanlage mit der Gastrennanlage und Verbrauchern der Produkte der Gastrennanlage in spezieller Weise kombiniert wird. Die erfindungsgemäße Technologie ermöglicht die Einsparung großer Mengen Erdöl und Erdgas. -Figur 4-

- 1 - 226318

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 15. 11. 1980

LP 8087

Titel der Erfindung

Verfahren zur Behandlung und Weiterverwendung von Entspannungs-
gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren kann angewendet werden in der chemischen Industrie bei dem Betrieb von integrierten Methanolsyntheseanlagen und auch beim gleichzeitigen Betrieb von Methanolsyntheseanlagen und anderen chemischen Synthesen, insbesondere von Ammoniaksynthesen, Hydrierprozessen und/oder anderen Bedarfsträgern von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid zum Zwecke der weitgehenden stoffwirtschaftlichen Nutzung der eingesetzten hochwertigen Primärenergieträger, beispielsweise von Erdgas, Erdöl oder Naphtha bzw. der technologisch bedingt anfallenden Entspannungsgase. Es besteht die Möglichkeit, das Verfahren auch in bestehende chemische Betriebskomplexe einzufügen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß die bei chemischen Synthesen, beispielsweise bei einer Ammoniaksynthese und/oder Methanol-

synthese zwangsweise anfallenden Purgegase in das Heizgas geleitet und zur Unterfeuerung bei der im allgemeinen nach dem Steamreformingverfahren arbeitenden Synthesegaserzeugung verwendet werden (Schmidt: Verfahren der Gasaufbereitung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Schmidt: Technologie der Gaserzeugung, Bd. II - Vergasung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Falbe: Chemierohstoffe aus Kohle, Georg-Thieme-Verlag - Stuttgart).

Diese Verfahren haben den Nachteil, daß Gaserzeugereinheiten betrieben werden, von denen eine relativ große Kapazität nur der Erzeugung von Heizgas dient. Weiterhin ist es zum Nachteil, daß die für diese Heizgaserzeugung eingesetzten hochwertigen Primärenergieträger, beispielsweise von Erdgas oder Naphtha mit dem Vergasungswirkungsgrad belastet werden und dieser Anteil bei der Gaserzeugung als Abwärme verlorenght. Schließlich ist es von besonderem Nachteil, daß die technologisch bedingt anfallenden Purgegase stoffwirtschaftlich nicht ausgenutzt werden.

Es ist weiterhin bei der Behandlung und Weiterverwendung von Purgegasen der Ammoniaksynthese allgemein bekannt, daß man die bei der Ammoniaksynthese anfallenden Purgegase, die aus Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Methan und Ammoniak bestehen, einer Wasserstoffrückgewinnungsanlage zuführt, dort das Ammoniak entfernt, den Wasserstoff von den Restkomponenten abtrennt und ihn als Synthesewasserstoff für die Ammoniaksynthese wieder verwendet. Die dabei anfallende Restfraktion, die noch aus Stickstoff, Argon und Methan besteht, wird dann in das Heizgas geleitet und im allgemeinen im Primärreformer der Steamreforminganlage verbrannt. Die dem Heizwert des abgetrennten Wasserstoffs äquivalente Wärmemenge wird durch den Einsatz von Erdgas gedeckt (Luft- und Kältetechnik 16 (1980) 1, S. 15 - 19).

In Erweiterung solcher Wasserstoffrückgewinnungsanlagen ist darüber hinaus bekannt, die anfallende Restfraktion einer weiteren Trennung zu unterziehen und aus ihr die Edelgase Argon, gegebenenfalls auch Krypton und Xenon zu gewinnen (Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop 12, 3 (1973), S. 217-220).

Diese Verfahren haben bereits den Vorteil, daß die Gaserzeugereinheiten nur für die Produktion von Ammoniaksynthesegas, nicht aber zur Heizgasproduktion verwendet werden und die eingesetzten Primärenergieträger, beispielsweise Erdgas oder Naphtha, ohne Belastung durch den Vergasungswirkungsgrad direkt als Heizgas eingesetzt werden. Auch werden hierbei die Entspannungsgase weitgehend stoffwirtschaftlich zur Ammoniakgewinnung genutzt. Sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß sie nicht ohne weiteres auf Methanolsyntheseanlagen übertragbar und anwendbar sind, da zur Synthese der Reaktionskomponenten zu Methanol völlig andere Stoffe und Bedingungen erforderlich sind als bei der Synthese zu Ammoniak.

Als Verfahren zur Durchführung der Wasserstoffrückgewinnung aus Purgegasen der Ammoniaksynthese bzw. zur Behandlung dieser Gase sind Tieftemperaturverfahren zur Trennung von Gas-Dampf-Gemischen bekannt, die unter Druck abgekühlt, teilweise verflüssigt und in einen Abscheider entspannt werden. Ohne daß eine Fremdkühlung erfolgt (DD-PS 47120) oder auch mit Fremdkühlung (The oil and gas journal - March 5 (1979), S. 182) werden nach dem Abscheider beide entstandenen Phasen zurückgeführt und dabei eine für die Gleichgewichtseinstellung erforderliche Regulierung vorgenommen. Das Verfahren ohne Fremdkühlung hat den Nachteil, daß es nur für Gasgemische anwendbar ist, in denen die leichtsiedende Komponente Wasserstoff mit nicht mehr als ca. 65 % enthalten ist. Die Verfahren mit Fremdkühlung sind nur für Purgegase der NH_3 -Synthese anwendbar.

Als weitere Verfahren zur Durchführung der Wasserstoffrückgewinnung aus Purgegasen der Ammoniaksynthese bzw. zur Behand-

lung dieser Gase sind adsorptive Verfahren bekannt, die nach dem Druckwechselverfahren arbeiten (US-PS 4.077.780). Diese Verfahren haben den Nachteil, daß Wasserstoff-Ausbeuten von nur max. 80 % erreicht werden.

Darüber hinaus sind zur Durchführung der Wasserstoffrückgewinnung aus wasserstoffreichen Gasgemischen bzw. zur Behandlung dieser Gase Permeationsverfahren bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß die wasserstoffreichen Gasgemische mit hohem Druck zur Verfügung stehen müssen und die Wasserstoff-Fraktion auch nicht annähernd mit dem Druck gewonnen werden kann, mit dem die wasserstoffreichen Gasgemische der Anlage zugeführt werden müssen (DD-105429).

Alle Verfahren zur Durchführung der Wasserstoffrückgewinnung haben den weiteren gemeinsamen Nachteil, daß für die Anwendung bei der Behandlung der Entspannungsgase der Methanolsynthese keine Anleitungen zum technischen Handeln gegeben werden.

In weiteren bekannten Verfahren zum Reinigen von Gasen und Dämpfen bzw. zum Zerlegen von Gasgemischen mittels Druckwechseladsorption wird angezeigt, daß die Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid von Wasserstoff abgetrennt werden können (DE-OS 2.629.450). Für die spezielle Behandlung von Entspannungsgasen der Methanolsynthese und die Weiterverwendung der Zerlegungsprodukte innerhalb eines chemischen Betriebskomplexes werden jedoch keine Lösungen genannt.

Schließlich ist bekannt, die Restgase der Methanolsynthese einer weitgehenden stoffwirtschaftlichen Nutzung zuzuführen. Dazu werden bei gleichzeitigem Betrieb von Syntheseanlagen zur Herstellung von Methanol und Ammoniak sowie einer Restgaszerlegungsanlage, die mit den Restgasen der Ammoniaksynthese betrieben wird, die Synthesegaswege der gleichzeitig betriebenen Methanolsynthese, Ammoniaksynthese und Restgaszerlegungsanlage in dieser Reihenfolge hintereinander geschaltet

und die Restgase der Methanolsynthese gegebenenfalls nach erfolgter Methanentfernung und Reinigung als Synthesegas für die Ammoniaksynthese verwendet (DD-PS 84629). Das Verfahren hat den Nachteil, daß es nur bei Methanolsynthesen angewendet werden kann, bei denen eine relativ geringe Menge von Restgasen anfällt. Bei den in die Praxis eingeführten Methanol-Technologien fällt eine relativ große Menge Restgas an, die auch einen relativ hohen Aufwand für die Methanspaltung erfordern. Würde man diesen relativ hohen Aufwand nicht durchführen, so würde die Ammoniaksynthese durch eine sehr große Methanmenge als Inertgas belastet, wodurch das Verfahren in seiner Gesamtheit unwirtschaftlich wird.

Das Verfahren hat den besonderen Nachteil, daß es bei integrierten Methanolanlagen nicht angewendet werden kann und daß für die Deckung des der Heizgasbilanz entzogenen Restgases keine Lösungen angegeben sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei Methanolsynthesen eingesetzten hochwertigen Primärenergieträger bzw. technologisch bedingt anfallenden Entspannungsgase volkswirtschaftlich hoch-effektiv weiterzuverwenden und ihre Nutzung in chemischen Betriebskomplexen umfassend zu gewährleisten. Die Lösung soll bei neuen als auch bei bereits bestehenden Methanolsyntheseanlagen anwendbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand deshalb die Aufgabe, die bei der Durchführung der Methanolsynthese zwangsweise anfallenden Entspannungsgase zu einem höheren Gebrauchswert aufzuarbeiten und nach ihrer Aufarbeitung einer weitgehenden volkswirtschaftlich effektiven Nutzung zuzuführen. Dazu sind die Entspannungsgase in ihre Komponenten zu zerlegen und die bei der Zerlegung gewonnenen Produkte weitgehend als Reaktionskomponenten geeigneten chemischen Prozessen zuzuführen.

Mit der Lösung der Aufgabe sollen die Mängel und Unvollkommenheiten der bekannten Lösungen beseitigt werden. Insbesondere soll die Wasserstoffrückgewinnung aus Purgegasen von Ammoniak-synthesen auf die Behandlung und Weiterverwendung der Entspannungsgase von Methanolsynthesen übertragen, der relativ hohe Aufwand für die Entfernung des im Entspannungsgas enthaltenen Methans gesenkt und der Heizgasbedarf des Gesamtsystems gedeckt werden.

