

(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
28. Mai 2009 (28.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/065453 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/007251

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. September 2008 (05.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 056 625.7

23. November 2007 (23.11.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LURGI GMBH** [—/DE]; Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOSS, Ulrich** [DE/DE]; Martinstrasse 83, 64285 Darmstadt (DE).
MEYER, Manfred [DE/DE]; Falkenweg 5, 61381

Friedrichsdorf (DE). **SCHRIEFL, Alexander** [DE/DE]; Stalburgstrasse 8, 60318 Frankfurt/Main (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LURGI GMBH**; Patentabteilung, Lurgiallee 5, 60439 Frankfurt am Main (DE).

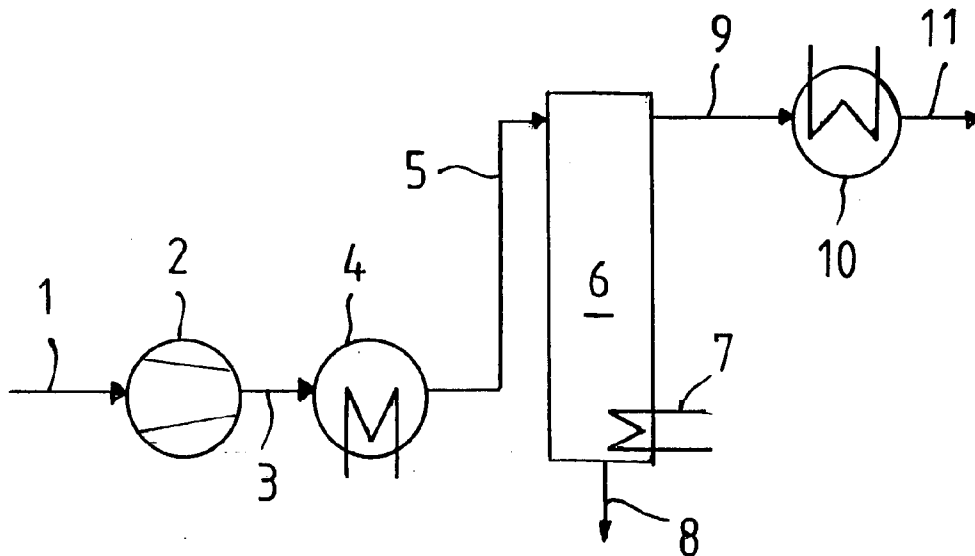
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, 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, ST, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING A PROCESS GAS FLOW CONTAINING CO₂

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES CO₂ ENTHALTENDEN PROZESSGASSTROMS



(57) Abstract: The invention relates to a method for treating a process gas flow containing CO₂ that is produced whilst producing pure synthesis gas from the crude gas of the process gas flow or during the partial oxidation of heavy oils, petroleum cokes and waste substances or during coal gasification or during the treatment of natural gas or gas which accompanies petroleum, from which CO₂ is removed by physisorption or chemisorption and the solvent charged with CO₂ is released at a low pressure for the desorption of the CO₂. In order to produce CO₂ as pure as possible, the unpurified CO₂ is compressed at least at 60 bar[a] or below the critical temperature thereof to at least 70 bar[a] and the impurities contained in the liquid CO₂ are removed by stripping with gaseous CO₂ guided into the counter flow.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/065453 A2



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, 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).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Aus dem bei einem Verfahren zum Behandeln eines beim Herstellen von reinem Synthesegas aus dem Rohgas des bei der Partiellen Oxidation von Schwerölen, Petrolkoks und Abfallstoffen oder bei der Kohlevergasung oder bei der Aufbereitung von Erdgas oder Erdölbegleitgas anfallenden CO₂ enthaltenden Prozessgasstroms wird CO₂ physisorptiv oder chemisorptiv entfernt und das mit CO₂ beladene Lösungsmittel zur Desorption des CO₂ auf einen niedrigeren Druck entspannt. Um möglichst reines CO₂ zu erzeugen, wird das verunreinigte CO₂ auf wenigstens 60 bar[a] oder unterhalb seiner kritischen Temperatur auf wenigstens 70 bar[a] verdichtet und die in dem flüssigen CO₂ enthaltenen Verunreinigungen durch Strippen mit im Gegenstrom geführten gasförmigen CO₂ entfernt.

Verfahren zur Behandlung eines CO₂ enthaltenden Prozessgasstroms

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines bei der Produktion von reinem Synthesegas aus den Rohgasen der partiellen Oxidation von Schwerölen, Petrolkoks oder Abfallstoffen oder bei der Kohlevergasung oder bei der Aufbereitung von der Erdgas oder Erdölbegleitgas anfallenden CO₂ enthaltenden Prozessgasstroms, aus dem CO₂ physisorptiv oder chemisorptiv entfernt, das mit CO₂ beladene Lösungsmittel auf einen niedrigeren Druck entspannt und CO₂ desorbiert wird.

