

(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
26. April 2018 (26.04.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/072888 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
F25J 3/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/025305

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2017 (11.10.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 012 616.7
20. Oktober 2016 (20.10.2016) DE

(71) Anmelder: **LINDE AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE).

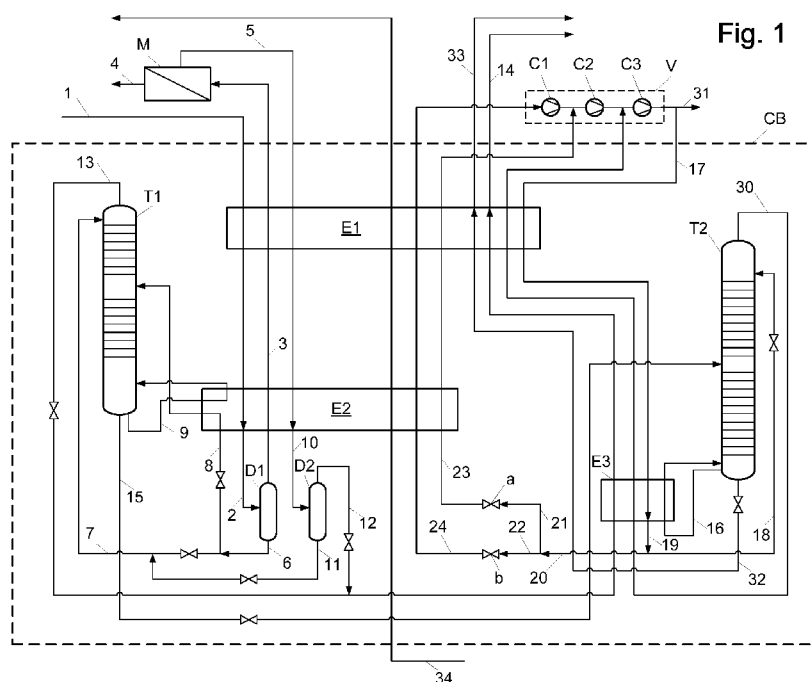
(72) Erfinder: **GARTHE, Daniel**; Am Loischbogen 25, 82515
Wolfratshausen (DE). **EBERL, Christian**; Rotkäppchen-
strasse 13, 85586 Poing (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Werner**; Linde AG, Technology &
Innovation Corporate Intellectual Property, Dr.-Carl-von-
Linde-Str. 6-14, 82049 Pullach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CRYOGENIC DECOMPOSITION OF SYNGAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KRYOGENEN ZERLEGUNG VON SYNTHESYGAS



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for obtaining pure hydrogen (4) and a carbon monoxide product (31) from a feed gas (1) which contains predominantly hydrogen and carbon monoxide and is partially condensed by cooling to obtain a first carbon monoxide-rich, hydrogen-containing liquid phase (6) and a first hydrogen-rich, carbon monoxide-containing gas phase (3), which, via a membrane (M), is decomposed into pure hydrogen (4) and a carbon monoxide-rich, hydrogen-containing retentate (5) from which hydrogen is subsequently separated with the aid of an H₂ separation column (T1) that is also used for decomposing the first carbon monoxide-rich, hydrogen-containing liquid phase (6). The invention is characterised in that the retentate (5) is partially



SA, 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, ST, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

condensed by cooling to obtain a second carbon monoxide-rich, hydrogen-containing liquid phase (11) and a second hydrogen-rich, carbon monoxide-containing gas phase (12), of which only the liquid phase (11) is introduced into the H₂ separation column (T1) for the separation of hydrogen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Gewinnung von Reinwasserstoff (4) sowie eines Kohlenmonoxidprodukts (31) aus einem vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweisenden Einsatzgas (1), das dabei durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (6) und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (3) zu gewinnen, die über eine Membran (M) in Reinwasserstoff (4) und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat (5) zerlegt wird, von dem nachfolgend Wasserstoff mit Hilfe einer auch zur Zerlegung der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase (6) eingesetzten H₂-Trennkolonne (T1) abgetrennt wird. Kennzeichnend hierbei ist, dass das Retentat (5) durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (11) und eine zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (12) zu erhalten, von denen lediglich die Flüssigphase (11) zur Abtrennung von Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne (T1) eingeleitet wird.

