

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2008 (07.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/092603 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/14 (2006.01) **C10G 5/04** (2006.01)
C07C 7/11 (2006.01) **C10L 3/10** (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)

[DE/DE]; Tattenkofener Strasse 25, 82538 Geretsried (DE).

(74) **Anwalt: TRAGSDORF, Bodo**; Heinrich-Heine Strasse 3, 06844 Dessau (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/000560

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Januar 2008 (25.01.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 005 494.9 30. Januar 2007 (30.01.2007) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DGE DR.-ING. GÜNTHER ENGINEERING GMBH** [DE/DE]; Hufelandstrasse 33, 06886 Wittenberg (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GÜNTHER, Lothar**

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD AND PLANT FOR EXTRACTING LIQUID METHANE FROM CRUDE GAS, IN PARTICULAR BIO-GAS, CONTAINING METHANE AND CARBON DIOXIDE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND ANLAGE ZUR GEWINNUNG VON FLÜSSIGEM METHAN AUS METHAN- UND KOHLENDIOXIDHALTIGEN ROHGASEN, INSBESONDERE BIOGAS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for extracting liquid methane from crude gas, in particular biogas, containing methane and carbon dioxide, and to a plant suitable for carrying out the method. The invention aims at devising a method for extracting liquid methane from crude gas containing methane and carbon dioxide which allows methane to be liquefied using byproducts which result from the separation of methane from crude gas, thus overcoming the disadvantages of the known prior art. The solution proposed for that purpose is to bring the crude gas into contact with an amine-containing washing solution, whereupon the CO₂ and sulphur compounds contained in the crude gas are bound in the washing solution and methane is produced. The contaminated washing solution is regeneratively processed in such a manner that a purified CO₂ gas stream is separated and liquefied in a condenser. The separated dried methane is compressed in a compressor stage to a pressure of at least 5 bars and liquefied by evaporation of liquid CO₂ or by gradual evaporation of liquid CO₂ and liquid nitrogen or oxygen. The liquefied methane is finally compressed for storage. The proposed solution allows liquefied methane of natural gas quality to be produced as end product in an economical manner, for example with biogas as the starting product, and in a continuous process that uses the byproducts of the processing stages for liquefaction.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen, insbesondere Biogas, und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen geschaffen werden, das eine Verflüssigung des Methans unter Verwendung von Nebenprodukten ermöglicht, die bei der Abtrennung von Methan aus Rohgas entstehen. Hierzu wird als Lösung vorgeschlagen, dass das Rohgas mit einer aminhaltigen Waschlösung in Kontakt gebracht, wobei im Rohgas enthaltenes CO₂ und Schwefelverbindungen in der Waschlösung gebunden werden und Methan erhalten wird. Die verunreinigte Waschlösung wird regenerativ aufgearbeitet und dabei ein gereinigter CO₂ Gasstrom abgetrennt, der in einem Kondensator verflüssigt wird. Das abgetrennte, getrocknete Methan wird in einer Verdichterstufe auf einen Druck von mindestens (5) bar komprimiert und durch Verdampfung von flüssigem CO₂ oder einer stufenweisen Verdampfung von flüssigem CO₂ und flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff verflüssigt. Das verflüssigte Methan wird abschließend zur Lagerung komprimiert. Die vorgeschlagene Lösung ermöglicht eine wirtschaftliche Herstellung von verflüssigtem Methan in Erdgasqualität als Endprodukt, z.B. ausgehend von Biogas, in einem durchgängigen Verfahrensprozess, wobei im Rahmen der Prozessstufen entstehende Nebenprodukte zur Verflüssigung genutzt werden.

WO 2008/092603 A1



MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Verfahren und Anlage zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen, insbesondere Biogas

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen, insbesondere Biogas, und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage.

Biogas entsteht durch anaerobe (sauerstofffreie) Vergärung von organischem Material und wird als regenerative Energiequelle genutzt. In Abhängigkeit von den Ausgangsstoffen, biomassehaltige Rohstoffe, Wirtschaftsdünger, wie Gülle und Mist, nachwachsende Rohstoffe, wird in Klärgas, Deponiegas und Biogas unterschieden.

Durch thermo-chemische Prozesse in der Industrie, wie die Vergasung, werden ebenfalls methanhaltige Gase gewonnen.

Auch das bei der Rohöldestillation anfallende Raffineriegas enthält Methan.

Vorgenannte Gase enthalten außerdem noch Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff sowie geringe Restmengen anderer chemischer Stoffe.