Die unter den Verfahrensbezeichnungen Rectisol[®], Purisol[®], Selexol[®], aMDEA[®] und Heißpottaschewäsche bekannten Prozesse dienen der Produktion von reinem Synthesegas aus den Rohgasen der partiellen Oxidation von Schwerölen, Petrolkoks oder Abfallstoffen oder aus der Kohlevergasung oder aus der Aufbereitung von Erdgas oder Erdölbegleitgas.

Als Ausgangsmaterial dient beim Rectisol[®]-Verfahren Rohgas aus der partiellen Oxidation von Schwerölen, Petrolkoks oder Abfallstoffen oder aus der Kohlevergasung. Das Rohgas enthält neben den gewünschten Produktkomponenten H₂ und CO als unerwünschte Produktkomponenten CO₂, H₂O, H₂S, CS₂, COS, HCN, NH₃, organische Schwefelverbindungen, Metallcarbonyle sowie Kohlenwasserstoffe, die abgetrennt werden müssen, wozu kaltes Methanol als physikalisches Lösungsmittel eingesetzt wird. Anschließend werden die absorbierten Produktkomponenten durch Druckreduzierung und Auskochen des Lösungsmittels wieder desorbiert und in weiterführenden Anlagen behandelt. Da die Löslichkeiten der unerwünschten Produktkomponenten in kaltem Methanol sehr unterschiedlich sind, ist ein selektives Abscheiden der Produktkomponenten, beispielsweise von H₂S und CO₂, möglich. Das Rohgas wird gekühlt einem mit einem Druck von 30 bis 60 bar[a] und mit kaltem CO₂ beladenen Methanol arbeitenden H₂S-Absorber zugeführt, in dessen Vorwaschstufe zunächst Verunreinigungen, wie zum Beispiel HCN und NH₃ entfernt werden. In der zweiten Stufe des H₂S-Absorbers werden H₂S und die andern

Schwefelverbindungen absorbiert, so dass der Restgehalt an Schwefel < 0,1 ppm beträgt. Das den H₂S-Absorber verlassende beladene Methanol wird auf einen mittleren Druck entspannt und die dabei desorbierten Gase H₂ und CO in das Rohgas rückgeführt. Anschließend wird das Methanol auf Siedetemperatur erhitzt und „ausgekocht“; dabei werden alle absorbierten Gase freigesetzt und das H₂S-reiche Gas einer CLAUS-Anlage zur Schwefelgewinnung aufgegeben. Ein Teil des in dem schwefelfreien Synthesegas enthaltenen CO wird zu CO₂ konvertiert, so dass die CO₂-Konzentration typischerweise auf ca. 33 % steigt. Anschließend wird das gekühlte Gas einem zweistufigen CO₂-Absorber zugeführt. Das aus dem CO₂-Absorber abgeführte beladene Methanol wird auf einen niedrigeren Druck entspannt und dadurch abgekühlt. Das hierbei freigesetzte CO₂ ist schwefelfrei und kann entweder an die Atmosphäre abgegeben oder u.a. für die Produktion von Harnstoff eingesetzt werden. Das in dem CO₂-Absorber anfallende Synthesegas mit einer CO₂-Konzentration von etwa 3 % wird in die Methanolsynthese geführt. Beim Purisol[®]-Verfahren wird an Stelle von Methanol N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) als physikalisches Lösungsmittel eingesetzt. Das CO₂ aus dem Rohgas wird arbeitsleistend in die Gasturbine entspannt.

Beim aMDEA[®]-Verfahren tritt das zu behandelnde Rohgas am Boden einer Absorptionskolonne mit strukturierter oder Schütt-Füllkörperpackung ein, in der das Rohgas mit einer am Kopf der Absorptionskolonne zugeführten gekühlten wässrigen Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA), das zur Steigerung der CO₂-Ausbeute ein Aktivierungsmittel (a) enthält, im Gegenstrom gewaschen wird. Am Kopf der Absorptionskolonne wird das gereinigte Gas abgezogen. Die am Sumpf der Absorptionskolonne austretende mit CO₂ und H₂S beladene aMDEA-Lösung kann entweder direkt oder nach dem Entspannen auf einen niedrigeren Druck erhitzt werden. Als Wärmequelle dient heiße, regenerierte aMDEA-Lösung aus der Regenerationskolonne. In der Regenerationskolonne wird die beladenen aMDEA-Lösung durch Wiedererhitzen vollständig regeneriert und gekühlt zum Kopf der Absorptionskolonne zurückgeführt. Am Kopf der Regenerationskolonne wird ein CO₂ und H₂S enthaltender Gasstrom abgezogen. Das abgetrennte H₂S-reiche Gas wird entweder in eine CLAUS-Anlage oder zu einer Nachverbrennung geleitet. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der Amine für H₂S und CO₂ sind die Grundlage für eine selektive Absorption von H₂S und für die Abtrennung von CO₂.