So bestehen die Entspannungsgase der Methanolsynthese vorzugsweise aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Methan sowie Spuren von Methanol, höheren Alkoholen, Dimethyläther und Aminen. Dagegen setzen sich die Purgase der Ammoniaksynthese aus Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Methan und Ammoniak zusammen. Damit sind auch die technologischen Maßnahmen zur Zerlegung der Entspannungsgase andere als zur Zerlegung der Purgase.

Weiterhin werden bei der Methanolsynthese die Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu Methanol synthetisiert. Dabei hemmen die Inertgase Stickstoff, Argon und Methan den Reaktionsablauf. Bei der Ammoniaksynthese werden Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak synthetisiert. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid stellen hochaktive Kontaktgifte dar. Argon und Methan treten als Inertgase auf. Auf Grund dieser wesentlichen technologischen Abweichungen bei den Synthesen ist auch die Weiterverwendung der bei der Behandlung der Entspannungsgase der Methanolsynthese gewonnenen Fraktionen wesentlich anders als die Weiterverwendung der bei der Purgegaszerlegung von Ammoniaksynthesen gewonnenen Produkte.

Schließlich sind im allgemeinen bei dem Syntheseprozess der Methanolsynthese technologisch bedingt häufig Wasserstoffmengen vorhanden, die nicht an der Methanolsynthese teilnehmen und deshalb entspannt werden müssen. Eine Rückführung des gewonnenen Wasserstoffs zur Methanolsynthese würde diesen negativen Effekt noch verstärken. Eine Zerlegung und stoffwirtschaft-

liche Nutzung der Entspannungsgase der Methanolsynthese analog den bekannten Verfahren bei der Ammoniaksynthese ist deshalb ohne zusätzliche erfinderische Arbeit nicht möglich.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Behandlung und Weiterverwendung von Entspannungsgasen, die bei der Durchführung der Methanolsynthese zwangsweise anfallen und im wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Methan sowie Spuren von Methanol, höheren Alkoholen, Dimethyläther und Aminen bestehen, gegebenenfalls in Verbindung mit einer gleichzeitig betriebenen Ammoniaksynthese und/oder Hydrierprozessen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die anfallenden Entspannungsgase weitgehend stoffwirtschaftlich genutzt werden. Dazu werden die Methanolsyntheseanlage mit einer Gastrennanlage und Verbrauchern der Produkte der Gastrennanlage insofern kombiniert, daß die Entspannungsgase der Gastrennanlage zugeführt werden und dort eine hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion abgetrennt, abgezogen und zur Durchführung von chemischen Synthesen und/oder Hydrierprozessen verwendet werden. Die Abtrennung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion wird dabei so vorgenommen, daß gleichzeitig Vor-, Zwischen- und/oder Restfraktionen, die vorzugsweise aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und Methan bestehen, gewonnen, abgezogen und diese bei der Herstellung des Synthesegases für die Methanolsynthese und/oder bei der Verarbeitung des Synthesegases zu Methanol und/oder anderen Verbrauchern, gegebenenfalls auch als Heizgas eingesetzt werden. Durch die damit erfolgte weitgehend stoffwirtschaftliche Nutzung der Entspannungsgase werden dem Gesamtprozeß der Methanolanlage, insbesondere dem Reformier erhebliche Heizgasmengen entzogen. Erfindungsgemäß werden diese durch direkte Verbrennung des für die Methanolsynthese verwendeten Primärenergieträgers und/oder eines beliebigen Brenngases und/oder durch Zufuhr von Fremdwärme kompensiert.

Die in der Gastrennanlage vorgenommene Abtrennung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion sowie Gewinnung der Vor-, Zwischen- und/oder Restfraktionen werden vorteilhaft nach den Prinzipien der Druckwechseladsorption oder der Permeation oder der Tieftemperaturbehandlung oder einer Kombination dieser Gastrennprinzipien, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung einer chemischen Wäsche, durchgeführt.

Die Anforderungen an die Produkte der Gastrennanlage sind von dem Produktionsprofil der chemischen Industriekomplexe abhängig.

So ist es bei der gleichzeitigen Weiterverwendung einer hochkonzentrierten und hochreinen Wasserstoff-Fraktion und einer Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, günstig, wenn die Entspannungsgase einer vorzugsweise nach dem Druckwechseladsorptionsverfahren oder dem Permeationsverfahren arbeitenden Gastrennanlage in diese Fraktionen zerlegt werden.

Ist zusätzlich eine gleichzeitige Weiterverwendung von Kohlendioxid gegeben, so ist es besonders günstig, die Zerlegung des Entspannungsgases in einer Gastrennanlage vorzunehmen, die mit einem kombinierten Tieftemperatur-Druckwechseladsorptionsverfahren bzw. Tieftemperatur-Permeationsverfahren arbeitet. In diesem Falle enthält die Restgasfraktion im wesentlichen nur noch die Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan.

Ist die gleichzeitige Weiterverwendung von Kohlendioxid sowie einer hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion und einer Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, vorgesehen und benötigt man die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion mit technischer Reinheit, so ist es besonders günstig, die Zerlegung des Entspannungsgases in einer nach dem reinen Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage vorzunehmen.

Vorteilhaft wird das Verfahren auch, wenn bei der gleichzeitigen Weiterverwendung des Kohlendioxides, einer hochkonzentrierten und hochreinen Wasserstoff-Fraktion und einer Restgasfraktion die Entspannungsgase zunächst einer chemischen Wäsche zugeführt, dort vom Kohlendioxid befreit und danach mittels eines Druckwechseladsorptionsverfahrens oder eines Permeationsverfahrens in die hochkonzentrierte und hochreine Wasserstoff-Fraktion und die Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, zerlegt werden. Das zur Weiterverwendung vorgesehene Kohlendioxid wird dann durch die Regeneration der Waschflüssigkeit der chemischen Wäsche, bei der das Kohlendioxid frei wird, gewonnen.

In der Praxis haben sich chemische Wäschen mittels Monoäthanolamin oder heißer Pottaschelösungen für eine Kohlendioxidgewinnung besonders gut bewährt.

Wird die Gastrennanlage zur gleichzeitigen Gewinnung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion, der Kohlendioxidfraktion und der Restgasfraktion nach dem Tieftemperaturverfahren oder nach einem kombinierten Tieftemperatur-Druckwechseladsorptionsverfahren oder Tieftemperatur-Permeationsverfahren betrieben, so ist es besonders vorteilhaft, die Kohlendioxidgewinnung mittels einer physikalischen Wäsche unter Druck und mit abgesenkten Temperaturen vorzunehmen. Da die Gastrennanlage erfindungsgemäß u. a. mit einer Methanolsyntheseanlage kombiniert ist, ist es von besonderem Vorteil, die physikalische Wäsche mittels Methanol vorzunehmen. Durch Erwärmung und Entspannung des mit Kohlendioxid beladenen Methanoles wird das Kohlendioxid gewonnen. Das Methanol wird nach erneuter Druckerhöhung und Abkühlung wieder als Waschflüssigkeit verwendet.

Die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion kann mit hoher Reinheit und mäßiger Ausbeute in der Gastrennanlage gewonnen

und zur weiteren Verwendung abgezogen werden, wenn die Zerlegung der Entspannungsgase in einer Druckwechseladsorptionsanlage erfolgt. Dabei ist es gleichgültig, ob das Kohlendioxid erfindungsgemäß aus den Entspannungsgasen vor Eintritt in die Druckwechseladsorptionsanlage entfernt und gewonnen wurde oder nicht. Für den Verfahrensschritt der Druckwechseladsorption wird das Adsorbens so festgelegt, daß der Wasserstoff unter Druck ohne Teilnahme am Adsorptionsprozeß von den Restkomponenten getrennt wird. Die Restkomponenten werden unter Druck von dem Adsorbens adsorbiert und durch Druckabsenkung wieder desorbiert. Dieser Verfahrensschritt innerhalb des Gesamtverfahrens ist besonders vorteilhaft, weil die hohe Reinheit, mit der die Wasserstoff-Fraktion gewonnen wird, bei deren Weiterverwendung zu einer Senkung der Belastung durch Inertgase bzw. Kontaktgifte führt. Eine Nachreinigung des so gewonnenen Wasserstoffs ist nicht erforderlich. Da die Wasserstoff-Fraktion mit demselben Druck gewonnen und weiterverwendet wird, mit dem die Entspannungsgase der Gastrennanlage zugeführt werden, ist dieser Verfahrensschritt energieökonomisch optimal in das erfindungsgemäße Verfahren eingebunden.

Ist es aus betriebsspezifischen Gründen notwendig, die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion mit besonders hoher Ausbeute und technischer Qualität in der Gastrennanlage zu gewinnen und zur weiteren Verwendung abzuführen, so hat es sich als günstig erwiesen, daß die Zerlegung der Entspannungsgase mittels einer Tieftemperaturanlage erfolgt. Dabei wird vor dem Abtrennprozeß des Wasserstoffs das Kohlendioxid zunächst durch eine chemische bzw. physikalische Wäsche aus dem Entspannungsgas entfernt. Das Entspannungsgas wird sodann unter Druck abgekühlt, teilweise verflüssigt, in einen Abscheider eingeleitet und dabei in die hochkonzentrierte technische Wasserstoff-Fraktion und eine Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, getrennt, die Wasserstoff-Fraktion unter Druck aus dem Abscheider abgezogen, die Restgasfraktion aus dem Ab-

scheider entspannt, beide Fraktionen erwärmt und zur weiteren Verwendung abgezogen. Dieser Verfahrensschritt innerhalb des Gesamtverfahrens ist dann besonders vorteilhaft, wenn die in den Entspannungsgasen der Methanolsynthese enthaltenen Komponenten Wasserstoff und Kohlendioxid weitgehend einer stoffwirtschaftlichen Nutzung zugeführt und dabei der Wasserstoff mit technischer Qualität eingesetzt wird. Durch die Rückgewinnung des Wasserstoffs unter Druck ist das Verfahren sehr energieökonomisch in das erfindungsgemäße Verfahren eingebunden.

Zur Gewinnung auch des in den Entspannungsgasen der Methanolsynthese enthaltenen Kohlenmonoxids hat es sich weiterhin als günstig erwiesen, wenn man die bei der Trennung im Abscheider der Tieftemperaturanlage gewonnene Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, durch weitere teilweise Verflüssigung, Entspannung und Abscheidung bzw. durch Rektifikation weiter aufarbeitet, dabei in eine mit Kohlenmonoxid angereicherte Fraktion, die von den Inerten Stickstoff, Argon und Methan weitgehend abgereichert ist, und eine Abfallfraktion zerlegt, alle Fraktionen erwärmt und zur weiteren Verwendung abzieht.