Aus der DE 10 200 051 952 B3 ist ein Verfahren zur Herstellung von Methan und flüssigem Kohlendioxid aus Raffinerie- und/oder Biogas bekannt, nach dem Methan mit einer Reinheit von bis zu 98 % erhalten werden kann. Das als Nebenprodukt anfallende CO₂ wird auf eine Temperatur von 40 bis 60 °C abgekühlt, wobei das im Gasstrom enthaltene Wasser kondensiert und abgeführt wird. In einem gesonderten Wärmetauscher wird das CO₂ mittels Kühlwasser verflüssigt, wobei im Gasstrom enthaltenes Kohlendioxid kondensiert. Nicht kondensierte Anteile werden in einem nachgeschalteten Abscheider abgetrennt. Das flüssige CO₂ wird in einem weiteren Wärmetauscher auf Temperaturen von 0 bis -10 °C gekühlt und in einem Absorber entspannt und anschließend unter Druck (20 bis 46 bar) in einem Behälter zwischengelagert.

Eine Einspeisung von Methan in ein herkömmliches Erdgasnetz ist nur zu bestimmten Zeiten in festgelegten Mengen möglich und erfordert eine Zwischenspeicherung des Methans, wobei dieses auf einen Druck von ca. 70 bar komprimiert werden muss.

Methan kann nach an sich bekannten Verfahren mittels geeigneter Kältemittel, wie flüssiger Stickstoff, unter Normaldruck bei Temperaturen von unter -161,4 °C durch Entspannung des flüssigen Stickstoffs verflüssigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen, insbesondere Biogas, zu schaffen, das eine Verflüssigung des Methans unter Verwendung von Nebenprodukten ermöglicht, die bei der Abtrennung von Methan aus Rohgas entstehen. Ferner soll eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage geschaffen werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Verfahrensmerkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Ansprüchen 2 bis 6 angegeben.

Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage ist Gegenstand des Anspruchs 7. Die Ansprüche 8 und 9 beziehen sich auf vorteilhafte Ausgestaltungen der Anlage.

Zur Gewinnung von flüssigem Methan wird das Rohgas mit einer aminhaltigen Waschlösung in Kontakt gebracht, wobei im Rohgas enthaltenes CO₂ und Schwefelverbindungen in der Waschlösung gebunden werden und Methan erhalten wird. Nachfolgend wird die verunreinigte Waschlösung regenerativ aufgearbeitet und dabei aus der Waschlösung ein CO₂-haltiger Gasstrom abgetrennt. Aus diesem werden alle Verunreinigungen, wie Schwefelverbindungen, und Wasser abgetrennt. Das gereinigte CO₂ wird anschließend in einem Kondensator verflüssigt.

Das aus der Waschkolonne abgetrennte, getrocknete Methan wird in einer oder mehreren Verdichterstufen auf einen Druck von mindestens 5 bar komprimiert. Ein hoher Druck von mindesten 50 bar, vorzugsweise bis 70 bar, ist erforderlich, wenn ausschließlich flüssiges CO₂ zur Verflüssigung von Methan eingesetzt wird. Vorzugsweise wird das Methan bis auf einen Druck von 70 bar komprimiert und durch die Verdampfung von flüssigem CO₂ mit Temperaturen von -75 bis -78 °C verflüssigt.

Eine Alternative zur Verflüssigung des Methans bei deutlich geringerem Druck, vorzugsweise 5 bis 10 bar, besteht in einem kombinierten Einsatz von flüssigem CO₂ und flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff. In diesem Fall erfolgt die Verflüssigung des Methans stufenweise, in zwei in Reihe geschalteten Wärmetauschern, wobei das Methan erst mittels flüssigem CO₂ auf eine tiefe Temperatur gekühlt und nachfolgend mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff verflüssigt wird.

Das verflüssigte Methan wird abschließend zur Lagerung in einem Tank komprimiert.

Die vorgeschlagene Verfahrensweise ermöglicht die Herstellung von flüssigem Methan in besonders wirtschaftlicher Weise innerhalb einer Anlage zur Trennung von Methan aus Biogas, unter Verwendung von als Nebenprodukt anfallendem CO₂.

Für die weitere Verwendung des verflüssigten Methans ist es von großem Vorteil, wenn dieses eine hohe Reinheit (mindestens 99,5 %) besitzt.

Verfahrenstechnisch ist dies möglich, wenn die im Kreislauf gefahrene Waschlösung vor der Einleitung in die Waschkolonne vollkommen frei von Verunreinigungen ist und nur noch nicht mehr lösbares CO₂ in geringen Mengen enthält.

