

(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163847 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/14 (2006.01) **B01D 53/18** (2006.01)

Kaiserslautern (DE). **HOCH, Sebastian** [DE/DE]; Herzog-
von-Weimar-Strasse 5, 67655 Kaiserslautern (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059869

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2012 (25.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 076 598.0 27. Mai 2011 (27.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HASSE, Hans**
[DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserslautern (DE).
TONNIES, Inga [DE/DE]; Mühlstrasse 41B, 67659

(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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

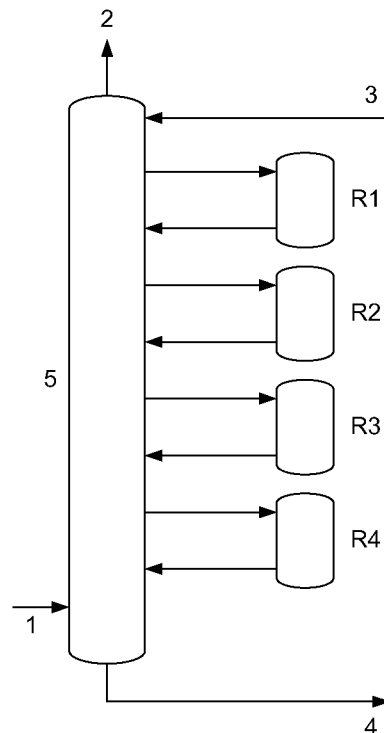
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR SEPARATING OFF CARBON DIOXIDE FROM GAS STREAMS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ABTRENNUNG VON KOHLENDIOXID AUS GASSTRÖMEN

Fig. 1



(57) Abstract: A method for separating off carbon dioxide from a gas stream in which (i) a carbon dioxide-rich gas stream is fed into an absorption column at a lower feed-in point, (ii) a liquid absorption medium stream which reacts with carbon dioxide is fed into the absorption column at an upper feed-in point and is brought into contact with the ascending gas stream, (iii) at the bottom of the absorption column a carbon dioxide-loaded liquid absorption medium stream is taken off, and (iv) at the top of the absorption column a carbon dioxide-weak gas stream is taken off, characterized in that (v) in the central part of the absorption column between the bottom feed-in point for the carbon dioxide-rich gas stream and upper feed-in point for the liquid absorption medium stream, at least some of the liquid absorption medium stream is withdrawn and fed to a side reactor, (vi) the liquid absorption medium stream is further reacted in the side reactor with carbon dioxide, (vii) the liquid absorption medium stream from the side reactor is returned to the central part of the absorption column, wherein the steps (v) to (vii) can also be carried out at a plurality of points of the absorption column and in a multiplicity of side reactors.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/163847 A1



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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, bei dem (i) ein Kohlendioxid-reicher Gasstrom an einer unteren Einspeisungsstelle in eine Absorptionskolonne eingespeist wird, (ii) ein flüssiger Absorptionsmittelstrom, welcher mit Kohlendioxid reagiert, an einer oberen Einspeisungsstelle in die Absorptionskolonne eingespeist und mit dem aufsteigenden Gasstrom in Kontakt gebracht wird, (iii) am Sumpf der Absorptionskolonne ein mit Kohlendioxid beladener flüssiger Absorptionsmittelstrom abgezogen wird, und (iv) am Kopf der Absorptionskolonne ein Kohlendioxid-arter Gasstrom abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass (v) im mittleren Teil der Absorptionskolonne zwischen unterer Einspeisungsstelle für den Kohlendioxid-reichen Gasstrom und oberer Einspeisungsstelle für den flüssigen Absorptionsmittelstrom zumindest ein Teil des flüssigen Absorptionsmittelstroms entnommen und einem Seitenreaktor zugeführt wird, (vi) das flüssige Absorptionsmittel in dem Seitenreaktor mit Kohlendioxid weiter reagiert, (vii) der flüssige Absorptionsmittelstrom aus dem Seitenreaktor in den mittleren Teil der Absorptionskolonne zurückgeführt wird, wobei die Schritte (v) bis (vii) auch an mehreren Stellen der Absorptionskolonne und in einer Mehrzahl von Seitenreaktoren durchgeführt werden können.

Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem
5 Gasstrom sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umfassend eine
Absorptionskolonne, die mit einem oder mehreren Seitenreaktoren ausgestattet ist.

Die Abscheidung und Speicherung von CO₂ aus Rauchgasen von fossil befeuerten
Kraftwerken ist eine Möglichkeit zur Verringerung von anthropogenen CO₂-Emissionen,
10 die den sogenannten Treibhauseffekt verursachen. Im industriellen Maßstab werden zur
Entfernung von Kohlendioxid aus Gasströmen wässrige Lösungen organischer Basen,
beispielsweise wässrige Lösungen von Alkanolaminen, als Absorptionsmittel eingesetzt.
CO₂ wird dabei in dem Absorptionsmittel chemisch gebunden, im Allgemeinen als
Hydrogencarbonat und als Carbamat. Das Absorptionsmittel kann in einem nachfolgenden
15 Desorptionsschritt durch Erwärmen, Entspannen auf einen niedrigeren Druck und/oder
Strippen mit einem Strippgas - im Allgemeinen Wasserdampf - regeneriert werden, wobei
CO₂ aus dem Absorptionsmittel wieder freigesetzt wird.