Die Weiterverwendung der in der Gastrennanlage gewonnenen Fraktionen ist wesentlich für die Ökonomie des Gesamtverfahrens, wobei deren weitgehende stoffwirtschaftliche Nutzung von dem Produktionsprofil der chemischen Industriekomplexe abhängig ist.

So hat es sich bei dem Vorhandensein nur einer Methanolsynthese als vorteilhaft erwiesen, die gewonnene Kohlendioxidfraktion dem Synthesegas für die Methanolsynthese zur stoffwirtschaftlichen Nutzung wieder zuzumischen. Dadurch kann im allgemeinen die Produktionskapazität der Methanolanlage bei gleichem Einsatz der Primärenergieträger gesteigert werden bzw. der Einsatz der Primärenergieträger bei gleicher Produktionskapazität gesenkt werden.

Als ganz besonders effektiv hat sich die stoffwirtschaftliche Nutzung der in der Gastrennanlage gewonnenen hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion erwiesen, wenn die Methanolsyntheseanlage in einem chemischen Industriekomplex installiert ist, in dem gleichzeitig eine Ammoniaksynthese und/oder Hydrierprozesse betrieben werden.

Die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion wird dann beispielsweise der Ammoniaksynthese zugeführt und zusammen mit Stickstoff, der gegebenenfalls in einer Luftzerlegungsanlage gewonnen oder auch durch erhöhte Zufuhr von Luft in einen vorhandenen Reformier bereitgestellt wird, zu Ammoniak synthetisiert. Dadurch ist es neben der Senkung des Einsatzes der Primärenergieträger möglich, den Investaufwand zu minimieren.

Die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion wird dann beispielsweise auch in die Methanolsynthese zurückgeführt. Die zur Durchführung der Methanolsynthese erforderliche Menge Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid wird dann in der Gastrennanlage für die Entspannungsgase der Methanolsynthese gewonnen und/oder aus externen Anlagen zugeführt. Wird Kohle oder Naphtha als Primärenergieträger für die Synthesegaserzeugung eingesetzt, ist auch eine Zurückführung der Wasserstoff-Fraktion zur Methanolsynthese ohne gleichzeitiger Zufuhr von Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid wirtschaftlich durchführbar. Alle Maßnahmen führen zu einer Erhöhung der Methanolproduktion bei gleichem Einsatz der Primärenergieträger bzw. Senkung des Einsatzes der Primärenergieträger bei gleicher Produktionskapazität.

Die hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion wird dann beispielsweise auch Hydrierprozessen zur weiteren stoffwirtschaftlichen Verwendung zugeführt.

Eine komplexe Ausnutzung der Entspannungsgase der Methanolsynthese wird erreicht, wenn außer der Weiterverwendung der hoch-

konzentrierten Wasserstoff- und der Kohlendioxidfraktion die in der Gastrennanlage gewonnene Restgasfraktion und/oder Abfallfraktion als Brenngas im Reformers der Synthesegasherstellung für die Methanolsynthese und/oder als Heizgas an anderer Stelle innerhalb des chemischen Industriekomplexes und/oder gegebenenfalls als Grundmittel für andere Verbraucher eingesetzt wird.

Die Wirtschaftlichkeit der komplexen Ausnutzung der Entspannungsgase der Methanolsynthese wird besonders gut, wenn die bei der weiteren Aufarbeitung der Restfraktion gewonnene, mit Kohlenmonoxid angereicherte und von den Inerten Stickstoff, Argon und Methan weitgehend abgereicherte Fraktion dem Synthesegas für die Methanolsynthese und/oder anderen Verbrauchern, beispielsweise einer Oxosynthese, zugeführt wird. Hierdurch kann die Methanolproduktion bei gleichem Einsatz der Primärenergieträger gesteigert bzw. der Einsatz der Primärenergieträger bei gleicher Produktionskapazität gesenkt werden.

Durch die weitgehende stoffwirtschaftliche Nutzung der Entspannungsgase der Methanolsynthese wird die Heizgasbilanz des Gesamtsystems, insbesondere der Reformers für die Synthesegaserzeugung, erheblich beeinflußt. Zum Zwecke des weitgehenden Einsatzes einheimischer Brennstoffe und Einsparung von Erdgas, Erdöl und/oder Naphtha zeigt das Verfahren besonders hohe volkswirtschaftliche Effekte, wenn die dem Gesamtprozeß entzogene Heizgasmenge durch ein Brenngas kompensiert wird, das aus Kohle hergestellt wird.

Die entzogene Heizgasmenge kann auch durch Zufuhr von Fremdwärme kompensiert werden, die beispielsweise bei Kernspaltprozessen anfällt.

Die mit dem erfinderischen Verfahren offenbarte Systemlösung ist von besonders hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung. Es wird erstmalig gezeigt, wie in einem chemischen Industrie-

komplex große Mengen hochwertiger Primärenergieträger, wie Erdöl und Erdgas, deren Erschließung und Gewinnung im Weltmaßstab einen immer höheren Aufwand fordern, deren begrenzte Weltvorräte nur noch wenige Jahrzehnte ausreichen und die von den verbrauchenden Ländern in großen Mengen importiert werden, durch weitgehende stoffwirtschaftliche Nutzung eingespart werden können. Dabei tritt der besondere volkswirtschaftliche Effekt ein, daß die Wärmebilanzen des Gesamtsystems auch durch den einheimischen Brennstoff Kohle oder andere Brenngase gedeckt werden können. Überraschenderweise können zur komplexen Lösung der äußerst komplizierten Aufgabe im Prinzip bekannte, jedoch auf die speziellen Anwendungsfälle hin modifizierte Verfahrensschritte und Ausrüstungen verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an Hand von 5 Beispielen und den dazugehörigen Zeichnungen näher erläutert werden. Alle Beispiele gehen davon aus, daß für die vergleichswisen Technologien gleiche Mengen Primärenergieträger, wie Prozeßerdgas bzw. Braunkohlenschwelkoks, eingesetzt werden.

Beispiel 1 beschreibt den bekannten gleichzeitigen Betrieb einer integrierten Methanolanlage und einer Ammoniakanlage mit der bekannten Technologie der H_2 -Rückgewinnung aus dem Purgas der NH_3 -Synthese. Die Synthesegasherstellung erfolgt mittels Erdgas nach dem Steamreformingverfahren.

Im Beispiel 2 werden die aus Beispiel 1 bekannten Technologien erfindungsgemäß mit einer nach einem gemischten Tieftemperatur-Druckwechseladsorptionsverfahren arbeitenden Gastrennanlage kombiniert. Die in der Gastrennanlage gewonnene CO_2 -Fraktion wird dem Synthesegas für die Methanolsynthese zugemischt, die gewonnene H_2 -Fraktion zur Herstellung von NH_3 verwendet. Die Heizung des Reformers erfolgt durch ein mittels Vergasung von Schwelkoks hergestelltes Heizgas.

Beispiel 3 beschreibt die erfindungsgemäße Kombination der aus Beispiel 1 bekannten Technologien zur gleichzeitigen Gewinnung von Methanol und Ammoniak mit einer nach dem Tief-temperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage. Die dabei gewonnenen CO_2 - und CO-Fractionen werden dem Synthesegas für die Methanolsynthese zugemischt. Die Heizung des Reformers erfolgt durch ein mittels Vergasung von Schwelkoks hergestelltes Heizgas.

Im Beispiel 4 wird die bekannte Technologie zur Methanolherstellung in einer integrierten Anlage beschrieben. Dabei wird zur Herstellung des Synthesegases die Vergasung von Braunkohlenschwelkoks nach dem Winklerverfahren eingesetzt. Das anfallende Entspannungsgas wird anderen Verbrauchern, z. B. einem Heizgasnetz, zugeführt. Ist ein solcher Heizgasbedarf nicht vorhanden, muß das Entspannungsgas abgefackelt werden.

Im Beispiel 5 wird die aus Beispiel 4 bekannte Technologie zur Methanolherstellung erfindungsgemäß mit einer adsorptiv arbeitenden Gastrennanlage kombiniert. Die darin gewonnene H_2 -Fraktion wird dem Synthesegas für die Methanolsynthese wieder zugemischt. Die der H_2 -Fraktion äquivalente Heizgasmenge wird durch Vergasung des für die Synthesegaserzeugung verwendeten Primärenergieträgers Braunkohlenschwelkoks kompensiert. Ist ein solcher Heizgasbedarf nicht vorhanden, entfällt dieser Anteil der Gaserzeugung.

Die das erfindungsgemäße Verfahren erläuternden Ausführungsbeispiele beschreiben die wesentlichen prinzipiellen Anwendungsmöglichkeiten zur stoffwirtschaftlichen Nutzung der Entspannungsgase der Methanolsynthese. Darüber hinaus sind innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens weitere stoffwirtschaftliche Kombinationsmöglichkeiten für die Produkte der Gastrennanlage vorhanden, die sich aus den jeweiligen technologischen, energetischen und ökonomischen Gegebenheiten bzw. anderen betriebsspezifischen Forderungen ableiten.

So können beispielsweise u. a.

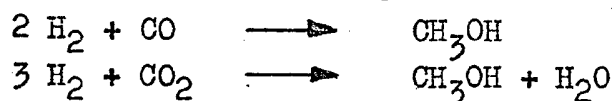
- die gem. Beispiel 4 beschriebene Technologie zur Methanolherstellung mit einer nach dem Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage kombiniert werden und dabei neben der H_2 -Fraktion gegebenenfalls eine CO_2 - und/oder eine CO-Fraktion zur weiteren Verwendung gewonnen werden
- die gem. Beispiel 2 gewonnene H_2 -Fraktion auch im stöchiometrischen Verhältnis zu der gewonnenen CO_2 -Fraktion dem Synthesegas für die Methanolsynthese zugemischt werden
- die gem. Beispiel 3 gewonnene CO-Fraktion an andere Verbraucher fortgeleitet werden, wenn sich die in der CO-Fraktion noch enthaltenen Inertgase im Kreislaufentspannungsgas der Methanolsynthese unzulässig hoch anreichern
- die gem. der Beispiele 2 und 3 möglicherweise anfallende sehr geringe Menge Purgegas der NH_3 -Synthese auch der Gastrennanlage für das Entspannungsgas der Methanolsynthese bzw. einer eigenen H_2 -Rückgewinnungsanlage zugeführt werden
- die gem. Beispiel 5 gewonnene H_2 -Fraktion auch an andere H_2 -Verbraucher fortgeleitet werden, wenn als Primärenergieträger ein anderer Brennstoff eingesetzt wird.