Wesentlich ist hierzu, dass die regenerative Aufarbeitung der Waschlösung in zwei Entspannungsstufen erfolgt, wobei in der ersten Entspannungsstufe chemisch gebundenes CO₂ in der flüssigen Phase gelöst wird und entweicht. In der nachfolgenden zweiten Entspannungsstufe, in der bis auf Normaldruck entspannt wird, erfolgt eine weitere Rücklösung von noch physikalisch gebundenem CO₂, das ebenfalls entweicht.

In bestimmten Fällen kann es auch zweckmäßig sein, wenn nur eine Teilmenge des aus der Waschlösung abgetrennten CO₂ verflüssigt wird.

Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage besteht aus einer ein- oder mehrstufigen Waschkolonne zur Abtrennung von Methan aus dem zu behandelnden Rohgas. Die Waschkolonne ist mit einer Kreislaufleitung verbunden, in die als Aggregate zur regenerati-

ven Aufarbeitung der im Kreislauf gefahrenen Waschlösung mindestens ein Wärmetauscher zur Erwärmung der Waschlösung auf Reaktionstemperatur, mindestens eine Entspannungs Vorrichtung zur Abtrennung von CO₂ und ein Wärmetauscher zur Kühlung der Waschlösung auf Normaltemperatur eingebunden sind.

Die aus der Entspannungs Vorrichtung abführende Gasstromleitung ist mit mindestens einem Wärmetauscher zur Abkühlung des Gasstromes und einem Abscheider zur Abtrennung des CO₂ aus dem Gasstrom verbunden. Die CO₂-führende Leitung ist mit einem Kondensator zur Verflüssigung des CO₂ verbunden, das über eine Leitung in einen Lagertank gelangt. In die aus der Waschkolonne abzweigende Leitung zur Abführung des Methans sind eine mehrstufige Verdichterstufe zur Komprimierung des Methans und nachfolgend mindestens ein Wärmetauscher zur Verflüssigung des zugeführten Methans eingebunden. Der Wärmetauscher steht mit einer Leitung zur Zuführung von verflüssigtem CO₂ aus dem Lagertank in Verbindung.

Vorzugsweise ist in die Kreislaufleitung für die Waschlösung, nach der ersten Entspannungs Vorrichtung, eine weitere Entspannungs Vorrichtung zur Entfernung von rückgelöstem CO₂ eingebunden.

Bei einer Verflüssigung des Methans mit verflüssigtem CO₂ und Stickstoff oder Sauerstoff sind nach der Verdichterstufe in die Methangas-Leitung zwei in Reihe geschaltete Wärmetauscher angeordnet, wobei der erste Wärmetauscher mit der Leitung zur Zuführung von verflüssigtem CO₂ verbunden ist, zur Kühlung des Methans, und der zweite Wärmetauscher mit einer Leitung zur Zuführung von flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff in Verbindung steht, zur Verflüssigung des aus dem ersten Wärmetauscher zugeführten gekühlten Methans.

Die vorgeschlagene Anlage ermöglicht eine wirtschaftliche Herstellung von verflüssigtem Methan in Erdgasqualität als Endprodukt, z.B. ausgehend von Biogas, in einem durchgängigen Verfahrensprozess, wobei im Rahmen der Prozessstufen entstehende Nebenprodukte zur Verflüssigung genutzt werden.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung ist das Funktionsschema einer Anlage zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigem Biogas gezeigt.

Im Rahmen einer Biogasproduktion entsteht Biogas, welches vorentschwefelt wurde und aus dem auch andere störende Komponenten ohne Zuführung von Sauerstoff oder Luft entfernt wurden. Ein herkömmliches Biogas besitzt beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Methan	52 Vol.-%
Kohlendioxid	44 Vol.-%
Wasser	3 Vol.-%
Wasserstoff	0,1 Vol.-%

Schwefelverbindungen 0,2 Vol.-% als H₂S und COS (organische Schwefelverbindungen) oder Spuren im Bereich unter 2 ppm an Schwefel-Verbindungen, Ammoniak.