BeschreibungVerfahren und Vorrichtung zur kryogenen Zerlegung von Synthesegas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Reinwasserstoff sowie eines Kohlenmonoxidprodukts aus einem vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweisenden Einsatzgas, das dabei durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um
5 eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase zu gewinnen, die über eine Membran in Reinwasserstoff und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat zerlegt wird, von dem nachfolgend Wasserstoff mit Hilfe einer auch zur
10 Zerlegung der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase eingesetzten H₂-Trennkolonne abgetrennt wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.
15 Verfahren der gattungsgemäßen Art sind dem Fachmann seit vielen Jahren als sog. Kondensationsprozesse bekannt. Sie werden vorzugsweise zur Zerlegung von Synthesegasen eingesetzt, die mit einem hohen Druck vorliegen und gleichzeitig einen hohen Kohlenmonoxid- und einen niedrigen Methangehalt aufweisen.
20 Nach Abtrennung von Stoffen wie Wasser und Kohlenmonoxid, die bei den im Kondensationsprozess auftretenden tiefen Temperaturen ausfrieren und zu Blockaden führen können, wird das weitgehend aus den Wertstoffen Wasserstoff und Kohlenmonoxid bestehende Synthesegas, das daneben gewöhnlich auch Stickstoff,
25 Argon und/oder Methan als Verunreinigungen enthält, als Einsatzgas in einen kryogenen, in einer wärmeisolierten Cold Box angeordneten Anlagenteil geführt. Hier wird es in indirektem Wärmetausch gegen anzuwärmende Verfahrensströme so weit abgekühlt, dass es zu einer partiellen Kondensation kommt, bei der sich eine kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und eine
30 wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase bilden, die anschließend in einem Abscheider voneinander getrennt werden. Die kohlenmonoxidreiche Flüssigphase, in der noch Wasserstoff und andere Stoffe gelöst sind, wird nachfolgend aus dem Abscheider in eine H₂-Trennkolonne geleitet, um Wasserstoff abzustreifen.

Hierzu wird ein Teil der Flüssigphase angewärmt und der H₂-Trennkolonne als Zwischeneinspeisung zugeführt, während der Rest am Kolonnenkopf als Rücklauf aufgegeben wird, um Kohlenmonoxid aus der wasserstoffreichen, in der Kolonne nach oben steigenden Gasphase zurückzuwaschen. Ein Teil des Kohlenmonoxids gelangt jedoch trotzdem in das wasserstoffreiche, vom Kopf der Kolonne abgezogene Flash-Gas, das nach Anwärmung gegen abzukühlende Verfahrensströme zur weiteren Verwendung an der Anlagengrenze abgegeben wird und für den Kondensationsprozess einen Verluststrom für Kohlenmonoxid und Wasserstoff darstellt.

10

Je nach dem Gehalt an Verunreinigungen im Einsatzgas sowie der geforderten Reinheit des Kohlenmonoxidprodukts kann es erforderlich sein, Methan und/oder Stickstoff ebenfalls gezielt abzutrennen. Hierzu wird das in der H₂-Trennkolonne erhaltene Sumpfprodukt in einer CO/CH₄- und/oder einer CO/N₂-Kolonne durch Rektifikation weiterbehandelt, wobei den Kolonnen jeweils über einen Reboiler Wärme zugeführt werden kann.

15

Abhängig von Druck und Zusammensetzung des Einsatzgases ist es auf diese Weise nur möglich, Kohlenmonoxid mit einer Ausbeute zwischen 60 und 90% zu gewinnen.

Darüber hinaus weist die wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase aus dem Abscheider eine Reinheit von lediglich ca. 90 mol-% auf und kann daher nicht direkt als Reinwasserstoff, für den eine Reinheit von mehr als 98 mol-% gefordert wird, abgegeben werden.