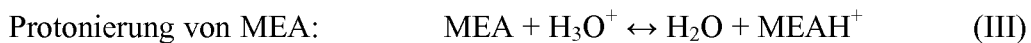
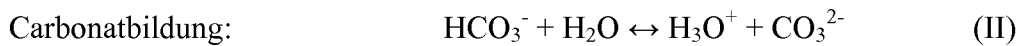
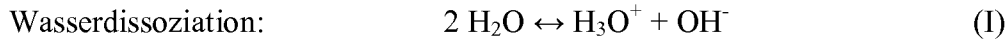
Bekanntestes Amin für die CO₂-Abtrennung aus Prozessgasen ist Monoethanolamin, das
20 im Allgemeinen als 15 bis 30 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird. Dieses
Absorptionsmittel weist zur Regeneration einen hohen Energiebedarf auf. Andere
Alkanolamine wie Diethanolamin oder Methyldiethanolamin weisen einen geringeren
Energiebedarf zur Regeneration auf, allerdings laufen die Reaktionen mit CO₂ deutlich
langsamer ab, so dass sie zur Abtrennung von Kohlendioxid bei Atmosphärendruck nur
25 bedingt geeignet sind.

In DE 10 2008 010 367 A1 sind drei kommerziell verfügbare Absorptionsprozesse, die zur
Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen verwendet werden können, beschrieben.
Diese basieren auf wässrigen Lösungen von Monoethanolamin oder von sterisch
30 gehinderten Aminen. Zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen geeignete
Absorptionsmittel sind weiterhin in EP-A 558 019, EP-A 647 462, EP-A 879 631,
WO 2005/087350, WO 2007/144372 und WO 2009/156273 beschrieben.

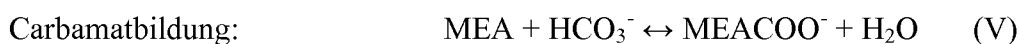
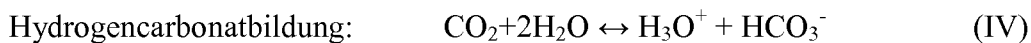
In dem Absorptions-Desorptionsprozess wird das Rauchgas in eine Absorptionskolonne
35 geleitet, welche über geeignete Einbauten, Füllkörperschüttungen oder strukturierte
Packungen verfügt, und im Gegenstrom mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht.
Das CO₂ wird vom Absorptionsmittel absorbiert und reagiert mit den

Absorptionsmittelbestandteilen in mehreren Reaktionen. Die Reaktionen für das Standardlösungsmittel Monoethanolamin (MEA) können wie folgt zusammengefasst werden:

5 Gleichgewichtsreaktionen:



10 Kinetisch kontrollierte Reaktionen:



Die Carbamatbildung findet hierbei nur mit primären und sekundären Aminen statt, nicht jedoch mit tertiären Aminen, und mit sterisch gehinderten primären oder sekundären Aminen nur in geringem Umfang.

Aus dem mit CO_2 beladenen Absorptionsmittel wird schließlich durch Dampfstrippen bei hoher Temperatur oder niedrigem Druck in einer Desorptionskolonne CO_2 wieder freigesetzt und das Absorptionsmittel auf diese Weise zurückgewonnen. Das regenerierte Absorptionsmittel wird in die Absorptionskolonne zurückgeführt.

Entsprechende Verfahren sind in WO 2008/107050, DE 10 2008 010 367, WO 2008/138054 und WO 2009/000025 sowie in WO 2010/086039 beschrieben.

25

Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, dass die verwendeten Absorber nicht im Hinblick auf die zwischen Kohlendioxid und den Bestandteilen des Absorptionsmittels ablaufenden chemischen Reaktionen optimiert sind. Die eingesetzten Absorptionskolonnen sind mit Einbauten, Füllkörperschüttungen oder strukturierten Packungen ausgestattet, die eine hohe Oberfläche zwischen Gas und Flüssigkeit bei gleichzeitig nur geringem Druckverlust gewährleisten. Hierbei ist aber die Verweilzeit des Absorptionsmittels in der Absorptionskolonne sehr kurz, so dass Reaktionen zwischen CO_2 und den Bestandteilen des Absorptionsmittels nicht bis zum Gleichgewichtsumsatz ablaufen können. Dadurch wird die maximal mögliche CO_2 -Beladung des Absorptionsmittels nicht erreicht. Wegen der geringeren Beladung als der Gleichgewichtsbeladung ist im Desorptionsschritt ein

35

erhöhter Einsatz von thermischer Energie erforderlich, um eine bestimmte CO₂-Menge aus einer gegebenen Absorptionsmittelmenge freizusetzen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Absorption von Kohlendioxid aus Gasströmen bereitzustellen, bei dem Kohlendioxid effizienter absorbiert, eine höhere CO₂-Beladung des Absorptionsmittels erreicht, ein verminderter Einsatz von thermischer Energie im Desorptionsschritt und somit insgesamt ein verminderter Energiebedarf bei der CO₂-Abtrennung realisiert wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, bei dem

- (i) ein Kohlendioxid-reicher Gasstrom an einer unteren Einspeisungsstelle in eine Absorptionskolonne eingespeist wird,
- (ii) ein flüssiger Absorptionsmittelstrom, welcher mit Kohlendioxid reagiert, an einer oberen Einspeisungsstelle in die Absorptionskolonne eingespeist und mit dem aufsteigenden Gasstrom in Kontakt gebracht wird,
- (iii) am Sumpf der Absorptionskolonne ein mit Kohlendioxid beladener flüssiger Absorptionsmittelstrom abgezogen wird, und
- (iv) am Kopf der Absorptionskolonne ein Kohlendioxid-armer Gasstrom abgezogen wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

- (v) im mittleren Teil der Absorptionskolonne zwischen unterer Einspeisungsstelle für den Kohlendioxid-reichen Gasstrom und oberer Einspeisungsstelle für den flüssigen Absorptionsmittelstrom zumindest ein Teil des flüssigen Absorptionsmittelstroms abgezogen und einem Seitenreaktor zugeführt wird,
- (vi) das flüssige Absorptionsmittel in dem Seitenreaktor mit dem in ihm gelösten Kohlendioxid weiter reagiert,
- (vii) der flüssige Absorptionsmittelstrom aus dem Seitenreaktor in den mittleren Teil der Absorptionskolonne zurückgeführt wird,

wobei die Schritte (v) bis (vii) auch an mehreren Stellen der Absorptionskolonne und in einer Mehrzahl von Seitenreaktoren durchgeführt werden können.