Das zu behandelnde Biogas (500 Nm³/h; N=Normzustand) wird unter den gegebenen Bedingungen bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C direkt (ohne zusätzliche Vorreinigung) einer Waschkolonne K01 zugeführt. In dieser wird unter Normaldruck oder geringem Vakuum (-10 bis 150 mbar) der Waschprozess zur Entfernung von CO₂, H₂S und COS aus dem Biogas durchgeführt. Dieser erfolgt mit einer im Kreislauf gefahrenen Waschlösung, die mindestens eine Aminkomponente, vorzugsweise Diethanolamin, mit einer Konzentration von 15 bis 50 % enthält. Die Einsatzmenge an Waschlösung ist abhängig von der Aminkonzentration, der Wasseranteil sollte mindesten 20 % betragen. Bei einem Einsatz einer Waschlösung mit einer Aminkonzentration von 20 % werden zur Reinigung von 500 Nm³/h Biogas ca. 15 m³/h an Waschlösung benötigt. Bei einer Waschlösung mit einem Amingehalt von 30 % beträgt die erforderliche Einsatzmenge 9 m³/h. Die im Biogas enthaltenen Schwefelverbindungen und CO₂ werden beim Inkontaktbringen mit der Waschlösung vollständig in dieser gebunden. Das aus der Waschkolonne K01 über die Leitung 02 austretende gereinigte Biogas besteht aus wasserfreiem Methan mit einem sehr geringen Restanteil an CO₂. Dieser kann über die zugeführte Menge an Waschlösung im Bereich von 0,001 bis 10 Vol.-% eingestellt werden. In einer vorgeschalteten Kühlstufe (Wärmetauscher W05) kondensiert im Methan enthaltenes Wasser, das in den Waschkreislauf zurückgeführt werden kann, um einen konstanten Wasseranteil in der Waschlösung zu erreichen.

Über die am Boden der Waschkolonne abzweigende Kreislaufleitung 03, in die eine Kreislaufpumpe P01 eingebunden ist, wird die Waschlösung in einem ersten Wärmetauscher W01 auf eine Temperatur von 165 °C und in einem nachfolgenden zweiten Wärmetauscher W02 bis auf 170 °C bei einem Druck von 30 bar erwärmt. Der erste Wärmetauscher W01 wird mit bereits gereinigter Waschlösung und der zweite Wärmetauscher W02 mittels Thermalöl als Wärmeträger gespeist. In die Kreislaufleitung 03 ist nachfolgend eine erste Entspannungsvorrichtung F01 eingebunden. In dieser wird die zugeführte Waschlösung (170 °C, 30 bar) durch eine Flashentspannung auf einen Druck von 28 bar entspannt.

Unter diesen Bedingungen und bei Aufrechterhaltung einer Reaktionstemperatur von 170 °C reduziert sich der Anteil von chemisch gebundenem Kohlendioxid und Schwefel im Waschwasser von 45 g/l auf 2 g/l innerhalb einer Nachreaktionszeit von 420 Sekunden. Zur Konstanthaltung der Reaktionstemperatur dient ein Wärmetauscher W04, der mittels Thermalöl als Wärmeträger auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird. Die aus der ersten Entspannungsvorrichtung F01 abgezogene Waschlösung wird über die Kreislaufleitung 03, dem Wärmetauscher W01 zugeführt, durchströmt diesen als Wärmeträger und wird dabei auf eine Temperatur von 34 °C abgekühlt. Anschließend wird die Waschlösung einer zweiten Entspannungsvorrichtung F02 zugeführt und auf Normaldruck entspannt.

In dieser Entspannungsstufe wird eine Rücklösung von physikalisch gebundenem CO₂ bewirkt. Dabei entweicht restlich gelöstes Kohlendioxid aus der Waschlösung und wird über

die Leitung 09 an die Umgebung abgegeben. Diese zweite Entspannungsstufe ermöglicht, einen sehr hohen Reinheitsgrad der Waschlösung zu erzielen. Da die Waschlösung im Kreislauf gefahren wird, beeinflusst deren Reinheitsgrad die Reinheit des in der Waschstufe abgetrennten Methans. Nur durch einen hohen Reinheitsgrad der zurückgeführten Waschlösung lässt sich aus Biogas ein Methan mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % erzielen. In der hochreinen Waschlösung sind noch ca. 2 bis 10 % an CO₂ chemisch gebunden, die sich für die erzielbare Reinheit des Methans nicht nachteilig auswirken.

Die vollständig gereinigte Waschlösung wird mittels der Pumpe P02 zum Wärmetauscher 03 gefördert und in diesem auf eine Temperatur von 20 bis 28 °C abgekühlt und unmittelbar danach in die Waschkolonne K01 zurückgeführt.