Um ein Kohlenmonoxidprodukt mit höherer Ausbeute zu gewinnen sowie Reinwasserstoff zu erzeugen, wird nach dem Stand der Technik der Kondensationsprozess beispielsweise um eine außerhalb der Cold Box angeordnete Membraneinheit erweitert, in der die wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase aus dem Abscheider nach Anwärmung gegen abzukühlende Verfahrensströme in Reinwasserstoff und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat zerlegt wird. Das Retentat wird nachfolgend in die Cold Box zurückgeführt, dort abgekühlt und zur Abtrennung von Wasserstoff gasförmig in den mittleren Teil der H₂-Trennkolonne eingeleitet, um Kohlenmonoxid aus dem Retentat in das Kohlenmonoxidprodukt zu überführen.

35

Gegenüber den anderen in der H₂-Trennkolonne zirkulierenden Stoffströmen weist das Retentat häufig eine deutlich höhere Wasserstoffkonzentration auf. Dies und der gasförmige Zustand des Retentats erschweren die Trennaufgabe der H₂-Trennkolonne erheblich und erfordern einen erhöhten Kolonnenrücklauf, der nicht immer in

5 ausreichender Menge aus dem Abscheider zugeführt werden kann. Ein zu geringer Rücklauf hat jedoch unweigerlich eine Erhöhung der Kohlenmonoxidverluste in das vom Kopf der H₂-Trennkolonne abgezogene Flash-Gas zur Folge. Die durch die Verfahrensführung angestrebte Vergrößerung der Kohlenmonoxidausbeute des Kondensationsprozesses wird daher nicht oder nur in geringem Maß erreicht.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art sowie eine Vorrichtung zu dessen Durchführung anzugeben, durch die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwunden werden.

15 Die gestellte Aufgabe wird verfahrensseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Retentat durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und eine zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase zu erhalten, von denen lediglich die Flüssigphase zur Abtrennung von Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne

20 eingeleitet wird.

Gegenüber dem Retentat weist die erfindungsgemäß aus ihm abgetrennte Flüssigphase eine wesentlich geringere Wasserstoffkonzentration auf, die bevorzugt nicht höher ist als diejenige der in der H₂-Trennkolonne zirkulierenden Stoffströme. Im

25 Vergleich zum Stand der Technik gelangt daher deutlich weniger Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne. Da weiterhin die Einleitung der Flüssigphase die Gasbelastung der H₂-Trennkolonne nicht erhöht, kann u. U. alleine aus der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase ein Kolonnenrücklauf in einer Menge abgezweigt werden, die ausreicht, die Kohlenmonoxidverluste in die vom Kopf der H₂-

30 Trennkolonne abgezogene Wasserstofffraktion zu begrenzen und die Kohlenmonoxidausbeute des Kondensationsprozesses deutlich zu erhöhen. In diesem Fall wird sinnvollerweise die gesamte zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase der H₂-Trennkolonne als Zwischeneinspeisung aufgegeben.

Kann der Kolonnenrücklauf nicht in ausreichender Menge aus der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase abgezweigt werden, so sieht eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, zumindest einen Teil der zweiten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase als Kolonnenrücklauf zum Kopf der H₂-Trennkolonne zu führen und nur den restlichen Teil als Zwischeneinspeisung zu nutzen.

Um zumindest einen der in ihr enthaltenen Wertstoffe ebenfalls als Produkt zu gewinnen, kann die zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden. Vorzugsweise wird sie jedoch der vom Kopf der H₂-Trennkolonne abgezogenen Wasserstofffraktion zugemischt und in das Flash-Gas überführt. Falls der Prozess mit einer CO/CH₄-Kolonne betrieben wird, ist es auch möglich, die zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase dem methanreichen Sumpfprodukt der CO/CH₄-Kolonne zuzumischen, die nach Anwärmung als Brenngas genutzt wird.