Der Nachteil der vorstehend beschriebenen physisorptiv und chemisorptiv arbeitenden Absorptionsverfahren für die Entfernung der im Rohgas aus der partiellen Oxidation von Schweröl, Petrolkoks und Abfallstoffen, der Kohlevergasung sowie der Aufbereitung von Erdgas und Erdölbegleitgas enthaltenen, unerwünschten Komponenten CO, H₂O, H₂S, COS,

HCN, NH₃, organische Schwefelverbindungen, Metallcarbonyle sowie Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass das erzeugte CO₂ noch insgesamt mit 0,1 bis 20 Vol. %, insbesondere 0,5 bis 2,5 Vol. %, eine oder mehrere der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ enthält und deshalb nicht für eine Reihe von Einsatzzwecken geeignet ist.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, dass das mittels eines physisorptiv oder chemisorptiven arbeitenden Absorptionsverfahrens aus einem Rohgas gewonnene CO₂ eine möglichst große Reinheit besitzt und unmittelbar als Wertprodukt eingesetzt werden kann; insbesondere soll das CO₂ den für das Verpressen in Erdöllagerstätten zur verbesserten Ölförderung bei gleichzeitiger Endlagerung des CO₂ in den Erdöllagerstätten gestellten Qualitätsanforderungen entsprechen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass das mit insgesamt 0,1 bis 20 Vol. %, vorzugsweise 0,5 bis 10 Vol. %, insbesondere 0,5 bis 2,5 Vol. %, einer oder mehreren der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ verunreinigte CO₂ bei Raumtemperatur auf einen Druck von wenigstens 60 bar (a) oder unterhalb der kritischen Temperatur von CO₂ von 31° C auf wenigstens 70 bar(a) verdichtet wird und die in dem dabei gewonnenen überwiegend einen flüssigen Zustand aufweisenden CO₂ enthaltenen gasförmigen Verunreinigungen durch Strippen des CO₂ mit gasförmigem als Strippgas dienendem CO₂ entfernt und CO₂ als Flüssigkeit erhalten wird. Beim Strippen werden aus dem flüssigen CO₂ durch das Durchleiten des Strippgases gegen die Fließrichtung des flüssigen CO₂ die Verunreinigungen entfernt und in das Strippgas übergeführt, da der Dampfdruck der aus dem flüssigen CO₂ zu entfernenden Verunreinigungen größer als in dem Strippgas ist und daher ein Übertritt von dem flüssigen CO₂ in das Strippgas erfolgt.

Im Rahmen der Ausgestaltung des Verfahren wird das CO₂ auf einen Druck von 10 bis 30 bar[a] verdichtet und auf eine Temperatur von – 40 bis – 5° C abgekühlt.

Zur Erzeugung des Strippgases wird eine entsprechende Menge des im Kolonnensumpf befindlichen flüssigen CO₂ kontinuierlich verdampft.

Das die Verunreinigungen enthaltende Strippgas wird am Kopf der Strippkolonne angetrieben und nach einem weiteren Erfindungsmerkmal rückgekühlt, um wenigstens einen Teil des CO₂ aus dem Strippgas auszukondensieren und in den Sumpf der Strippkolonne zurückzuleiten.

Eine Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass das beladene Stripppgas in die Absorptionsstufe des Prozesses geleitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel in Verbindung mit einem in der Zeichnung wiedergegebenen Grundfließschema näher erläutert.

Aus durch partielle Oxidation von Schweröl gewonnenem Rohgas werden die unerwünschten Komponenten CO_2 , H_2O , H_2S , COS , HCN , NH_3 , organische Schwefelverbindungen, Metallcarbonyle, C_nH_m sowie weitere Verunreinigungen, wie Harzbildner und Mercaptane nach dem Rectisol[®]-Verfahren typischerweise unter Verwendung von Methanol absorbiert. Durch den Zusatz von Wasserdampf wird ein großer Teil des CO des durch das Rectisol[®]-Verfahren von den unerwünschten Komponenten und Verunreinigungen weitgehend gereinigten Synthesegases zu CO_2 und weiterem H_2 katalytisch konvertiert.