Erfindungsgemäß wird an einer oder mehreren Stellen der Absorptionskolonne zumindest ein Teil oder der gesamte Absorptionsmittelstrom entnommen und mindestens einem Seitenreaktor zugeführt, in dem das flüssige Absorptionsmittel mit dem darin gelösten Kohlendioxid reagiert. Durch die Erhöhung der Verweilzeit wird eine stärkere Annäherung an den Gleichgewichtsumsatz der zwischen Kohlendioxid und den Absorptionsmittel-

bestandteilen ablaufenden chemischen Reaktionen bewirkt. Gleichzeitig werden aber eine hohe Phasengrenzfläche und ein geringer Druckverlust in der Absorptionskolonne beibehalten.

- 5 Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, umfassend eine Absorptionskolonne und einen Desorber, wobei die Absorptionskolonne aufweist:
- (i) mindestens eine Zuführung für einen Kohlendioxid-reichen Gasstrom an einer unteren Einspeisungsstelle der Absorptionskolonne,
 - 10 (ii) mindestens eine Zuführung für einen flüssigen Absorptionsmittelstrom an einer oberen Einspeisungsstelle der Absorptionskolonne,
 - (iii) mindestens eine Abführung für den mit Kohlendioxid beladenen flüssigen Absorptionsmittelstrom am Sumpf der Absorptionskolonne,
 - (iv) mindestens eine Abführung für den Kohlendioxid-armen Gasstrom am Kopf
15 der Absorptionskolonne,
 - (v) ein oder mehrere Entnahmestellen für den flüssigen Absorptionsmittelstrom im mittleren Teil der Absorptionskolonne zwischen unterer Einspeisungsstelle für den Kohlendioxid-reichen Gasstrom und oberer Einspeisungsstelle für den flüssigen Absorptionsmittelstrom,
 - 20 (vi) ein oder mehrere mit den Entnahmestellen durch Leitungen verbundene Seitenreaktoren,
 - (vii) ein oder mehrere mit den Seitenreaktoren durch Leitungen verbundene Aufgabestellen zur Wiederaufgabe des flüssigen Absorptionsmittel im mittleren Teil der Absorptionskolonne,
 - 25 und wobei die Absorptionskolonne Böden, strukturierte Packungen oder Füllkörperschüttungen enthalten kann.

Im Allgemeinen wird das flüssige Absorptionsmittel am Kopf der Absorptionskolonne eingespeist, eine Einspeisung kann aber auch unterhalb des Kolonnenkopfes erfolgen.

- 30 Dann kann der obere Teil der Kolonne zwischen oberer Einspeisungsstelle für das flüssige Absorptionsmittel und Kolonnenkopf als Waschsektion fungieren, in der in der Gasphase enthaltene Amine aus dem Absorptionsmittel in einem wasserhaltigen Strom absorbiert werden.

- 35 Das Kohlendioxid-reiche Gasgemisch wird im Allgemeinen oberhalb des Sumpfes der Absorptionskolonne eingespeist.

Das flüssige Absorptionsmittel wird nach einer bestimmten Verweilzeit in dem Seitenreaktor wieder in den mittleren Teil der Absorptionskolonne zurückgeführt. Im Allgemeinen wird der Absorptionsmittelstrom im Wesentlichen auf der gleichen Höhe, in der er aus der Absorptionskolonne abgezogen wurde, wieder in die Absorptionskolonne
5 zurückgeführt.

Geeignete mittlere Verweilzeiten in den Seitenreaktoren können von 1 bis 240 Minuten, bevorzugt 1 bis 20 Minuten und insbesondere 1 bis 10 Minuten je Reaktor betragen.

10 Ein gewisser Effekt kann bereits mit nur einem Seitenreaktor erzielt werden. Im Allgemeinen sind jedoch mehrere Seitenreaktoren, im Allgemeinen bis zu 30 Seitenreaktoren, die von verschiedenen Entnahmestellen auf unterschiedlichen Höhen der Absorptionskolonne gespeist werden, vorgesehen. Im Allgemeinen sind mindestens zwei
15 Seitenreaktoren vorgesehen, welche von mindestens zwei Entnahmestellen auf unterschiedlichen Höhen der Absorptionskolonne gespeist werden. Vorzugsweise ist die Absorptionskolonne mit 2 bis 20 Seitenreaktoren, beispielsweise 4 bis 15 Seitenreaktoren, verbunden.

Vorzugsweise wird jeweils im Wesentlichen der gesamte flüssige Absorptionsmittelstrom
20 abgezogen und dem jeweiligen Seitenreaktor zugeführt.

Die Absorptionskolonne kann mit beliebigen Einbauten ausgestattet sein, bevorzugt sind strukturierte Packungen mit geringem Druckverlust und hoher spezifischer Oberfläche. Der Abzug des Lösungsmittels auf einer bestimmten Höhe der Absorptionskolonne kann
25 mittels Flüssigkeitssammlern erfolgen, die in vielen verschiedenen Bauarten erhältlich sind. Beispielsweise wird die Flüssigkeit in Wannen auf überdachten Gaskaminen gesammelt oder in Rinnen, an denen das Gas an der Seite vorbeiströmen kann.

Die erneute Aufgabe des flüssigen Absorptionsmittels aus dem Seitenreaktor auf die
30 Absorptionskolonne kann über Flüssigkeitsverteiler erfolgen, die in vielen verschiedenen Bauarten erhältlich sind. Beispiele sind Kastenrinnen-Verteiler, Lochbodenverteiler mit Gaskaminen, Tüllenbodenverteiler mit Gaskaminen oder Sprühverteiler. Geeignete Flüssigkeitsverteiler umfassen beispielsweise eine Mehrzahl von perforierten Rohren oder einen Boden mit Löchern für die Flüssigkeit und Schächten für das Gas. Geeignete
35 Flüssigkeitsverteiler sind beispielsweise in Green, D.W. and Perry, R. H.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th Edition, McGrawHill, 2008 beschrieben.