Das Retentat wird vorzugsweise parallel zum Einsatzgas geführt und gegen dieselben Verfahrensströme wie dieses abgekühlt und partiell kondensiert. Eine Abkühlung auf andere Art soll aber nicht ausgeschlossen sein. Beispielsweise kann das Retentat zur Beheizung einer im Prozess eingesetzten CO/CH₄- oder CO/N₂-Kolonne verwendet und dabei partiell kondensiert werden. Das nach der Abkühlung als zweiphasiger Stoffstrom vorliegende Retentat wird in einen Abscheider geleitet, aus dem die zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und die zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltene Gasphase abgezogen werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Gewinnung von Reinwasserstoff sowie eines Kohlenmonoxidprodukts aus einem vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweisenden Einsatzgas, umfassend zumindest einen Hauptwärmetauscher zur Abkühlung und partiellen Kondensation des Einsatzgases, einen ersten Abscheider zur Trennung des bei der Abkühlung des Einsatzgases erhältlichen zweiphasigen Stoffgemisches in eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase, eine Membraneinheit, in der die erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase in Reinwasserstoff und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat zerlegbar ist, sowie eine H₂-

Trennkolonne zur Abtrennung von Wasserstoff sowohl aus der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase als auch aus dem Retentat.

- 5 Die gestellte Aufgabe wird vorrichtungsseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie wenigstens einen Wärmetauscher zur Abkühlung und partiellen Kondensation des Retentats sowie einen zweiten Abscheider zur Trennung des bei der Abkühlung des Retentats erhältlichen zweiphasigen Stoffgemisches in eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase und eine zweite
10 wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase umfasst, wobei der zweite Abscheider derart mit der H₂-Trennkolonne verbunden ist, dass dieser die zweite Flüssigphase zur Abtrennung von Wasserstoff zugeführt werden kann.

- Die Verbindung des zweiten Abscheiders mit der H₂-Trennkolonne kann derart
15 ausgestaltet sein, dass die gesamte, im zweiten Abscheider erhältliche Flüssigphase der H₂-Trennkolonne als Zwischeneinspeisung oder als Kolonnenrücklauf aufgebbar ist. Möglich ist aber auch eine Verbindung, über die ein Teil der Flüssigphase der H₂-Trennkolonne als Zwischeneinspeisung und der Rest als Kolonnenrücklauf zugeführt werden kann.

- 20 Weiterhin ist der zweite Abscheider vorzugsweise mit einer Leitung verbunden, über die eine Wasserstofffraktion vom Kopf der H₂-Trennkolonne abgezogen werden kann, so dass die im zweiten Abscheider anfallende zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase mit der Wasserstofffraktion vereinigt und als
25 Flash-Gas weiterführbar ist. Wenn die Vorrichtung eine CO/CH₄-Kolonne umfasst, kann der zweite Abscheider auch mit einer vom Kolonnensumpf abgehenden Leitung verbunden sein, so dass die Gasphase aus dem Abscheider mit dem methanhaltigen Sumpfprodukt der CO/CH₄-Kolonne mischbar ist, das gewöhnlich nach Anwärmung als Brenngas genutzt wird.

- 30 Die erfindungsgemäße Einrichtung umfasst vorzugsweise einen ersten und einen zweiten Hauptwärmetauscher, die von dem Einsatzgas zur partiellen Kondensation seriell durchströmt werden können. Sinnvollerweise sind die beiden Hauptwärmetauscher so ausgeführt, dass sie auch zur partiellen Kondensation des
35 Retentats nutzbar sind. Sind auch eine CO/CH₄- und/oder eine CO/N₂-Kolonne

Bestandteile der erfindungsgemäßen Vorrichtung, kann auch einer der Hauptwärmetauscher mit einem einer der Kolonnen zugeordneten Reboilern verbunden sein, wodurch das Retentat in dem einen Hauptwärmetauscher abgekühlt und im Reboiler partiell kondensiert werden kann.