Das in der ersten Entspannungsstufe F01 über die Leitung 04 abgeführte Gasgemisch aus Kohlendioxid, Wasser und Schwefelverbindungen wird nachfolgend im Wärmetauscher W06 auf eine Temperatur von 60 °C abgekühlt, wobei das im Gasgemisch enthaltene Wasser kondensiert. Die dabei frei werdende Kondensationswärme wird zur Herstellung von Warmwasser genutzt. Damit können 60 % der im Wärmetauscher W02 zugeführten Wärme wieder zurückgewonnen werden. Das im Abscheider F03 abgeschiedene Wasser wird über die Leitung 05 der zweiten Entspannungsvorrichtung F02 zugeführt und vermischt sich mit der gereinigten Waschlösung. Der Gasstrom wird im nachgeschalteten Wärmetauscher W07 auf eine Temperatur von 25 °C abgekühlt und in geeigneter Weise mit einem Adsorber A01 entschwefelt. Das so erhaltene CO₂ wird im Kondensator W08 mit Kühlsole verflüssigt und im Abscheider F04 wird das kondensierte CO₂ von den nicht kondensierbaren Anteilen getrennt. Das verflüssigte CO₂ wird über die Leitung 06 einem Flüssigtank B01 zugeführt und die nicht kondensierten Anteile werden über die Leitung 07 abgeführt.

Das über die am Kopf der Waschkolonne K01 über die Leitung 02 abgeführte trockene Methan wird mehreren Verdichtern V10A, V10B zugeführt und mittels dieser stufenweise auf einen Druck von mindestens 50 bar komprimiert. Mehrere Verdichter bzw. Verdichterstufen sind erforderlich, da in einer Stufe nur eine maximale Druckerhöhung um den Faktor 4 möglich ist. In bestimmten Fällen kann es auch notwendig sein, vier Verdichterstufen anzuordnen, um eine Druckerhöhung bis auf ca. 80 bar zu erreichen.

Nach der ersten Verdichterstufe V10A sind in der Reihenfolge ein Wärmetauscher W10A, ein Wasserabscheider F10A, die zweite Verdichterstufe V10B und ein Wärmetauscher W10B angeordnet. Die während der Verdichtung anfallende Kompressionswärme wird in den nachgeschalteten Wärmetauschern W10A und W10B abgeführt. Anschließend wird das komprimierte Methan im Wärmetauscher W11 durch Verdampfung von flüssigem CO₂ bei Temperaturen von -75 bis -78 °C verflüssigt. Das verflüssigte CO₂ wird aus dem Lagertank B01 über die Leitung 08 dem Wärmetauscher W11 zugeführt. Das nach der Verflüssigung von Methan anfallende gasförmige CO₂ wird über die Leitung 10 abgeführt und das verflüssigte Methan über die Leitung 02 einem Abscheider F05 zugeführt. In diesem werden die nicht kondensierbaren Anteile abgetrennt und in die Umgebung abgegeben. Über die Lei-

tung 11 wird das flüssige Methan einem Lagertank B02 zugeführt, in dem es auf einen beliebigen Druck, z.B. von 250 bar, komprimiert werden kann.

Zur Verflüssigung von Methan mit verflüssigtem CO₂ ist es erforderlich, das Methan auf einen relativ hohen Druck von beispielsweise ca. 60 bis 80 bar zu komprimieren.

Dies ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Durch eine stufenweise Kombination der Verflüssigung von Methan mit verflüssigtem CO₂ und verflüssigtem Stickstoff oder Sauerstoff kann mit wesentlich geringeren Drücken (z.B. 5 bar) gearbeitet werden.

In diesem Fall wird Methan bei Raumtemperatur bis auf einen Druck von ca. 5 bar komprimiert und in einer ersten Stufe in einem Wärmetauscher durch Zuführung von verflüssigtem CO₂ auf eine Temperatur von -70 °C gebracht und anschließend in einer zweiten Stufe in einem Wärmetauscher durch Zuführung von verflüssigtem Stickstoff oder Sauerstoff auf eine Temperatur von ca. -162 °C und somit verflüssigt.

Diese Kombination lässt sich ohne größere Schwierigkeiten innerhalb der vorbeschriebenen Anlage realisieren. Durch die Kombination der Verflüssigung von Methan mit dem als Nebenprodukt anfallenden CO₂ kann der ansonsten relativ hohe Aufwand für eine Verflüssigung von Methan deutlich reduziert werden, wie nachfolgende Beispiele zeigen:

Beispiel 1

Aus 500 Nm³/h Biogas entstehen nach erfolgter Reinigung auf Erdgasqualität (Methan) etwa 260 Nm³/h bzw. 187,2 kg/h Methan mit einer Temperatur von 20 °C. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden neben dem Methan zusätzlich 220 Nm³/h bzw. 431,2 kg/h flüssiges Kohlendioxid gewonnen. Die Verdampfung des flüssigen Kohlendioxids von 431,2 kg/h ergibt eine Kondensationsleistung mit einer Kältetemperatur von -78 °C von 68,8 kW. Damit kann also bei einer Kompression des Methans auf einen Druck von 55 bar die Verflüssigung des Methans ohne die Bereitstellung von zusätzlichem Stickstoff erfolgen. Damit werden nur etwa 63 % der Kälteleistung aus dem flüssigen Kohlendioxid für die Herstellung von flüssigem Methan benötigt. Es kann daher auch nur eine Teilverflüssigung vom Kohlendioxid ausreichend sein. Alternativ kann das überschüssige flüssige Kohlendioxid anderweitig eingesetzt oder verkauft werden.

Beispiel 2

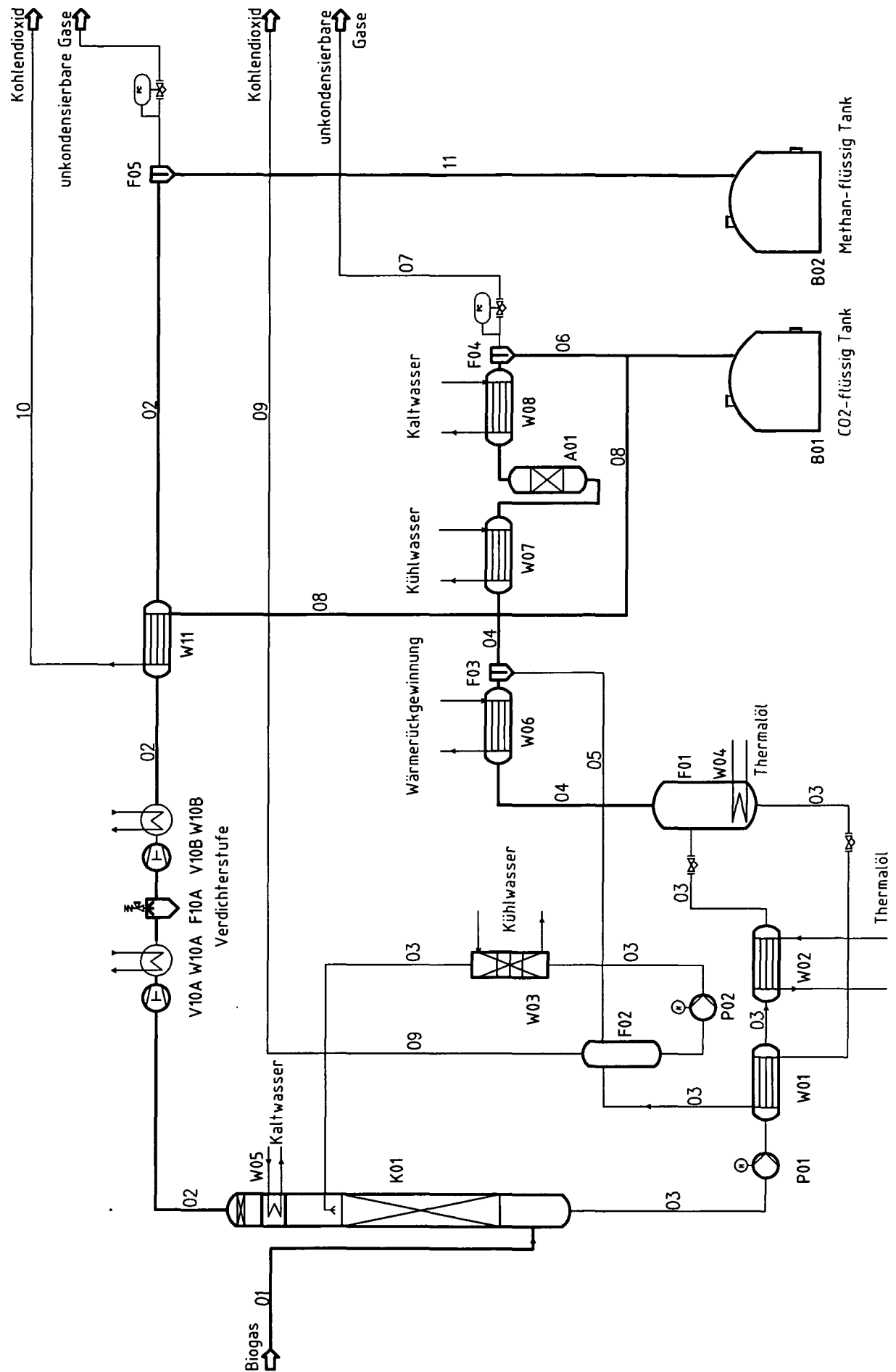
Aus 500 Nm³/h Biogas entstehen nach erfolgter Reinigung auf Erdgasqualität (Methan) etwa 260 Nm³/h bzw. 187,2 kg/h Methan mit einer Temperatur von 20 °C. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden neben dem Methan zusätzlich 220 Nm³/h bzw. 431,2 kg/h flüssiges Kohlendioxid gewonnen. Die Verdampfung des flüssigen Kohlendioxids von 431,2 kg/h ergibt eine Kondensationsleistung mit einer Kältetemperatur von -78 °C von 68,8 kW. Mit dieser Kälteenergie kann das erzeugte Methan jetzt von 20 auf -70 °C mit der Verdampfung von Kohlendioxid gekühlt werden. Dies entspricht einer Kühlleistung von 9 kW, wofür nur 56,5 kg/h flüssiges Kohlendioxid erforderlich sind. Dies sind nur etwa 13 % des im Biogas enthaltenen Kohlendioxids. Daher kann die vorteilhafte Anwendung des Verfahrens