Die Förderung des Absorptionsmittels in den oder die Seitenreaktoren kann mittels Pumpen oder unter dem Einfluss der Schwerkraft erfolgen. Pumpen können vor dem Zulauf eines Seitenreaktors, hinter dem Ablauf eines Seitenreaktors, oder vor dem Zulauf und hinter dem Ablauf angebracht sein.

5

Im Allgemeinen wird die Absorptionskolonne bei Umgebungsdruck betrieben, wobei sich je nach Temperatur der Zulaufströme und verwendetem Lösungsmittel in der Kolonne Temperaturen einstellen, die üblicherweise im Bereich zwischen 30°C und 80°C liegen, wobei sich ein Temperaturprofil ausgebildet. Niedrigere Temperaturen sind vorteilhaft, da die CO₂-Löslichkeit in den in Frage kommenden Lösungsmitteln im Allgemeinen mit abnehmender Temperatur zunimmt. Deshalb wird der Prozess häufig mit Zwischenkühlung beschrieben, d.h. ein Teil der Flüssigkeit wird aus der Kolonne abgezogen und gekühlt. Die Zwischenkühlung und die Seitenreaktoren können vorteilhaft kombiniert werden.

10

Die Seitenreaktoren können als Rührkesselreaktoren, als Reaktoren mit statischen Mischelementen oder ohne Mischvorrichtung ausgebildet sein. Besonders bevorzugt ist eine Bauweise ohne Eintrag mechanischer Energie, d.h. ein einfacher Kessel mit einer geeigneten Anordnung des Zu- und Ablaufs, z.B. an entgegengesetzten Seiten, so dass die kinetische Energie des Zulaufs, der über ein Rohr erfolgen kann, zur Vermischung dient. Um den positiven Effekt der Zwischenkühlung ausnutzen zu können, können die Seitenreaktoren mit Kühlern, beispielsweise mit Rohrschlangen, ausgestattet werden. In einer bevorzugten Variante umfasst mindestens einer der Seitenreaktoren ein Kühlelement.

20

Bauart und Baumaterial der Seitenreaktoren sind Gegenstand der detaillierten Auslegung. Die Seitenreaktoren können als Turm übereinander angeordnet sein, wobei der Turm sich in der Nähe der Absorptionskolonne befindet. Ein derartiger Turm von übereinander angeordneten Seitenreaktoren kann einen Zylindermantel und zur Unterteilung in einzelne Reaktoren kreisförmige Bleche aufweisen.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Absorptionsmittel enthalten eine wässrige Lösung von Aminen. Geeignet sind primäre Amine wie z.B. Monoethanolamin, Ethylendiamin oder Diglykolamin oder sekundäre Amine wie z.B. Piperazin, 2-Piperidinoethanol, Diethanolamin oder Diisopropanolamin. Besonders geeignet sind tertiäre Amine wie z.B. Methyldiethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol oder Methyldiisopropanolamin oder deren Gemische, insbesondere im Gemisch mit primären oder sekundären Aminen als Aktivatoren. Ebenfalls besonders geeignet sind Mischungen von sterisch gehinderten Aminen wie z. B.

30

35

Aminomethylpropanol, 2-Methylaminoethanol, 2-Ethylaminoethanol oder 2-Diethylaminoethanol. Als Absorptionsmittel geeignete wässrigen Lösungen von Aminen und Amin-Gemischen sind unter anderem in EP-A 558 019, EP-A 647 462, EP-A 879 631, WO 2005/087350, WO 2007/144372 und WO 2009/156273 beschrieben.

5

Die vorliegende Erfindung ist besonders geeignet für Absorptionsmittel, welche wässrige Lösungen von tertiären Alkanolaminen oder sterisch gehinderten Aminen enthalten, da diese Amine CO₂ nur in Form von Hydrogencarbonat binden und nur langsam mit CO₂ reagieren.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Kohlendioxid-haltigen Gasgemischen, welche durch Verbrennung fossiler Energieträger erzeugt werden, beispielsweise Rauchgasen aus fossil befeuerten Kraftwerken. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen bei Atmosphärendruck. Der Kohlendioxid-Partialdruck des in die Absorptionskolonne eingespeisten Kohlendioxid-reichen Gasstroms kann beispielsweise nur 30 bis 200 mbar betragen. Es kommen aber auch andere Prozessgasströme, die Kohlendioxid enthalten, sowie Kohlendioxid enthaltendes Erdgas oder Biogas als Einsatzgasströme in Betracht.

15

Im Allgemeinen enthalten die Einsatzgasströme 0,01 bis 60 Vol.-% Kohlendioxid und stehen unter einem Druck von 0,5 bis 100 bar.

Das Verfahren erlaubt die Verbesserung der CO₂-Abtrennung aus Kohlendioxid-haltigen Gasgemischen mit beliebigen Absorptionsmittelsystemen, insbesondere auch mit solchen, die nur langsam mit CO₂ reagieren.

Die Erhöhung der CO₂-Beladung des Absorptionsmittels führt zu deutlichen Energieeinsparungen bei der CO₂-Freisetzung im Desorptionsschritt. Die gegebenenfalls erforderliche elektrische Pumpleistung zur Förderung des Absorptionsmittels in die Seitenreaktoren ist im Vergleich zu diesen Energieeinsparungen gering. Da der Heizleistungsbedarf für die CO₂-Abscheidung aus Rauchgas von dem Kraftwerk gedeckt werden muss, führt die Einsparung an Heizleistung des Verdampfers im Desorptionsschritt zu einer Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades des Kraftwerks mit CO₂-Abtrennung.