Beispiel 1

Gemäß Fig. 1 und Fig. 2 werden bekanntermaßen je eine Methanolanlage mit einer Leistung von ca. 100 kt/a Methanol (Fig. 1) und eine NH_3 -Anlage mit einer Leistung von ca. 45 kt/a NH_3 (Fig. 2) gleichzeitig betrieben.

Gemäß Fig. 1 werden in der bekannten Methanolanlage durch die Leitung 1 ca. $10,6 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ (N)/h}$ Prozeßerdgas, durch die Leitung 2 ca. $1,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ (N)/h}$ Erdgas als Brenngas und die Lei-

tung 3 ca. 25 t/h Wasserdampf dem bei etwa 2,5 MPa arbeitenden Reformier 4 zugeführt und reformiert. Dabei entstehen etwa $43 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Methanol-Synthesegas, bestehend aus etwa 74 % H_2 , 17 % CO , 6 % CO_2 , 2,5 % CH_4 und 0,5 % N_2 , das nach seiner Kompression durch die Leitung 5 der Methanolsynthese 6 zugeführt wird. Hier erfolgt die Reaktion des H_2 mit CO und CO_2 nach den bekannten Gleichgewichtsreaktionen



Die im Methanolsynthesegas enthaltenen Inertgase N_2 und CH_4 sowie die nicht an der Reaktion teilgenommenen Komponenten H_2 , CO und CO_2 werden durch die Leitung 7 als Kreislaufentspannungsgas aus der Methanolsyntheseanlage 6 abgezogen. Die abgezogene Menge beträgt etwa $14 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ und besteht aus etwa 85 % H_2 , 4 % CO , 3 % CO_2 , 7 % CH_4 und 1 % N_2 sowie im wesentlichen Spuren von Wasser, Methanol, höheren Alkoholen und Dimethyläther. Das bei der Methanolsynthese 6 entstandene Methanol wird durch die Leitung 8 über die Entspannung 9 und die Leitung 10 in den Abscheider 11 auf einen Druck von etwa 0,3 MPa entspannt. Dabei erfolgt eine Abtrennung der im Methanol der Leitung 8 noch gelösten Gase, die als Produktentspannungsgas im wesentlichen mit den Komponenten H_2 , CO , CO_2 , N_2 , Ar , CH_4 , CH_3OH durch die Leitung 12 abgeleitet und dem Kreislaufentspannungsgas der Leitung 7 zugeführt werden. Durch die Leitung 13 werden beide Gase als Entspannungsgase der Methanolsynthese dem Reformier 4 zu Heizzwecken zugeführt.

Das im Abscheider 11 angefallene Methanol wird als Roh-Methanol durch die Leitung 14 der Destillationsanlage 15 zugeführt und von dort als Rein-Methanol durch die Leitung 16 abgezogen. Die durch die Leitung 16 abgezogene Methanolmenge beträgt ca. 12,5 t/h.

Gem. Fig. 2 werden bei der bekannten gleichzeitig betriebenen Ammoniakanlage durch die Leitung 17 ca. $3,25 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Prozeßerdgas, durch die Leitung 18 ca. $2,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Erdgas als Brenngas und durch die Leitung 19 ca. 8 t/h Wasserdampf

dem bei einem Druck von etwa 4 MPa arbeitenden Reformer 20 zugeführt. Dabei entstehen etwa $16,8 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ NH_3 -Synthesegas, bestehend aus etwa 57 % H_2 , 13 % CO , 22 % N_2 , 0,1 % Ar , 0,3 % CH_4 und 7,6 % CO_2 , die durch die Leitung 21 der Synthesegasreinigung und -kompression 22 zugeführt werden. Dabei erfolgt eine CO -Konvertierung und Methanisierung, eine CO_2 - und Schwefelreinigung sowie eine Kompression, so daß durch die Leitung 23 $15,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ gereinigtes und komprimiertes NH_3 -Synthesegas, bestehend aus etwa 74 % H_2 , 24 % N_2 , Rest $\text{Ar} + \text{CH}_4$, der NH_3 -Synthese 24 zugeführt werden. Das dabei entstandene NH_3 wird durch die Leitung 25 über die Entspannung 26 und die Leitung 27 in den bei etwa 1,3 MPa arbeitenden Abscheider 28 entspannt. Dabei erfolgt eine Abtrennung der in der NH_3 -Leitung 25 noch gelösten Gase, die als Produktentspannungsgas im wesentlichen mit den Komponenten H_2 , N_2 , Ar , CH_4 und NH_3 durch die Leitung 29 abgezogen werden. Das gewonnene flüssige NH_3 beträgt 5,7 t/h und wird durch die Leitung 30 der weiteren Verwendung zugeführt.

Zur Vermeidung der Anreicherung von Inerten bei der NH_3 -Synthese werden durch die Leitung 31 $0,75 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Kreislaufentspannungsgas aus der NH_3 -Synthese 24 abgezogen, mit den $0,25 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Produktentspannungsgas der Leitung 29 gemischt und als Purgegas, bestehend aus etwa 60 % H_2 , 20 % N_2 , 13 % CH_4 , 5,5 % Ar und 1,5 % NH_3 über die Leitung 32 der H_2 -Rückgewinnungsanlage 33 zugeführt. Hier erfolgt die Trennung des Purgegases in eine NH_3 -Fraktion, die durch die Leitung 34, eine H_2 -Fraktion, die durch die Leitung 35 und eine Restfraktion, die durch die Leitung 36 zur weiteren Verwendung abgezogen werden. Die durch die Leitung 35 abgezogene H_2 -Fraktion beträgt etwa $0,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ H_2 und besteht aus etwa 90 % H_2 , Rest N_2 , Ar und CH_4 . Sie wird der NH_3 -Synthese 24 als NH_3 -Synthesegas wieder zugeführt. Die abgezogene Restfraktion in Höhe von $0,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ wird durch die Leitung 36 dem Reformer 20 als Heizgas zugeführt und dort verbrannt.

Zum Ausgleich der in der H_2 -Rückgewinnungsanlage 33 abgezogenen H_2 -Menge werden dem Reformier 20 0,15 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Erdgas durch die Leitung 37 zugeführt und verbrannt.

Damit werden für die NH_3 -Synthese insgesamt ca. 5,6 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Erdgas benötigt.

Beide Prozesse benötigen zusammen 13,85 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Prozeßerdgas und 3,85 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Erdgas als Brenngas.

Die Methanolproduktion beträgt 12,5 t/h und die Ammoniakproduktion 5,7 t/h.

Beispiel 2

Gemäß Fig. 3 werden die im Beispiel 1 beschriebenen Anlagen zur gleichzeitigen Gewinnung von Methanol und Ammoniak erfindungsgemäß durch eine nach einem gemischten Tieftemperatur-Druckwechseladsorptionsverfahren arbeitenden Gastrennanlage 38 miteinander kombiniert. Es werden die gleichen Erdgasmengen wie im Beispiel 1 als Prozeßerdgas eingesetzt, d. h. 10,6 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Prozeßerdgas der Methanolsynthese und 3,25 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Prozeßerdgas der Ammoniaksynthese, insgesamt also 13,85 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$. Der Erdgaseinsatz für Brenngase, d. h. 1,5 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ der Methanolsynthese und 2,35 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ der Ammoniaksynthese, insgesamt also 3,85 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ sowie die dem Heizwert der zur stoffwirtschaftlichen Nutzung abgezogene Entspannungsgaskomponente entsprechende Gasmenge werden durch ein aus Kohle hergestelltes Brenngas ersetzt.

Durch die Leitung 1 werden 13,85 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Prozeßerdgas und Leitung 3 33 t/h Wasserdampf dem bei etwa 2,5 MPa arbeitenden Reformier 4 zugeführt. Es entstehen 55,5 $\cdot 10^3 m^3(N)/h$ Methanolsynthesegas, bestehend aus etwa 74 % H_2 , 17 % CO , 6 % CO_2 , 25 % CH_4 und 0,5 % N_2 , die nach ihrer Kompression durch die Leitung 5 der Methanolsynthese 6 zugeführt werden.

Aus der Methanolsynthese 6 werden durch die Leitung 7 $16,8 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Kreislaufentspannungsgas, bestehend aus etwa 84 % H_2 , 4,5 % CO , 3,5 % CO_2 , 7 % CH_4 , 1 % N_2 sowie im wesentlichen Spuren von Wasser, Methanol, höheren Alkoholen und Dimethyläther abgezogen. Das bei der Synthese 6 entstandene Methanol wird durch die Leitung 8 über die Entspannung 9 und die Leitung 10 in den Abscheider 11 auf einen Druck von etwa 0,3 MPa entspannt, wobei die Abtrennung der im Methanol noch gelösten Gase erfolgt. Diese werden als Produktentspannungsgase durch die Leitung 12 abgeleitet, dem Kreislaufentspannungsgas der Leitung 7 und gemeinsam mit diesem durch die Leitung 13 der nach einem gemischten Tieftemperatur-Druckwechseladsorptionsverfahren arbeitenden Gastrennanlage 38 zugeführt.

Das im Abscheider 11 anfallende Methanol wird als Roh-Methanol durch die Leitung 14 der Destillationsanlage 15 zugeführt und von dort als Rein-Methanol durch die Leitung 16 abgezogen. Die durch die Leitung 16 abgezogene Methanolmenge beträgt ca. 16,6 t/h.