auch darin bestehen, dass eine konventionelle drucklose Biogasreinigung vorgenommen wird und nur ein Teil des abgeschiedenen Kohlendioxids für die Herstellung von flüssigem Methan verflüssigt wird. Wird jetzt die Verflüssigung des Methans mit flüssigem Stickstoff vorgenommen, so kann dies bei geringeren Drücken erfolgen, wobei jetzt nur noch 624 kg/h an flüssigem Stickstoff erforderlich sind. Der Bedarf an flüssigem Stickstoff kann damit um 20,5 % reduziert werden, im Vergleich zu einer Verflüssigung des Methans mit Stickstoff. Das flüssige Methan kann problemlos zwischengelagert und bei Bedarf in die jeweiligen Energienetze eingespeist oder für andere Einsatzzwecke verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan aus methan- und kohlendioxidhaltigen Rohgasen, insbesondere Biogas, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohgas mit einer aminhaltigen Waschlösung in Kontakt gebracht, wobei im Rohgas enthaltenes CO₂ und Schwefelverbindungen in der Waschlösung gebunden werden und Methan erhalten wird, und
 - a) die verunreinigte Waschlösung regenerativ aufgearbeitet und dabei aus der Waschlösung ein CO₂-haltiger Gasstrom abgetrennt wird, aus dem alle Verunreinigungen, wie Schwefelverbindungen, und Wasser abgetrennt werden, das gereinigte CO₂ in einem Kondensator verflüssigt wird, und
 - b) das abgetrennte Methan getrocknet und in einer Verdichterstufe auf einen Druck von mindestens 5 bar komprimiert wird und durch Verdampfung von in der Verfahrensstufe a) kondensiertem, flüssigem CO₂ oder einer stufenweisen Verdampfung von flüssigem CO₂ und flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff verflüssigt und abschließend das verflüssigte Methan zur Lagerung komprimiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Methan auf einen Druck von mindestens 50 bar komprimiert und durch die Verdampfung von flüssigem CO₂ mit Temperaturen von -75 bis -78 °C verflüssigt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Methan vor der Verflüssigung auf einen Druck von mindestens 0,5 bar komprimiert und mit flüssigem CO₂ mit Temperaturen von -75 bis -78 °C in einer ersten Stufe auf eine Temperatur von maximal -78 °C abgekühlt und anschließend mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Sauerstoff verflüssigt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Methan ein Methan mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % eingesetzt wird
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschlösung im Kreislauf gefahren und dabei nach erfolgter Komprimierung zur Entfernung von CO₂ in einer ersten Entspannungsstufe um 1 bis 3 bar und in einer nachfolgenden zweiten Entspannungsstufe zur Entfernung von noch physikalisch gebundenem CO₂ bis auf Normaldruck entspannt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass von dem aus der Waschlösung abgetrennten CO₂ nur eine Teilmenge verflüssigt wird.