20

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur
5 Absorption von Kohlendioxid aus Rauchgas. Das Rauchgas 1 wird über dem Sumpf der
Absorptionskolonne 5 eingespeist und das regenerierte Absorptionsmittel 3 auf den Kopf
der Absorptionskolonne aufgegeben. Der CO₂-arme Gasstrom 2 wird am Kolonnenkopf,
das mit CO₂ beladene Absorptionsmittel 4 wird am Kolonnensumpf abgezogen. Die
10 Absorptionskolonne 5 ist mit strukturierten Packungen ausgestattet. Die
Absorptionskolonne weist insgesamt 14 Seitenreaktoren auf, von denen zur Vereinfachung
in Abbildung 1 lediglich vier (R1 bis R4) dargestellt sind.

In Fig. 2 ist eine entsprechende Variante des Absorbers mit als Turm angeordneten
Seitenreaktoren dargestellt. Dabei wird der Absorptionsmittelstrom mit Pumpen P1-P4 in
15 die Seitenreaktoren R1-R4 gefördert.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Laborversuchen wurde für den Rauchgasstrom eines
Steinkohlekraftwerkes mit einer Leistung von 600 MW ein Absorptions-
/Desorptionsprozess ausgelegt. Als Absorptionsmittel wurde eine wässrige Lösung mit
20 30 gew.-%igem Monoethanolamin angenommen. Die wichtigsten Prozessparameter des
berechneten Absorptions-/Desorptionsprozesses sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

25

Prozessgröße	Wert	Einheit
Lösungsmittelstrom	6059	t/h
Absorberdurchmesser	17,5	m
Installierte Packung (Absorber und Desorber)	Mellapak 250Y (Fa. Sulzer)	-
Packungshöhe Absorber	15	m
Temperatur Lösungsmittel Absorbereintritt	40	°C
Desorberdurchmesser	11,5	m
Packungshöhe Desorber	8	m
Desorber-Kopfdruck	1,96	bar

Dem Verdampfer des Desorbers müssen unter diesen Annahmen 382 MW thermischer Energie zugeführt werden. Die Temperatur in dem Verdampfer beträgt 122 °C.

5 Beispiel 1

In Beispiel 1 ist der Absorber mit 14 Seitenreaktoren mit jeweils 500 m³ Volumen ausgestattet. Das gesamte zusätzliche Reaktionsvolumen beträgt somit 7000 m³. Der gesamte Absorptionsmittelstrom von 6095 t/h wird an der jeweiligen Abzugsstelle
 10 abgezogen und mittels einer Pumpe zum jeweiligen Seitenreaktor geführt. Das Absorptionsmittel fließt unter Wirkung der Schwerkraft in den Absorber zurück und wird nahe der Abzugsstelle wieder auf die im Absorber installierte Packung aufgegeben. Zu- und Abläufe werden gleichmäßig zwischen 1,5 m und 9 m der Packungshöhe im Absorber angeordnet. Die gesamte Verweilzeit des Absorptionsmittels in den Reaktoren beträgt
 15 64 Minuten.

Durch die Verwendung der Seitenreaktoren und den damit verbundenen längeren Reaktionszeiten wird die Bildung von Hydrogencarbonat aus CO₂ und Absorptionsmittel verstärkt. Der hohe Anstieg der Hydrogencarbonat-Konzentration führt zu deutlichen
 20 Einsparungen beim thermischen Energiebedarf des Verdampfers. Wichtige Veränderungen der Prozessgrößen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

25

	Referenzprozess	Beispiel 1 14 Seitenreaktoren	Prozentuale Veränderung
Hydrogencarbonat-Konzentration Absorbersumpf [g/g]	0,0061	0,0145	+ 138 %
CO ₂ -Beladung pro Mol Amin Absorbersumpf [mol/mol]	0,491	0,507	+ 3,2 %
Heizleistung Verdampfer [MW]	382,1	367,5	- 3,8 %

Die Konzentration an Hydrogencarbonat im Sumpf des Absorbers konnte gegenüber dem Referenzprozess ohne Seitenreaktoren um 138 % gesteigert werden. Dies führt zu einer um

3,2 % gesteigerten Gesamtbeladung an CO₂ im Sumpf des Absorbers. Dadurch wurde der thermische Energiebedarf im Verdampfer um 3,8 % verringert.

5 Nimmt man eine Bauhöhe der Reaktoren von 2 m an, ergibt sich für das Fördern des Absorptionsmittels in die Seitenreaktoren eine zusätzliche elektrische Pumpleistung von 0,5 MW. Diese ist gering im Vergleich zur eingesparten Heizleistung von 14,6 MW.

Beispiel 2

10

In Beispiel 2 ist der Absorber mit einem Seitenreaktor mit 7500 m³ Volumen ausgestattet. Der gesamte Absorptionsmittelstrom von 6095 t/h wird an einer Abzugsstelle in 7,5 m Höhe abgezogen und mittels einer Pumpe dem Seitenreaktor zugeführt. Das Absorptionsmittel fließt unter Wirkung der Schwerkraft in den Absorber zurück und wird
15 nahe der Abzugsstelle wieder auf die im Absorber installierte Packung aufgegeben. Die Verweilzeit des Absorptionsmittels im Seitenreaktor beträgt 79 Minuten. Wichtige Veränderungen der Prozessgrößen gegenüber dem Referenzprozess sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

20

Tabelle 3

	Referenzprozess	Beispiel 2 1 Seitenreaktor	Prozentuale Veränderung
CO ₂ -Beladung pro Mol Amin Absorbersumpf [mol/mol]	0,491	0,496	+ 0,9 %
Konzentration HCO ₃ ⁻ Absorbersumpf [mol/mol _{liq}]	0,00237	0,00332	+28,6 %
Konzentration CO ₂ Absorbersumpf [mol/mol _{liq}]	0,0504	0,0509	+1,0 %
Konzentration MEA-Carbat Absorbersumpf [mol/mol _{liq}]	0,0479	0,0475	-1 %
Spezifischer Energieverbrauch [GJ/t _{CO2}]	3,61	3,56	- 1,2 %