5

Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines in der **Figur 1** schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Die Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Gaszerlegung, in deren kryogenem Teil zwei
10 Kolonnen eingesetzt werden, um Wasserstoff und Methan von Kohlenmonoxid zu trennen.

Über Leitung 1 wird ein vorwiegend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bestehendes und Methan enthaltendes Einsatzgas 1 zur kryogenen Zerlegung in die thermisch
15 isolierte Cold Box CB eingeleitet und dort im ersten E1 und zweiten Hauptwärmetauscher E2 gegen anzuwärmende Verfahrensströme abgekühlt, wobei durch die Kondensation von Komponenten ein zweiphasiges Stoffgemisch 2 entsteht, das in einem ersten Abscheider D1 in eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssig- und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende
20 Gasphase getrennt wird. Die Gasphase wird über Leitung 3 aus dem ersten Abscheider D1 abgezogen und nach Anwärmung in den Hauptwärmetauschern E2 und E1 der außerhalb der Cold Box CB angeordneten Membraneinheit M zugeführt, in der sie in das Produkt Reinwasserstoff 4 sowie ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat 5 getrennt wird. Die Flüssigphase 6 aus dem Abscheider D1
25 wird dagegen zur Abtrennung von Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne T1 eingeleitet. Hierzu wird sie in zwei Teilströme gesplittet, von denen der erste 7 als Rücklauf auf den Kopf der H₂-Trennkolonne T1 entspannt wird, während der zweite Teilstrom 8 nach einer Entspannung und einer Teilverdampfung im zweiten Hauptwärmetauscher E2 dem Mittelteil der H₂-Trennkolonne T1 als Zwischenheizung aufgegeben wird. Weitere
30 Wärme wird der H₂-Trennkolonne T1 über den im Wärmetauscher E2 integrierten Umlauferhitzer 9 zugeführt.

Um auch das in ihm enthaltene Kohlenmonoxid als Produkt gewinnen zu können, wird das Retentat 5 parallel zum Einsatzgas 1 in den Hauptwärmetauschern E1 und E2
35 ebenfalls gegen anzuwärmende Verfahrensströme abgekühlt und in ein weiteres

zweiphasiges Stoffgemisch 10 umgesetzt, das in einem zweiten Abscheider D2 in eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssig- und eine zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase getrennt wird. Die Flüssigphase 11 aus dem zweiten Abscheider D2 wird dem Strom 7 zugeführt und
5 gelangt so zur Abtrennung von Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne T1, wo sie die Menge des Rücklaufs erhöht. Die Gasphase 12 aus dem zweiten Abscheider D2 wird der wasserstoffreichen Kopffraktion 13 aus der H₂-Trennkolonne T1 zugemischt und gemeinsam mit dieser nach Anwärmung im Reboiler E3 und dem Hauptwärmetauscher E1 als Flash-Gas 14 an der Anlagengrenze abgegeben. Die in der H₂-Trennkolonne T1
10 anfallende, weitgehend wasserstofffreie, aus Kohlenmonoxid und Methan bestehende Sumpffraktion 15 wird entspannt und der über den Reboiler E3 und den Stoffstrom 16 beheizten CO/CH₄-Trennkolonne T2 als Zwischeneinspeisung aufgegeben.

Die für den Prozess benötigte Spitzenkälte wird über einen durch den mit drei Stufen
15 C1, C2 und C3 ausgeführten Kreislaufverdichter V angetriebenen Kältekreislauf erhalten, in dem Kohlenmonoxid als Kältemittel zirkuliert. Kohlenmonoxid 17 verlässt die dritte Verdichterstufe C3 mit einem Druck, der typischerweise zwischen 8 und 20 bar(a) liegt, wird nachfolgend im ersten Hauptwärmetauscher E1 abgekühlt und im Reboiler E3 kondensiert. Ein erster Teil 18 des flüssigen Kohlenmonoxids 19 wird als
20 Rücklauf zum Kopf der CO/CH₄-Trennkolonne T2 geführt, während der zweite Teil 20 nach Aufteilung in zwei Stoffströme 21 und 22 über die Drosselorgane a und b kälteleistend entspannt wird. Die zweiphasigen, bei der Entspannung entstehenden Stoffströme 23 und 24 werden im zweiten Hauptwärmetauscher E2 vollständig verdampft, im ersten Hauptwärmetauscher E1 weiter angewärmt und danach über die
25 Saugseiten der Verdichterstufen C1 und C2 in den Kreislaufverdichter V zurückgeführt.