Die der Gastrennanlage 38 zugeführten Entspannungsgase werden zunächst einer unter Druck und bei etwa 213 K arbeitenden Methanolwäsche unterzogen und dadurch vorzugsweise das im Entspannungsgas enthaltene CO_2 zusammen mit anderen Spurenverunreinigungen ausgewaschen. Die Zuführung des benötigten Methanols erfolgt aus der Leitung 14 über die Leitung 39. Durch die Leitung 40 werden $0,5 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ CO_2 , die bei der Regenerierung des Methanols anfallen, der Methanolsynthese 6 zugeführt. Die von CO_2 befreiten Entspannungsgase werden dann innerhalb der Gastrennanlage 38 mittels Druckwechseladsorption in eine hochkonzentrierte H_2 -Fraktion und in eine Restgasfraktion getrennt. Etwa $11,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ H_2 werden nach ihrer Kompression durch die Leitung 41 der NH_3 -Synthese 24 zugeführt. Gleichzeitig werden aus einer Luftzerlegungsanlage 42 etwa $3,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ hochreiner N_2 durch die Leitung 43 der NH_3 -

Synthese 24 zugeführt. In der NH_3 -Synthese 24 erfolgt die Reaktion des zugeführten H_2 und des zugeführten N_2 zu NH_3 . Dabei entstehen 5,7 t/h NH_3 . Dieses wird durch die Leitung 25, die Entspannung 26, die Leitung 27, den Abscheider 28 und die Leitung 30 zur weiteren Verwendung abgezogen.

Die sehr geringen Mengen Kreislaufentspannungsgas der Synthese 24 und Produktentspannungsgas des Abscheiders 28 werden durch die Leitungen 29 und 31 abgezogen und über die Leitung 32 dem Reformier 4 zugeführt und dort verbrannt. Gegebenenfalls können diese auch über Dach geleitet werden.

Die in der Gastrennanlage 38 bei der Druckwechseladsorption anfallende Restgasfraktion, die vorzugsweise aus CO , N_2 , CH_4 und geringen Mengen H_2 besteht, wird über die Leitung 44 dem Reformier 4 zugeführt und dort verbrannt. Zum Ausgleich der in der Gastrennanlage 38 abgetrennten Wasserstoffmenge und der Wärmebilanz des Brenngases im Reformier 4 werden aus der Luftzerlegungsanlage 42 durch die Leitung 45 $4,6 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ O_2 der nach dem Winklervorgang arbeitenden Kohlevergasungsanlage 46 zugeführt, $18,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Brenngas hergestellt und über die Leitung 47 dem Reformier 4 zugeleitet und verbrannt.

Bei dieser erfindungsgemäßen Kombination benötigt der Gesamtprozeß $13,85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Prozeßerdgas und $18,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Brenngas aus Kohle, wozu ca. 15 t/h Braunkohlenschwelkoks benötigt werden.

Beispiel 3

Gemäß Fig. 4 werden die im Beispiel 1 beschriebenen Anlagen zur gleichzeitigen Gewinnung von Methanol und NH_3 erfindungsgemäß durch eine nach dem Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage 48 miteinander kombiniert. Analog Beispiel 2 werden die gleichen Erdgasmengen, wie im Beispiel 1 als Prozeß-

erdgas eingesetzt, d. h. $10,6 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Prozeßerdgas der Methanolsynthese und $3,25 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Prozeßerdgas der Ammoniaksynthese, insgesamt also $13,85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$. Der Erdgaseinsatz für Brenngase, d. h. $1,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ der Methanolsynthese und $2,35 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ der Ammoniaksynthese, insgesamt also $3,85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ sowie die dem Heizwert der zur stoffwirtschaftlichen Nutzung abgezogene Entspannungsgaskomponente entsprechende Gasmenge werden durch ein aus Kohle hergestelltes Brenngas ersetzt.

Durch die Leitung 1 werden $13,85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Prozeßerdgas und Leitung 3 33 t/h Wasserdampf dem bei etwa $2,5 \text{ MPa}$ arbeitenden Reformier 4 zugeführt. es entstehen etwa $55,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Methanolsynthesegas, bestehend aus etwa $74 \% \text{ H}_2$, $17 \% \text{ CO}$, $6 \% \text{ CO}_2$, $2,5 \% \text{ CH}_4$ und $0,5 \% \text{ N}_2$, die nach ihrer Kompression durch die Leitung 5 der Methanolsynthese 6 zugeführt werden. Aus der Methanolsynthese 6 werden durch die Leitung 7 $15 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Kreislaufentspannungsgas, bestehend aus etwa $82 \% \text{ H}_2$, $4 \% \text{ CO}$, $3 \% \text{ CO}_2$, $9 \% \text{ CH}_4$ und $2 \% \text{ N}_2$ sowie im wesentlichen Spuren von Wasser, Methanol, höheren Alkoholen und Dimethyläther abgezogen. Das bei der Synthese 6 entstandene Methanol wird durch die Leitung 8 über die Entspannung 9 und die Leitung 10 in den Abscheider 11 auf einen Druck von etwa $0,3 \text{ MPa}$ entspannt, wobei die Abtrennung der im Methanol noch gelösten Gase erfolgt. Diese werden als Produktentspannungsgas durch die Leitung 12 abgeleitet, dem Kreislaufentspannungsgas der Leitung 7 und gemeinsam mit diesem durch die Leitung 13 der nach dem Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gas-trennanlage 48 zugeführt.

Das im Abscheider 11 anfallende Methanol wird als Roh-Methanol durch die Leitung 14 der Destillationsanlage 15 zugeführt und von dort als Rein-Methanol durch die Leitung 16 abgezogen. Die durch die Leitung 16 abgezogene Methanolmenge beträgt ca. $17,8 \text{ t/h}$.

Die der Gastrennanlage 48 zugeführten Entspannungsgase werden zunächst einer unter Druck und bei etwa 213 K arbeitenden Methanolwäsche unterzogen und dadurch vorzugsweise das im Entspannungsgas enthaltene CO_2 zusammen mit anderen Spurenverunreinigungen ausgewaschen. Die Zuführung des benötigten Methanols erfolgt aus der Leitung 14 über die Leitung 39. Durch die Leitung 40 werden $0,54 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ CO_2 , die bei der Regenerierung des Methanols anfallen, der Methanolsynthese 6 zugeführt. Die von CO_2 befreiten Entspannungsgase werden dann innerhalb der Gastrennanlage 48 weiter abgekühlt und durch Partialkondensation und ggf. Rektifikation in mindestens je eine Gas- und eine Flüssigphase getrennt. Eine der Gasphasen besteht aus $11,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ hochkonzentriertem H_2 . Sie wird nach ihrer Kompression durch die Leitung 41 der NH_3 -Synthese 24 zugeführt. Gleichzeitig werden aus der Luftzerlegungsanlage 42 etwa $4 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ hochreiner N_2 durch die Leitung 43 der NH_3 -Synthese 24 zugeführt, dort zusammen mit dem H_2 aus der Leitung 41 zu NH_3 synthetisiert. Dabei entstehen ca. 5,85 t/h NH_3 . Das Ammoniak wird durch die Leitungen 25 über die Entspannung 26, die Leitung 27, den Abscheider 28 und die Leitung 30 zur weiteren Verwendung abgezogen.

Die sehr geringen Mengen Kreislaufentspannungsgas und Produktentspannungsgas aus den Leitungen 29 und 31 werden über die Leitung 32 dem Reformier 4 zugeführt und dort verbrannt.

In der Gastrennanlage 48 werden bei der Tieftemperaturzerlegung ca. $0,54 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ einer CO-Fraktion gewonnen und durch die Leitungen 49 und 50 der Methanolsynthese 6 zugeführt. Prinzipiell ist es auch möglich, die CO-Fraktion aus der Leitung 49 über die Leitung 51 anderen Verbrauchern, beispielsweise einer Oxosynthese, zuzuführen. Die in der Gastrennanlage 48 bei der Tieftemperaturzerlegung anfallende Restfraktion, die vorzugsweise aus CO und CH_4 im Gemisch mit N_2 und Ar besteht, wird durch die Leitung 44 dem Reformier 4 zugeführt und dort verbrannt.

Zum Ausgleich der in der Gastrennanlage 48 abgetrennten H_2 - und CO -Mengen sowie der Wärmebilanz des Brenngases im Reformer 4 werden aus der Luftzerlegungsanlage 42 durch die Leitung 45 ca. $4,7 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ O_2 der nach dem Winklerverfahren arbeitenden Kohlevergasungsanlage 46 zugeführt, dort ca. $23,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ Brenngas hergestellt und über die Leitung 47 dem Reformer 4 zugeleitet und verbrannt. Bei dieser erfindungsgemäßen Kombination benötigt der Gesamtprozeß $13,85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ Prozeßerdgas und $23,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ Brenngas aus Kohle, wozu ca. $15,3 \text{ t/h}$ Braunkohlenschwelkoks benötigt werden. Die Methanolproduktion beträgt $17,8 \text{ t/h}$ und die Ammoniakproduktion $5,85 \text{ t/h}$.

Beispiel 4

Gemäß Fig. 5 werden in einer selbständig betriebenen integrierten Methanolsyntheseanlage mit der gleichen Leistung, wie im Beispiel 1 angeführt (ca. 100 kt/a Methanol), durch das Förderorgan 52 $30,4 \text{ t/h}$ Braunkohlenschwelkoks, Leitung 53 $9,35 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ O_2 und Leitung 54 29 t/h Wasserdampf dem nach dem Winklerverfahren arbeitenden Generator 55 zugeführt. Dabei entstehen etwa $42,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ rohes Synthesegas, bestehend aus etwa $43,5 \% H_2$, $30,4 \% CO$, $23,8 \% CO_2$ und $23 \% N_2$, Ar und CH_4 . Ein Teilstrom von $20 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ dieses Synthesegases wird durch die Leitung 56 der Konvertierung 57 zugeführt und dort das CO konvertiert. Durch die Leitung 58 verlassen $25 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ konvertiertes Gas mit einem Gehalt von $54,9 \% H_2$, $4 \% CO$, $39,3 \% CO_2$ und $1,8 \% N_2$, Ar und CH_4 die Konvertierung 57.

Ein weiterer Teilstrom von $22,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3(N)/h$ des rohen Synthesegases werden durch die Leitung 59 dem konvertierten Synthesegas der Leitung 58 zugemischt und die Mischung über die Leitung 60 der Methanolwäsche 61 zugeführt. In dieser Wäsche werden das CO_2 bis auf den für die Synthese erforderlichen Gehalt von $7,3 \%$ sowie die noch in Spuren enthaltenen Schwe-

felverbindungen entfernt. Dadurch entstehen $34 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Methanolsynthesegas mit einer Zusammensetzung von 67,5 % H_2 , 22,7 % CO , 7,3 % CO_2 und 2,5 % N_2 , Ar und CH_4 , das nach seiner Kompression durch die Leitung 62 der Methanolsynthese 6 zugeführt wird.