Von dem gereinigten Synthesegas wird das insgesamt noch 2,0 Vol. %, N_2 , CO , H_2 und CH_4 als Verunreinigungen enthaltende CO_2 abgetrennt und über Leitung (1) einem Kompressor (2), in dem das CO_2 auf einen Druck von 25 bar[a] verdichtet wird, aufgegeben und anschließend über Leitung (3) einer Kälteanlage (4), in der eine Abkühlung des CO_2 auf eine Temperatur von -25°C , erfolgt, zugeführt. Unter diesen Bedingungen wird das CO_2 nahezu vollständig in den flüssigen Zustand überführt, während die das CO_2 verunreinigenden Komponenten nahezu vollständig gasförmig bleiben. Das flüssige CO_2 wird über Leitung (5) dem Kopf einer Stripppkolonne (6) zugeleitet und im Gegenstrom zu gasförmigem als Stripppgas dienenden CO_2 durch die Stripppkolonne (6) geleitet, in deren Sumpf das Stripppgas durch Verdampfen einer kleinen Menge von flüssigem CO_2 mittels einer geeigneten Wärmequelle (7) erzeugt wird. Durch das Stripppgas werden die Verunreinigungen aus dem flüssigen CO_2 entfernt und in das gasförmige CO_2 überführt. Am Boden der Stripppkolonne (6) wird über Leitung (8) flüssiges reines CO_2 abgezogen. Das am Kopf der Stripppkolonne (6) abgezogene die Verunreinigungen enthaltende Stripppgas kann über Leitung (9) einer Kälteanlage (10), in der ein Teil des CO_2 kondensiert wird, zugeleitet werden. Das verbleibende mit den Verunreinigungen beladene Stripppgas wird über die Leitung (11) dem Roh-Synthesegas zugeführt. Sollte der CO_2 -Gehalt der verbleibenden Stripppgasmenge zu groß und damit eine Rückführung in das Roh-Synthesegas unwirtschaftlich sein, kann das Stripppgas in den Prozess, beispielsweise in das Rectisol[®]-Verfahren, zur Produktion von reinem Synthesegas zurückgeleitet und in einer geeigneten Absorptionskolonne zusammen mit dem zurückzuführenden Entspannungsgasstrom des Prozesses durch Absorption vollständig von CO_2 befreit werden. Als Kälteanlage für die Verflüssigung des CO_2 kann auch

die im Rahmen des Prozesses benutzte Kälteanlage eingesetzt werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit eines Kälteausstausches mit entsprechenden Strömen des Prozesses.

Die mit einer praktischen Ausführungsform der Erfindung ermittelten Daten für Temperaturen, Drücke und Zusammensetzung der Stoffströme sind in der nachfolgenden Tabelle mit Bezugnahme auf das in der Zeichnung dargestellte Grundfließschema angegeben:

Leitung	1	3	5	8	9
Temperatur (° C)	20	20	-25	-25	-25
Druck (bar[a])	1	25	25	25	25
Zusammensetzung Vol. % (trocken gerechnet)					
N ₂	1,0	1,0	1,0	Spuren	16
H ₂	0,5	0,5	0,5	Spuren	8
CO	0,5	0,5	0,5	Spuren	8
CH ₄	3,0	3,0	3,0	Spuren	48

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass praktisch das gesamte CO₂ in reiner Form gewonnen wird und die Verluste der Wertgase CO, H₂ und CH₄ gegen Null reduziert werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung eines bei der Produktion von reinem Synthesegas aus dem Rohgas des bei der partiellen Oxidation von Schwerölen, Petrolkoks und Abfallstoffen oder bei der Kohlevergasung oder bei der Aufbereitung von Erdgas oder und Erdölbegleitgas anfallenden CO₂ enthaltenden Prozessgasstroms, aus dem CO₂ physisorptiv oder chemisorptiv entfernt, das mit CO₂ beladene Lösungsmittel auf einen niedrigeren Druck entspannt und CO₂ desorbiert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das insgesamt mit 0,1 bis 20 Vol. % einer oder mehrerer der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ verunreinigte CO₂ bei Raumtemperatur auf einen Druck von wenigstens 60 bar[a] oder unterhalb der kritischen Temperatur von CO₂ von 31° C auf wenigstens 70 bar[a] verdichtet und die in dem dabei gewonnenen einen flüssigen Zustand aufweisenden CO₂ enthaltenen Verunreinigungen durch Strippen des CO₂ mit im Gegenstrom geführtem gasförmigen CO₂ entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das CO₂ auf einen Druck von 10 bis 30 bar[a] verdichtet und auf eine Temperatur von – 40 bis – 5° C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit insgesamt 0,5 bis 10 Vol. %, insbesondere 0,5 bis 2,5 Vol. %, einer oder mehrerer der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ verunreinigtes CO₂ eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit einer oder mehreren der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ beladene Stripppgas dem Rohgas zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des mit einem oder mehreren der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ beladene Stripppgas kondensiert, das Kondensat in den Sumpf der Absorptionskolonne rückgeleitet und das verbleibende Stripppgas dem Rohgas zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit einer oder mehreren der Komponenten N₂, CO, H₂ und CH₄ beladene Stripppgas in die Absorptionsstufe des Prozesses geleitet wird.