- 7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer ein- oder mehrstufigen Waschkolonne (K01) zur Abtrennung von Methan aus dem zu behandelnden Rohgas besteht, die mit einer Kreislaufleitung (03) verbunden ist, in die als Aggregate zu regenerativen Aufarbeitung der im Kreislauf gefahrenen Waschlösung mindestens ein Wärmetauscher (W02 oder W03) zur Erwärmung der Waschlösung auf Reaktionstemperatur, mindestens eine Entspannungsvorrichtung (F01) zur Abtrennung von CO₂ und ein Wärmetauscher (W05) zur Kühlung der Waschlösung auf Normaltemperatur eingebunden sind; die aus der Entspannungsvorrichtung (F01) abführende Gasstromleitung (04) mit mindestens einem Wärmetauscher (W06) zur Abkühlung des Gasstromes und einem Abscheider (F03) zur Abtrennung des CO₂ aus dem Gasstrom verbunden ist, wobei die CO₂-führende Leitung (04) mit einem Kondensator (W08) zur Verflüssigung des CO₂ verbunden ist, das über eine Leitung (06) in einen Behälter (B01) gelangt, und in die aus der Waschkolonne (K01) abzweigende Leitung (02) zur Abführung des Methans mehrere Verdichter (V10A, V10B) zur stufenweisen Komprimierung des Methans und nachfolgend mindestens ein Wärmetauscher (W11) zur Verflüssigung des zugeführten Methans eingebunden sind, der mit einer Leitung (08) zur Zuführung von verflüssigtem CO₂ aus dem Behälter (B01) in Verbindung steht.**
- 8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in die Kreislaufleitung (03), nach der ersten Entspannungsvorrichtung (F01) eine weitere Entspannungsvorrichtung (F02) zur Entfernung des physikalisch rückgelösten CO₂ eingebunden ist.**
- 9. Anlage nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach jeder Verdichterstufe (V10A, V10B) in die Methangas-Leitung (02) zwei in Reihe geschaltete Wärmetauscher angeordnet sind, wobei der erste Wärmetauscher mit der Leitung (08) zur Zuführung von verflüssigtem CO₂ verbunden ist, zur Kühlung des Methans und der zweite Wärmetauscher mit einer Leitung zur Zuführung von flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff in Verbindung steht, zur Verflüssigung des aus dem ersten Wärmetauscher zugeführten gekühlten Methans.**



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/000560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14 C07C7/11 C07C9/04 C10G5/04 C10L3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D C07C C10G C10L F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 051952 B3 (DGE DR ING GUENTHER ENGINEERIN [DE]) 21 December 2006 (2006-12-21) cited in the application	7-9
Y	paragraphs [0001] - [0007]; figure	1-6
Y	DE 20 14 776 A1 (LINDE AG) 30 September 1971 (1971-09-30) pages 3-5; figures 1,.2	1-6
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 Mai 2008

Date of mailing of the international search report

03/06/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Persichini, Carlo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/000560

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BISHNUPADA MANDAL ET AL: "Simultaneous Absorption of CO ₂ and H ₂ S Into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine" ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, PA, US, vol. 40, no. 19, 19 August 2006 (2006-08-19), pages 6076-6084, XP002444694 ISSN: 0013-936X	7-9
Y	abstract	1-6
X	----- US 2005/066815 A1 (KRUSHNEVYCH TADEUSH [UA] ET AL) 31 March 2005 (2005-03-31)	7-9
A	paragraphs [0028], [0029], [0032]; figure -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/000560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005051952 B3	21-12-2006	NONE	
DE 2014776 A1	30-09-1971	NONE	
US 2005066815 A1	31-03-2005	CA 2482585 A1	26-03-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/000560

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/14 C07C7/11 C07C9/04 C10G5/04 C10L3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D C07C C10G C10L F25J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 051952 B3 (DGE DR ING GUENTHER ENGINEERIN [DE]) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) in der Anmeldung erwähnt	7-9
Y	Absätze [0001] - [0007]; Abbildung	1-6
Y	DE 20 14 776 A1 (LINDE AG) 30. September 1971 (1971-09-30) Seiten 3-5; Abbildungen 1, 2	1-6
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/06/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epö nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Persichini, Carlo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/000560

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BISHNUPADA MANDAL ET AL: "Simultaneous Absorption of CO ₂ and H ₂ S Into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine" ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, PA, US, Bd. 40, Nr. 19, 19. August 2006 (2006-08-19), Seiten 6076-6084, XP002444694 ISSN: 0013-936X	7-9
Y	Zusammenfassung -----	1-6
X	US 2005/066815 A1 (KRUSHNEVYCH TADEUSH [UA] ET AL) 31. März 2005 (2005-03-31)	7-9
A	Absätze [0028], [0029], [0032]; Abbildung -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/000560

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005051952 B3	21-12-2006	KEINE	
DE 2014776 A1	30-09-1971	KEINE	
US 2005066815 A1	31-03-2005	CA 2482585 A1	26-03-2005