Die im Methanolsynthesegas enthaltenen Inertgase N_2 , Ar und CH_4 sowie die nicht an der Reaktion teilgenommenen Komponenten H_2 , CO und CO_2 werden durch die Leitung 7 als Kreislaufentspannungsgas aus der Methanolsynthese 6 abgezogen. Die abgezogene Menge beträgt etwa $5,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ und besteht aus etwa 59,1 % H_2 , 15,4 % CO , 18,2 % CO_2 und 7,3 % N_2 , Ar und CH_4 sowie im wesentlichen Spuren von Wasser, Methanol, höheren Alkoholen und Dimethyläther. Das bei der Synthese 6 entstandene Methanol wird durch die Leitung 8 über die Entspannung 9 und die Leitung 10 in den Abscheider 11 auf einen Druck von etwa 0,3 MPa entspannt. Dabei erfolgt eine Abtrennung der im Methanol noch gelösten Gase, die als Produktentspannungsgas im wesentlichen mit den Komponenten H_2 , N_2 , Ar, CO , CH_4 , CO_2 und CH_3OH durch die Leitung 12 abgeleitet und dem Kreislaufentspannungsgas der Leitung 7 zugeführt werden. Durch die Leitung 13 werden beide Gase als Entspannungsgase der Methanolsynthese abgefackelt. Bei Bedarf von Heizgas können diese Entspannungsgase auch einem Heizgasnetz zugeführt werden. Die durch die Leitung 16 abgezogene Methanolmenge beträgt etwa 12,5 t/h. Der Verbrauch an Braunkohlenschwelkoks beträgt etwa 30,4 t/h.

Beispiel 5

Gemäß Fig. 6 werden bei der erfindungsgemäß ausgerüsteten Methanolsyntheseanlage die gleichen Mengen Braunkohlenschwelkoks, O_2 und Wasserdampf wie im Beispiel 4 verwendet, d. h. dem nach dem Winklerverfahren arbeitenden Generator 55 werden durch das Förderorgan 52 30,4 t/h Braunkohlenschwelkoks, Leitung 52 $9,35 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ O_2 und die Leitung 53 29 t/h Wasserdampf

zugeführt. Dabei entstehen etwa $42,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ rohes Synthesegas, bestehend aus etwa 43,5 % H_2 , 30,4 % CO , 23,8 % CO_2 und 2,3 % N_2 , Ar und CH_4 . Ein Teilstrom von $17,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ dieses rohen Synthesegases wird durch die Leitung 56 der Konvertierung 57 zugeführt und dort das CO konvertiert. Durch die Leitung 58 verlassen $22,4 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ konvertiertes Gas mit einem Gehalt von 54,9 % H_2 , 4 % CO , 39,3 % CO_2 und 1,8% N_2 , Ar und CH_4 die Konvertierung 57.

Ein weiterer Teilstrom von $24,3 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ des rohen Synthesegases werden durch die Leitung 59 dem konvertierten Synthesegas in Leitung 58 zugemischt und über die Leitung 60 der Methanolwäsche 61 zugeführt. In dieser Wäsche werden das CO_2 bis auf den für die Synthese erforderlichen Gehalt von 7,9 % sowie die noch in Spuren enthaltenen Schwefelverbindungen entfernt. Dadurch entstehen etwa $34 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ Methanolsynthesegas mit einer Zusammensetzung von 64,9 % H_2 , 24,5 % CO , 7,9 % CO_2 und 2,7 % N_2 , Ar und CH_4 , das nach seiner Kompression durch die Leitung 62 der Methanolsynthese 6 zugeführt wird. Zusätzlich wird der Synthese 6 hochkonzentrierter Wasserstoff zugeführt, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird. Dazu wird das durch die Leitung 7 aus der Synthese 6 abgezogene Kreislaufentspannungsgas zusammen mit dem Produktentspannungsgas der Leitung 12 durch die Leitung 13 als Entspannungsgas der Methanolsynthese der nach dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren arbeitenden Gastrennanlage 38 zugeführt. Die Menge beträgt etwa $5,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ und besteht aus etwa 59,1 % H_2 , 15,4 % CO , 18,2 % CO_2 und 7,3 % N_2 , Ar und CH_4 sowie im wesentlichen Spuren von Wasser, Methanol, höheren Alkoholen und Dimethyläther. In der Gastrennanlage 38 werden die Entspannungsgase in eine hochkonzentrierte H_2 -Fraktion und in eine Restgasfraktion getrennt. Etwa $2,7 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$ H_2 werden aus der Gastrennanlage 38 abgezogen und durch die Leitung 41 der Methanolsynthese zugeführt.

Das bei der Synthese entstandene Methanol wird durch die Leitung 8 über die Entspannung 9, die Leitung 10 in den Abschei-

eingeleitet und von dort als Rein-Methanol durch die Leitung 16 abgezogen. Die durch die Leitung 16 abgezogene Methanolmenge beträgt etwa 13,6 t/h.

Die in der Gastrennanlage 38 anfallende Restgasfraktion, die vorzugsweise aus CO , CO_2 , N_2 , Ar , CH_4 und geringen Mengen H_2 besteht, wird über die Leitung 44 abgefackelt. Bei Bedarf von Heizgas kann diese Fraktion auch einem Heizgasnetz zugeführt werden. Bei diesem Beispiel beträgt die gewonnene Methanolmenge etwa 13,6 t/h. Der Verbrauch an Braunkohlenschwefelskoks beträgt etwa 30,4 t/h.

In der nachfolgenden Tabelle werden die Leistungsparameter der Methanolsyntheseeinrichtungen und der Ammoniakanlagen mit den in den Beispielen 1 bis 5 näher erläuterten Technologien miteinander verglichen. Im Vergleich zu bekannten Technologien, bei denen die Entspannungsgase der Methanolsynthese verbrannt werden (Beispiele 1 und 4) lassen sich mit den erfindungsgemäßen Ausführungsformen (Beispiele 2, 3 und 5) folgende Effekte erzielen:

Ausführungsformen gemäß den Beispielen 2 und 3 gegenüber Beispiel 1:

- Bei gleichem Einsatz von Prozeßerdgas wird bei nahezu konstanter Ammoniakproduktion die Methanolproduktion um mehr als 30 bzw. mehr als 40 % gesteigert.
- Es wird kein Erdgas als Brenngas verwendet, das Erdgas wird einer weitgehenden stoffwirtschaftlichen Nutzung zugeführt.
- Das erforderliche Heizgas wird aus einem festen Brennstoff hergestellt.
- Bei der Ammoniakproduktion fallen nahezu keine Purggase an, wodurch die Ökonomie der Ammoniakproduktion wesentlich gesteigert wird.

- Die spezifische Entspannungsgasmenge pro Tonne Methanol wird um 10 bzw. 25 % verringert. Dadurch erhöht sich die Effektivität der Methanolerzeugung.
- Es entfallen die gesamten Stufen der Gaserzeugung und Gasreinigung zur Herstellung von Ammoniaksynthesegas sowie die Wasserstoffrückgewinnungsanlage für die Purgegaszerlegung der Entspannungsgase der Ammoniaksynthese.

Ausführungsform gemäß dem Beispiel 5 gegenüber Beispiel 4:

- Bei gleichem Brennstoffverbrauch sowie gleicher Kapazität der Gaserzeugungs- und -reinigungsanlage wird die Methanolproduktion um ca. 9 % gesteigert.

Tabelle: Vergleich der Kennziffern für die in den Beispielen 1 bis 5 näher erläuterten Technologien

	Dim.	Beispiel				
		1	2	3	4	5
Prozeßerdgas ges.	I	13,85	13,85	13,85	-	-
Erdgas als Brenn- gas ges.	I	3,85	-	-	-	-
Braunkohlen- schwelkoks	II	-	15,0 ¹⁾	15,0 ¹⁾	30,4 ²⁾	30,4 ²⁾
Prozeßdampf	II	33,0	33,0	33,0	29,0	29,0
Sauerstoff	I	-	4,6	4,7	9,35	9,35
Stickstoff	I	-	3,9 ³⁾	4,0 ³⁾	-	-
Methanolsyn- thesegas	I	43,0	55,5	55,5	34,0	34,0
Entspannungs- gas der Methanol- synthese	I	14,0	16,8	15,0	5,5	5,9
Produkte der Gastrennanlage:						
H ₂	I	-	11,2 ³⁾	11,5 ³⁾	-	2,7 ⁴⁾
CO	I	-	-	0,54	-	-
CO ₂	I	-	0,5	0,44	-	-
Rest	I	-	5,1	2,52	-	3,2
NH ₃ -Synthesegas	I	15,5	-	-	-	-
Purgegas der NH ₃ -Synthese	I	1,0	-	-	-	-
Methanolpro- duktion	II	12,5	16,6	17,8	12,5	13,6
Ammoniakpro- duktion	II	5,7	5,7	5,85	-	-
spezifische Ent- spannungsgasmenge	III	1,12	1,01	0,843	0,44	0,434

Es bedeuten:

Dimension I $10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{h}$

Dimension II t/h

Dimension III $10^3 \text{ m}^3(\text{N})/\text{t CH}_3\text{OH}$

Fußnote 1) für Brenngas

2) für Prozeßgas

3) für NH₃-Synthese

4) für CH₃OH-Synthese

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Behandlung und Weiterverwendung von Entspannungsgasen, die bei der Durchführung einer Methanolsynthese zwangsweise anfallen und im wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Methan sowie Spuren von Methanol, höheren Alkoholen, Dimethyläther und Aminen bestehen, gegebenenfalls in Verbindung mit einer gleichzeitig betriebenen Ammoniaksynthese und/oder Hydrierprozessen, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallenden Entspannungsgase weitgehend stoffwirtschaftlich genutzt werden, indem die Methanolsyntheseanlage mit einer Gastrennanlage und Verbrauchern der Produkte der Gastrennanlage kombiniert wird, dazu die Entspannungsgase der Gastrennanlage zugeführt werden, dort eine hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion abgetrennt, abgezogen und zur Durchführung von chemischen Synthesen und/oder Hydrierprozessen verwendet wird, bei der Abtrennung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion gleichzeitig Vor-, Zwischen- und/oder Restfraktionen gewonnen, abgezogen und bei der Herstellung des Synthesegases für die Methanolsynthese und/oder bei der Verarbeitung des Synthesegases zu Methanol und/oder bei anderen Verbrauchern, gegebenenfalls auch als Heizgas, eingesetzt werden und wobei die durch die stoffwirtschaftliche Nutzung der Entspannungsgase dem Gesamtprozeß entzogene Heizgasmenge durch direkte Verbrennung des für die Methanolsynthese verwendeten Primärenergieträgers und/oder eines beliebigen Brenngases und/oder durch Zufuhr von Fremdwärme kompensiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gastrennanlage nach dem Adsorptionsverfahren, vorzugsweise nach dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren und/oder dem Tieftemperaturverfahren und /oder dem Permeationsverfahren, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung einer chemischen Wäsche betrieben wird.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannungsgase in der nach dem Adsorptionsverfahren, vorzugsweise nach dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren oder dem Permeationsverfahren arbeitenden Gastrennanlage in eine hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion und eine Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, zerlegt und die gewonnenen Fraktionen zur weiteren Verwendung abgezogen werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannungsgase in der nach dem Adsorptionsverfahren, vorzugsweise nach dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren oder dem Permeationsverfahren und dem Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage in je eine Kohlendioxid-Fraktion, eine hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion und eine Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, zerlegt und die gewonnenen Fraktionen zur weiteren Verwendung abgezogen werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannungsgase in der nach dem Tieftemperaturverfahren arbeitenden Gastrennanlage in je eine Kohlendioxid-Fraktion, eine hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion und eine Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, zerlegt und die gewonnenen Fraktionen zur weiteren Verwendung abgezogen werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nach dem Adsorptionsverfahren, vorzugsweise dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren oder dem Permeationsverfahren gemäß Punkt 3 arbeitenden Gastrennanlage eine chemische Wäsche vorgeschaltet wird, in der bei der Regeneration der Waschflüssigkeit eine Kohlendioxid-Fraktion gewonnen und

zur weiteren Verwendung abgezogen wird und die von Kohlendioxid befreiten Entspannungsgase der weiteren Zerlegung nach dem Adsorptionsverfahren oder dem Permeationsverfahren gemäß Punkt 3 zugeführt werden.

7. Verfahren nach Punkt 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit für die chemische Wäsche gemäß Punkt 6 Monoäthanolamin oder eine heiße Pottaschelösung verwendet wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewinnung der Kohlendioxid-Fraktion in der nach dem Adsorptions- oder Permeations- und Tieftemperaturverfahren gemäß Punkt 4 bzw. nach dem Tieftemperaturverfahren gemäß Punkt 5 arbeitenden Gastrennanlage durch eine physikalische Wäsche der Entspannungsgase vorzugsweise mit Methanol unter Druck bei abgesenkten Temperaturen und anschließender Erwärmung und Entspannung des Methanols erfolgt.
9. Verfahren nach Punkt 1, 2, 4 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion gemäß Punkt 3 bzw. Punkt 4 die ggf. gemäß Punkt 6 bzw. 8 vom Kohlendioxid befreiten Entspannungsgase unter Druck einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage zugeführt, dort der Wasserstoff unter Druck ohne Teilnahme am Adsorptionsprozeß von den Restkomponenten getrennt, dazu die Restkomponenten adsorbiert und durch Druckabsenkung wieder desorbiert und beide Fraktionen als gewonnene hochkonzentrierte und hochreine Wasserstoff-Fraktion und Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon, Methan und gegebenenfalls Kohlendioxid enthält, zur weiteren Verwendung abgezogen werden.
10. Verfahren nach Punkt 1, 2, 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung der hochkonzentrierten Wasserstoff-Fraktion gemäß Punkt 5 die gemäß Punkt 6 bzw. 8 vom Kohlendioxid befreiten Entspannungsgase unter Druck abgekühlt, teilweise

verflüssigt, in einen Abscheider eingeleitet, dabei in eine hochkonzentrierte technische Wasserstoff-Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt, als gewonnene hochkonzentrierte technische Wasserstoff-Fraktion unter Druck aus dem Abscheider abgezogen, die Restgasfraktion, die im wesentlichen noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Methan enthält, aus dem Abscheider entspannt, beide Fraktionen erwärmt und zur weiteren Verwendung abgezogen werden.

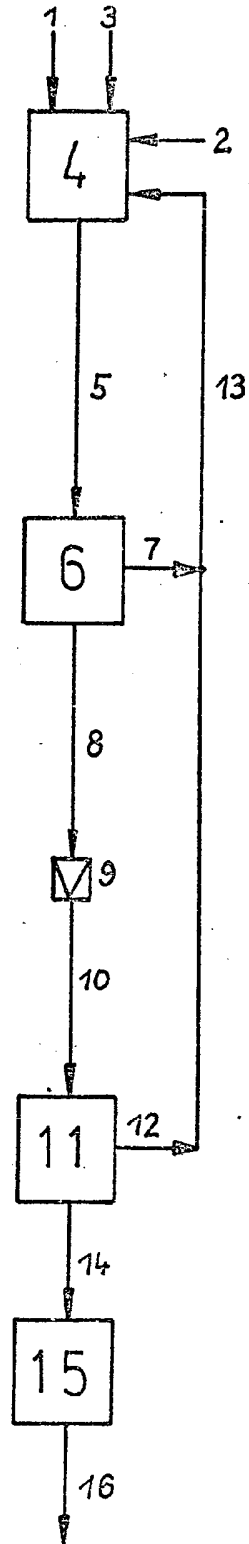
11. Verfahren nach Punkt 1, 2, 5 und 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Tieftemperaturzerlegung gemäß Punkt 10 aus dem Abscheider entspannte Restgasfraktion durch weitere teilweise Verflüssigung, Entspannung und Abscheidung bzw. durch Rektifikation in eine mit Kohlenmonoxid angereicherte und von den Inerten Stickstoff, Argon und Methan weitgehend abgereicherte Fraktion und eine Abfallfraktion zerlegt, alle Fraktionen erwärmt und zur weiteren Verwendung abgezogen werden.
12. Verfahren nach Punkt 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Gastrennanlage nach einem der Punkte 1 bis 11 gewonnene Kohlendioxidfraktion dem Synthesegas für die Methanolsynthese wieder zugemischt wird.
13. Verfahren nach Punkt 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Gastrennanlage nach einem der Punkte 1 bis 11 gewonnene hochkonzentrierte Wasserstoff-Fraktion einer Ammoniaksynthese und/oder Methanolsynthese und/oder Hydrierprozessen zugeführt wird, wobei die zur Durchführung der Ammoniaksynthese erforderliche Stickstoffmenge gegebenenfalls in einer Luftzerlegungsanlage und/oder durch Mehrzufuhr von Luft in einen vorhandenen Reformer und die zur Durchführung der Methanolsynthese erforderliche Kohlenmonoxid- und/oder Kohlendioxidmenge durch Festlegung eines geeigneten Betriebssystems für die Synthesegaser-

zeugung und/oder in der Gastrennanlage und/oder in externen Anlagen gewonnen werden.

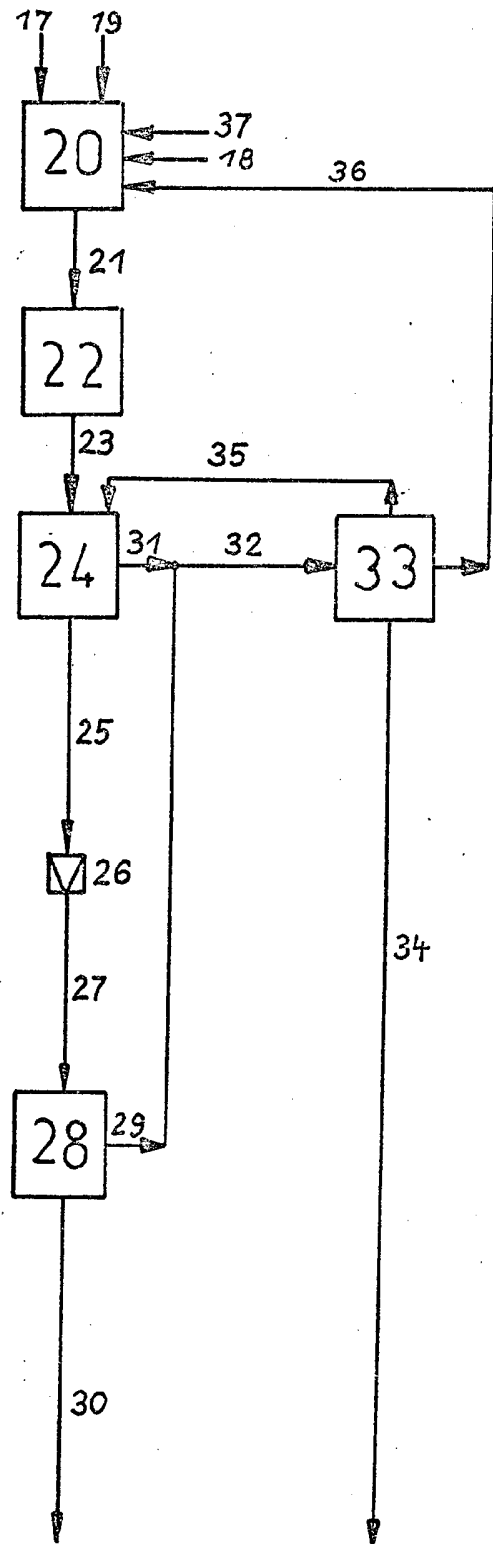
14. Verfahren nach Punkt 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Gastrennanlage nach einem der Punkte 1 bis 11 gewonnenen Restgasfraktion und/oder Abfallfraktion als Brenngas vorzugsweise der Synthesegasherstellung für die Methanolsynthese und/oder entsprechend ihrem Gebrauchswert anderen Verbrauchern zugeführt werden.
15. Verfahren nach Punkt 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Gastrennanlage gemäß Punkt 11 gewonnene mit Kohlenmonoxid angereicherte Fraktion dem Synthesegas für die Methanolsynthese und/oder entsprechend ihrem Gebrauchswert anderen Verbrauchern zugeführt wird.
16. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die stoffwirtschaftliche Nutzung der Entspannungsgase dem Gesamtprozeß entzogene Heizgasmenge durch ein Brenngas kompensiert wird, das aus Kohle hergestellt wird.
17. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die durch stoffwirtschaftliche Nutzung der Entspannungsgase dem Gesamtprozeß entzogene Heizgasmenge durch Nuklearwärme kompensiert wird.