Das Kopfprodukt 30 der CO/CH₄-Trennkolonne T2 weist die für ein Kohlenmonoxidprodukt geforderte Reinheit auf und wird nach Anwärmung in Reboiler E3 und dem ersten Hauptwärmetauscher E1 der dritten Verdichterstufe C3 zugeführt,
30 die sie gemeinsam mit dem als Kältemittel eingesetzten Kohlenmonoxid verlässt. Nicht als Kältemittel benötigtes Kohlenmonoxid 31 wird als Kohlenmonoxidprodukt abgegeben. Im Sumpfraum der CO/CH₄-Trennkolonne T2 sammelt sich eine methanreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Flüssigphase 32, die nach Verdampfung und Anwärmung in den Hauptwärmetauschern E2 und E1 als Brenngas 33 abgegeben
35 werden kann.

Zur vollständigen Deckung des Kältebedarfs kann es nötig sein, dem Prozess Flüssigstickstoff 34 zuzuführen, der nach Verdampfung und Anwärmung in den Hauptwärmetauschern E2 und E1 gasförmig aus der Cold Box CB abgezogen und
5 verworfen wird.

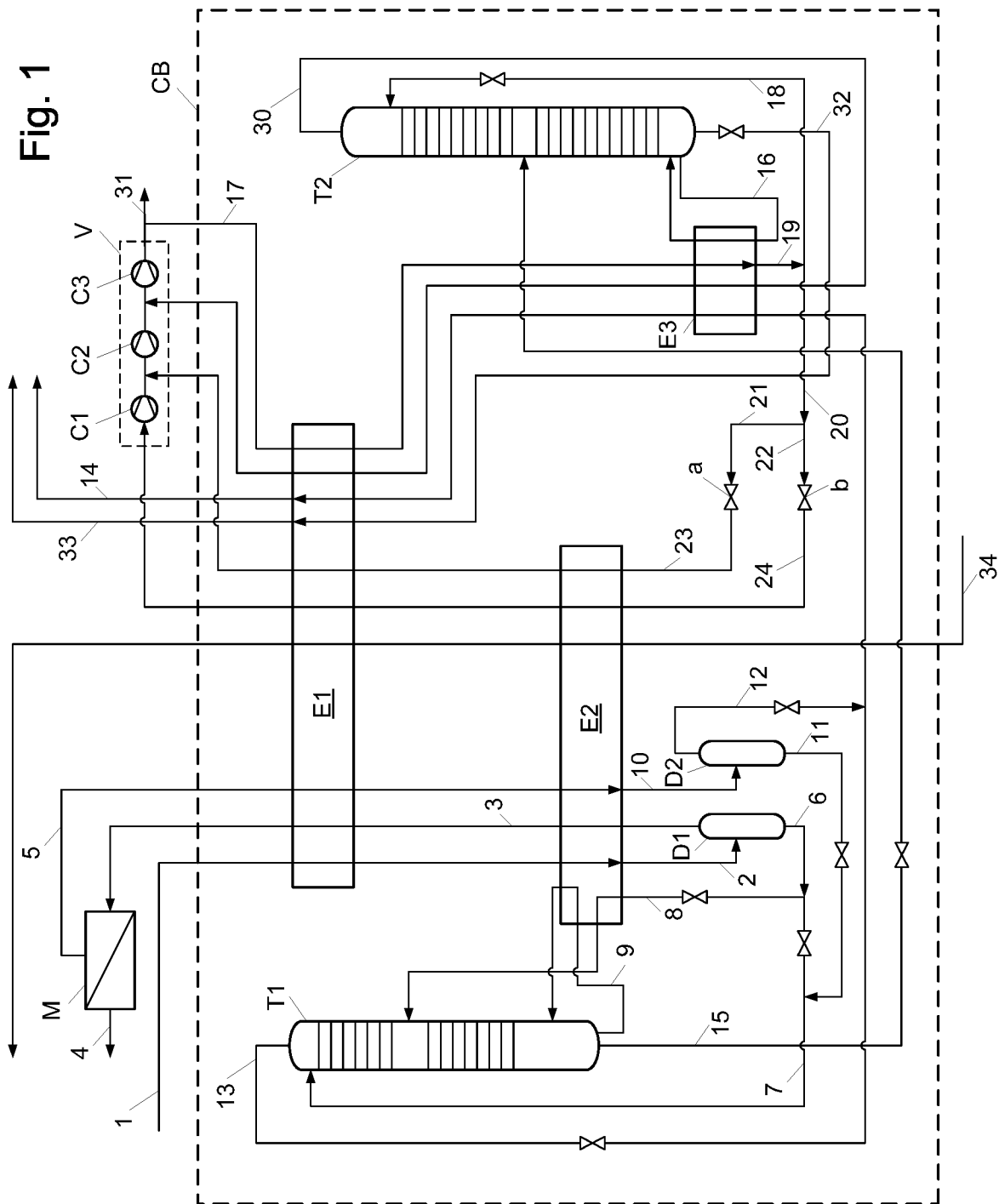
Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Reinwasserstoff (4) sowie eines Kohlenmonoxidprodukts (31) aus einem vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweisenden Einsatzgas (1), das dabei durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (6) und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (3) zu gewinnen, die über eine Membran (M) in Reinwasserstoff (4) und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat (5) zerlegt wird, von dem nachfolgend Wasserstoff mit Hilfe einer auch zur Zerlegung der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase (6) eingesetzten H₂-Trennkolonne (T1) abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Retentat (5) durch Abkühlung partiell kondensiert wird, um eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (11) und eine zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (12) zu erhalten, von denen lediglich die Flüssigphase (11) zur Abtrennung von Wasserstoff in die H₂-Trennkolonne (T1) eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (11) der H₂-Trennkolonne (T1) als Zwischeneinspeisung und/oder als Kolonnenrücklauf zugeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (12) der Wasserstofffraktion (13) vom Kopf der H₂-Trennkolonne (T1) oder dem Sumpfprodukt (32) einer im Prozess eingesetzten CO/CH₄-Kolonne (T2) zugemischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentat (5) parallel zum Einsatzgas (1) geführt und gegen dieselben Verfahrensströme wie dieses abgekühlt und partiell kondensiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentat (5) zur Beheizung einer im Prozess eingesetzten CO/CH₄- (T2) oder CO/N₂-Kolonne verwendet und dabei partiell kondensiert wird.