Die in den Beispielen zugrundegelegte Absorptionsmittelkomponente Monoethanolamin reagiert schnell mit dem im Rauchgasstrom enthaltenen CO₂. Aminkomponenten in alternativen Absorptionsmittelsystemen reagieren jedoch sehr viel langsamer mit CO₂, insbesondere tertiäre Alkanolamine. Bei diesen alternativen Absorptionsmittelsystemen
5 können also noch weit höhere Einsparungen beim Heizleistungsbedarf des Verdampfers erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, bei dem
- 5 (i) ein Kohlendioxid-reicher Gasstrom an einer unteren Einspeisungsstelle in eine Absorptionskolonne eingespeist wird,
- (ii) ein flüssiger Absorptionsmittelstrom, welcher mit Kohlendioxid reagiert, an einer oberen Einspeisungsstelle in die Absorptionskolonne eingespeist und mit dem aufsteigenden Gasstrom in Kontakt gebracht wird,
- 10 (iii) am Sumpf der Absorptionskolonne ein mit Kohlendioxid beladener flüssiger Absorptionsmittelstrom abgezogen wird, und
- (iv) am Kopf der Absorptionskolonne ein Kohlendioxid-armer Gasstrom abgezogen wird,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 (v) im mittleren Teil der Absorptionskolonne zwischen unterer Einspeisungsstelle für den Kohlendioxid-reichen Gasstrom und oberer Einspeisungsstelle für den flüssigen Absorptionsmittelstrom zumindest ein Teil des flüssigen Absorptionsmittelstroms entnommen und einem Seitenreaktor zugeführt wird,
- 20 (vi) das flüssige Absorptionsmittel in dem Seitenreaktor mit Kohlendioxid weiter reagiert,
- (vii) der flüssige Absorptionsmittelstrom aus dem Seitenreaktor in den mittleren Teil der Absorptionskolonne zurückgeführt wird,
- wobei die Schritte (v) bis (vii) auch an mehreren Stellen der Absorptionskolonne und in einer Mehrzahl von Seitenreaktoren durchgeführt werden können.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (v) bis (vii) an mindestens 2 Stellen der Absorptionskolonne und in mindestens 2 Seitenreaktoren durchgeführt werden.
- 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Absorptionsmittelstrom am Kopf der Absorptionskolonne eingespeist wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Absorptionsmittelstrom im Wesentlichen auf der gleichen Höhe, in der er
- 35 aus der Absorptionskolonne abgezogen wird, in die Absorptionskolonne zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (v) jeweils der gesamte flüssige Absorptionsmittelstrom abgezogen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der
5 oder die Seitenreaktoren als Kessel ausgebildet sind oder statische Mischelemente aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
10 mindestens ein Seitenreaktor ein Kühlelement zur Zwischenkühlung des Absorptionsmittelstroms aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Absorptionsmittel ein tertiäres Amin enthält.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der im unteren Teil der Kolonne gewonnene, mit Kohlendioxid beladene flüssige Absorptionsmittelstrom in einem nachfolgenden Desorptionsschritt regeneriert wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlendioxid-reiche Gasstrom durch die Verbrennung fossiler Energieträger erzeugt wird.
- 25 11. Vorrichtung zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Kohlendioxid enthaltenden Gasstrom nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend eine Absorptionskolonne und einen Desorber, wobei die Absorptionskolonne aufweist:
 - (i) mindestens eine Zuführung für einen Kohlendioxid-reichen Gasstrom an einer unteren Einspeisungsstelle der Absorptionskolonne,
 - (ii) mindestens eine Zuführung für einen flüssigen Absorptionsmittelstrom an
30 einer oberen Einspeisungsstelle der Absorptionskolonne,
 - (iii) mindestens eine Abführung für den mit Kohlendioxid beladenen flüssigen Absorptionsmittelstrom am Sumpf der Absorptionskolonne,
 - (iv) mindestens eine Abführung für den Kohlendioxid-armen Gasstrom am Kopf der Absorptionskolonne,
 - 35 (v) ein oder mehrere Entnahmestellen für den flüssigen Absorptionsmittelstrom im mittleren Teil der Absorptionskolonne zwischen unterer

- Einspeisungsstelle für den Kohlendioxid-haltigen Gasstrom und oberer
Einspeisungsstelle für das flüssige Absorptionsmittel,
- (vi) ein oder mehrere mit den Entnahmestellen durch Leitungen verbundene
Seitenreaktoren,
- 5 (vii) ein oder mehrere mit den Seitenreaktoren durch Leitungen verbundene
Aufgabestellen zur Wiederaufgabe des flüssige Absorptionsmittel im
mittleren Teil der Absorptionskolonne,
- und wobei die Absorptionskolonne Böden, strukturierte Packungen oder
Füllkörperschüttungen enthalten kann.