Hierzu gehören 4 Blatt Zeichnungen.

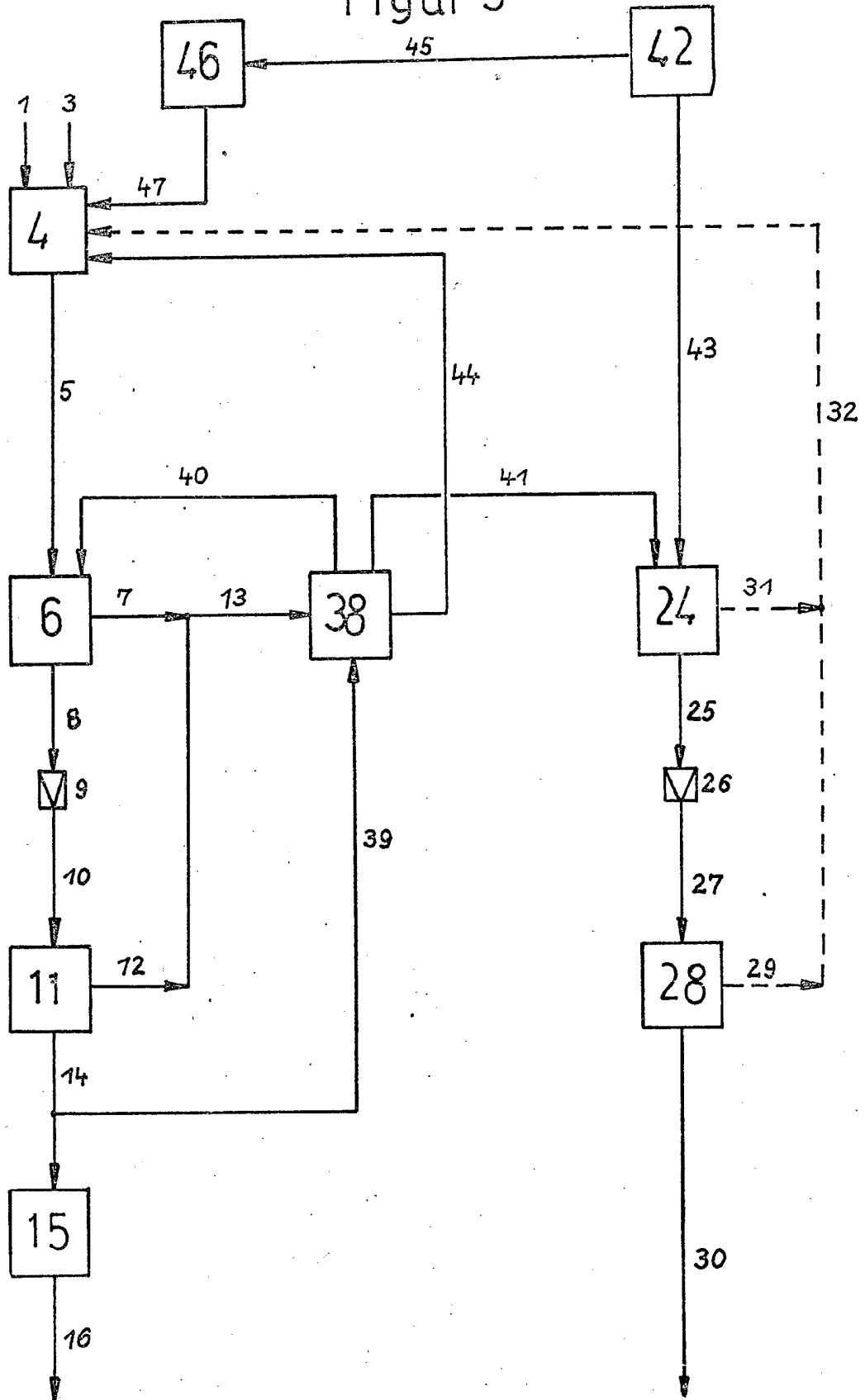
Figur 1



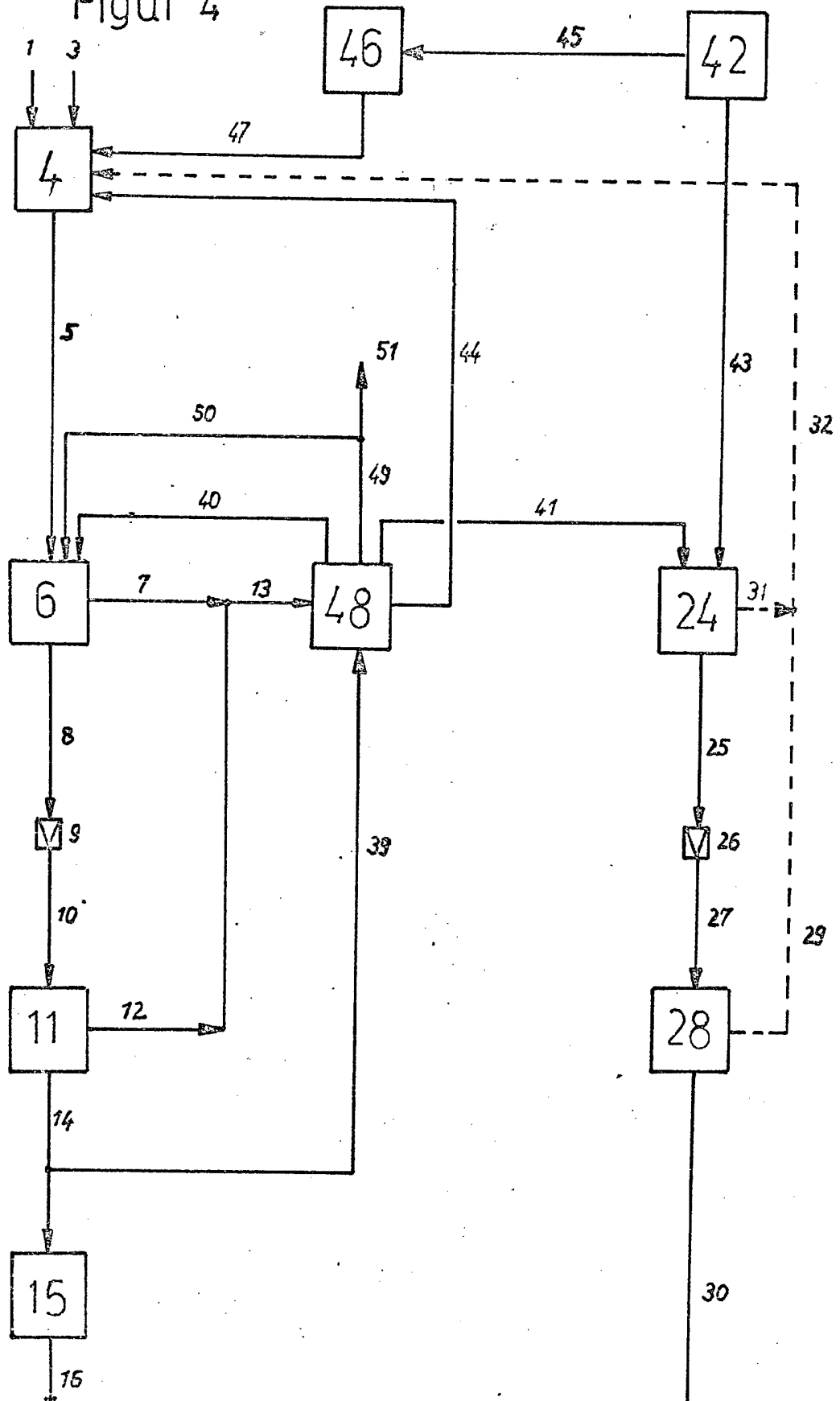
Figur 2



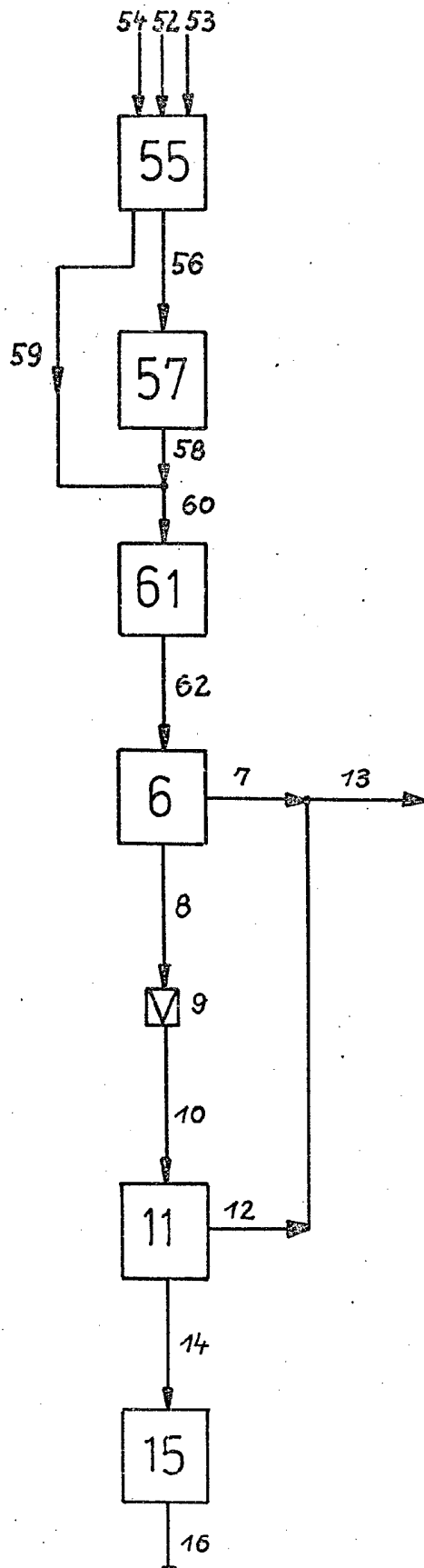
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