6. Vorrichtung zur Gewinnung von Reinwasserstoff (4) sowie eines Kohlenmonoxidprodukts (31) aus einem vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweisenden Einsatzgas (1), umfassend zumindest einen Hauptwärmetauscher (E2) zur Abkühlung und partiellen Kondensation des Einsatzgases, einen ersten Abscheider (D1) zur Trennung des bei der Abkühlung des Einsatzgases (1) erhältlichen zweiphasigen Stoffgemisches (2) in eine erste kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (6) und eine erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (3), eine Membraneinheit (M), in der die erste wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (3) in Reinwasserstoff (4) und ein kohlenmonoxidreiches, Wasserstoff enthaltendes Retentat (5) zerlegbar ist, sowie eine H₂-Trennkolonne (T1) zur Abtrennung von Wasserstoff sowohl aus der ersten kohlenmonoxidreichen, Wasserstoff enthaltenden Flüssigphase (6) als auch aus dem Retentat (5), **dadurch gekennzeichnet**, dass sie wenigstens einen Wärmetauscher (E2) zur Abkühlung und partiellen Kondensation des Retentats sowie einen zweiten Abscheider (D2) zur Trennung des bei der Abkühlung des Retentats (5) erhältlichen zweiphasigen Stoffgemisches (10) in eine zweite kohlenmonoxidreiche, Wasserstoff enthaltende Flüssigphase (11) und eine zweite wasserstoffreiche, Kohlenmonoxid enthaltende Gasphase (12) umfasst, wobei der zweite Abscheider (D2) derart mit der H₂-Trennkolonne (T1) verbunden ist, dass dieser die zweite Flüssigphase (11) zur Abtrennung von Wasserstoff zugeführt werden kann.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Abscheider (D2) mit der H₂-Trennkolonne (T1) derart verbunden ist, dass die gesamte im zweiten Abscheider erhältliche Flüssigphase (11) der H₂-Trennkolonne (T1) als Zwischeneinspeisung und/oder als Kolonnenrücklauf aufgebbar ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Abscheider (D2) mit einer Leitung verbunden ist, über die eine Wasserstofffraktion (13) vom Kopf der H₂-Trennkolonne (T1) oder ein Sumpfprodukt (32) aus einer CO/CH₄-Kolonne (T2) abgezogen werden kann.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei seriell von dem Einsatzgas durchströmbare Hauptwärmetauscher (E1, E2) umfasst, die auch zur Abkühlung und partiellen Kondensation des Retentats (5) genutzt werden können.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein einer CO/CH₄- (T2) oder einer CO/N₂-Kolonne zugeordneter Reboiler (E3) dazu genutzt werden kann, um das Retentat (5) partiell zu kondensieren.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/025305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F25J3/02
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)
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 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	DE 43 25 513 A1 (LINDE AG [DE]) 22 December 1994 (1994-12-22) the whole document	1-10
A	----- LINDE AG: "Cryogenic Gas separation: The most economic and experienced separation process for production of Carbon Monoxide and Hydrogen from raw synthesis gas", 20121031, 31 October 2012 (2012-10-31), pages 1-11, XP007922110, page 4	9
A	----- EP 0 968 959 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 5 January 2000 (2000-01-05) the whole document	9



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

12 January 2018

Date of mailing of the international search report

22/01/2018

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

Göritz, Dirk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/025305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4325513	A1	22-12-1994	NONE

EP 0968959	A1	05-01-2000	CN 1252517 A 10-05-2000
		DE 69905426 D1	27-03-2003
		DE 69905426 T2	20-11-2003
		EP 0968959 A1	05-01-2000
		ES 2191402 T3	01-09-2003
		FR 2780391 A1	31-12-1999
		JP 2000065469 A	03-03-2000
		KR 20000006459 A	25-01-2000
		MY 119591 A	30-06-2005
		SG 71212 A1	21-03-2000
		TW I220867 B	11-09-2004
		US 6173585 B1	16-01-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. F25J3/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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 43 25 513 A1 (LINDE AG [DE]) 22. Dezember 1994 (1994-12-22) das ganze Dokument	1-10
A	----- LINDE AG: "Cryogenic Gas separation: The most economic and experienced separation process for production of Carbon Monoxide and Hydrogen from raw synthesis gas", 20121031, 31. Oktober 2012 (2012-10-31), Seiten 1-11, XP007922110, Seite 4	9
A	----- EP 0 968 959 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 5. Januar 2000 (2000-01-05) das ganze Dokument	9



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

12. Januar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/01/2018

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

Göritz, Dirk

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/025305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4325513	A1	22-12-1994	KEINE
EP 0968959	A1	05-01-2000	CN 1252517 A 10-05-2000
		DE 69905426 D1	27-03-2003
		DE 69905426 T2	20-11-2003
		EP 0968959 A1	05-01-2000
		ES 2191402 T3	01-09-2003
		FR 2780391 A1	31-12-1999
		JP 2000065469 A	03-03-2000
		KR 20000006459 A	25-01-2000
		MY 119591 A	30-06-2005
		SG 71212 A1	21-03-2000
		TW I220867 B	11-09-2004
		US 6173585 B1	16-01-2001