Fig. 1

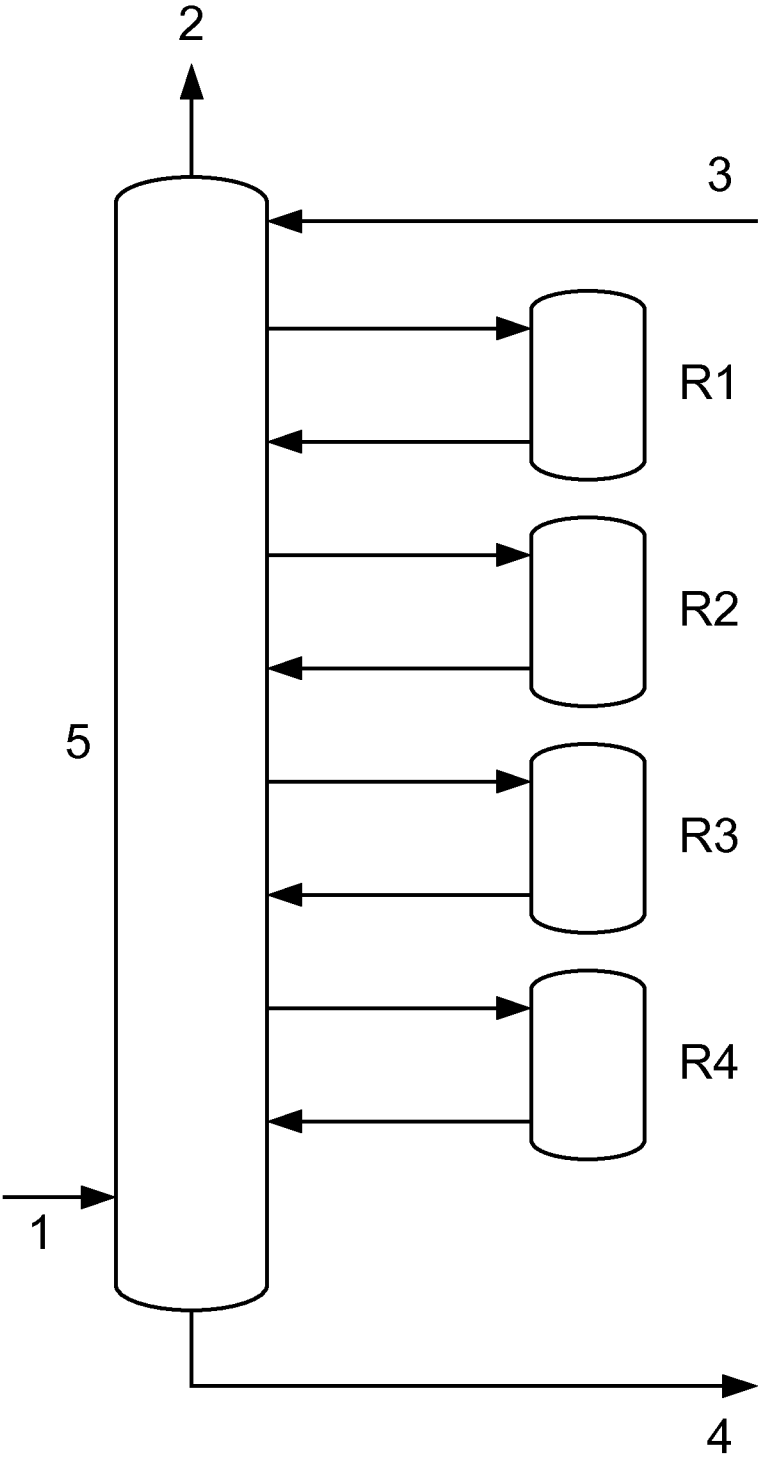
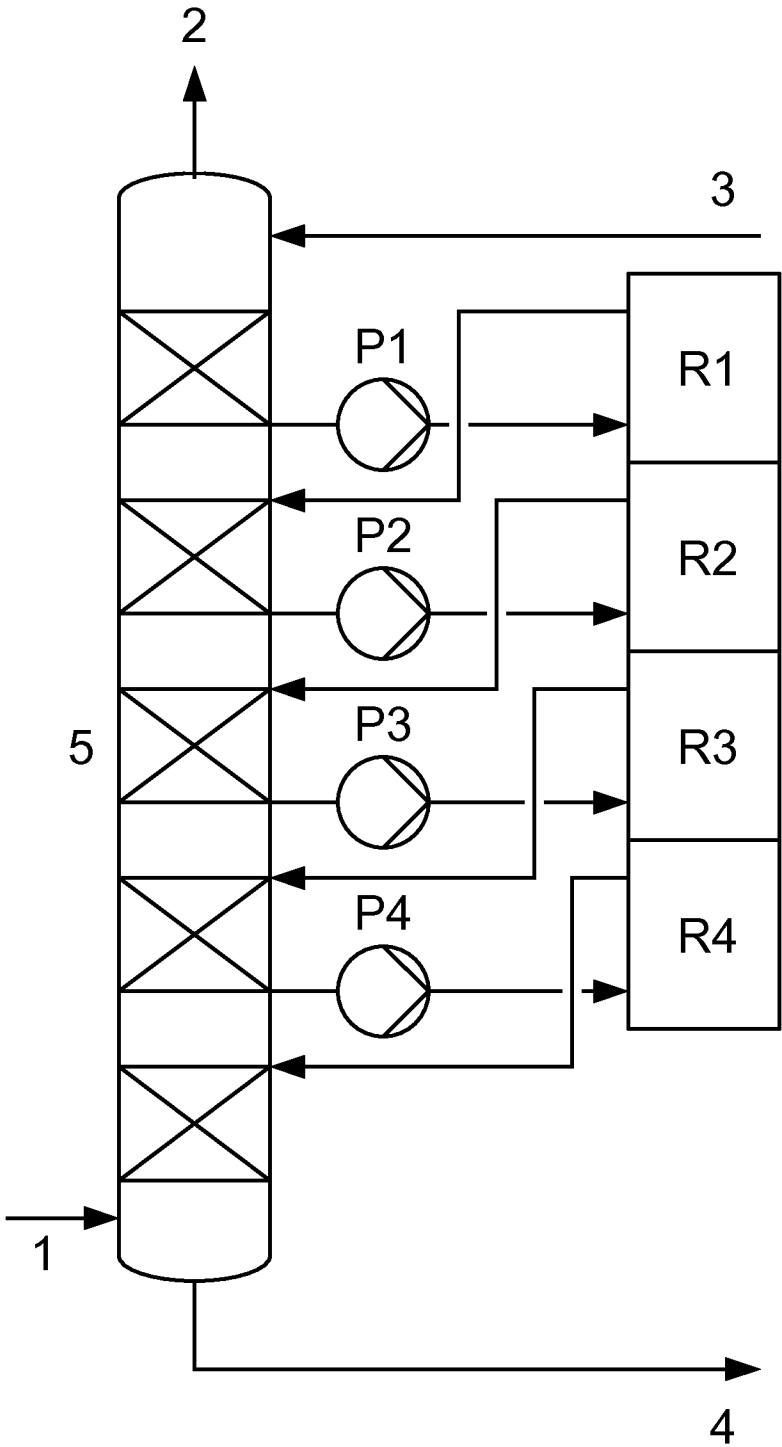


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/059869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14 B01D53/18
ADD.

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

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 practicable, 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	US 6 800 120 B1 (WON RAY [US] ET AL) 5 October 2004 (2004-10-05) column 5, line 29 - column 5, line 58 column 6, line 62 - column 7, line 23 column 7, line 37 - column 7, line 56; claim 9; figure 1 -----	1,2,4, 6-11
X	US 2011/041685 A1 (TANAKA HIROSHI [JP] ET AL) 24 February 2011 (2011-02-24) paragraphs [0018], [0130]; figures 3A,7-9,11,12 -----	1,2,4-11
X	US 2011/120309 A1 (BABURAO BARATH [US] ET AL) 26 May 2011 (2011-05-26) paragraphs [0017] - [0026], [0030], [0031], [0053], [0054]; claims 1-6,9-12 ----- -/-	1-11



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 application or patent 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

23 July 2012

Date of mailing of the international search report

01/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

de Biasio, Arnaldo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/059869

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2009 032537 A1 (HITACHI POWER EUROPE GMBH [DE]) 13 January 2011 (2011-01-13) paragraph [0061]; figure 1 -----	1,2,4-11
X	WO 2007/107004 A1 (UNIV REGINA [CA]; AROONWILAS ADISORN [CA]; VEAWAB AMORNVADDEE [CA]) 27 September 2007 (2007-09-27) claims 34,35; figure 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059869

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6800120	B1	05-10-2004	NONE
US 2011041685	A1	24-02-2011	AU 2009216164 A1 27-08-2009
		CA 2711435 A1	27-08-2009
		EP 2327467 A1	01-06-2011
		US 2011041685 A1	24-02-2011
		WO 2009104744 A1	27-08-2009
US 2011120309	A1	26-05-2011	US 2011120309 A1 26-05-2011
		WO 2011066042 A1	03-06-2011
DE 102009032537	A1	13-01-2011	CA 2767590 A1 13-01-2011
		DE 102009032537 A1	13-01-2011
		EP 2452051 A2	16-05-2012
		WO 2011003892 A2	13-01-2011
WO 2007107004	A1	27-09-2007	AU 2007229238 A1 27-09-2007
		CA 2646443 A1	27-09-2007
		CN 101472662 A	01-07-2009
		EP 2004309 A1	24-12-2008
		JP 2009531163 A	03-09-2009
		KR 20090008270 A	21-01-2009
		US 2007221065 A1	27-09-2007
		US 2010003177 A1	07-01-2010
		WO 2007107004 A1	27-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059869

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/14 B01D53/18
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D

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	US 6 800 120 B1 (WON RAY [US] ET AL) 5. Oktober 2004 (2004-10-05) Spalte 5, Zeile 29 - Spalte 5, Zeile 58 Spalte 6, Zeile 62 - Spalte 7, Zeile 23 Spalte 7, Zeile 37 - Spalte 7, Zeile 56; Anspruch 9; Abbildung 1 -----	1,2,4, 6-11
X	US 2011/041685 A1 (TANAKA HIROSHI [JP] ET AL) 24. Februar 2011 (2011-02-24) Absätze [0018], [0130]; Abbildungen 3A,7-9,11,12 -----	1,2,4-11
X	US 2011/120309 A1 (BABURAO BARATH [US] ET AL) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Absätze [0017] - [0026], [0030], [0031], [0053], [0054]; Ansprüche 1-6,9-12 ----- -/-	1-11

☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

de Biasio, Arnaldo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2009 032537 A1 (HITACHI POWER EUROPE GMBH [DE]) 13. Januar 2011 (2011-01-13) Absatz [0061]; Abbildung 1 -----	1,2,4-11
X	WO 2007/107004 A1 (UNIV REGINA [CA]; AROONWILAS ADISORN [CA]; VEAWAB AMORNVADDEE [CA]) 27. September 2007 (2007-09-27) Ansprüche 34,35; Abbildung 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059869

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6800120	B1	05-10-2004	KEINE
US 2011041685	A1	24-02-2011	AU 2009216164 A1 27-08-2009
			CA 2711435 A1 27-08-2009
			EP 2327467 A1 01-06-2011
			US 2011041685 A1 24-02-2011
			WO 2009104744 A1 27-08-2009
US 2011120309	A1	26-05-2011	US 2011120309 A1 26-05-2011
			WO 2011066042 A1 03-06-2011
DE 102009032537	A1	13-01-2011	CA 2767590 A1 13-01-2011
			DE 102009032537 A1 13-01-2011
			EP 2452051 A2 16-05-2012
			WO 2011003892 A2 13-01-2011
WO 2007107004	A1	27-09-2007	AU 2007229238 A1 27-09-2007
			CA 2646443 A1 27-09-2007
			CN 101472662 A 01-07-2009
			EP 2004309 A1 24-12-2008
			JP 2009531163 A 03-09-2009
			KR 20090008270 A 21-01-2009
			US 2007221065 A1 27-09-2007
			US 2010003177 A1 07-01-2010
			WO 2007107004 A1 27-09-2007