

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 289 A5**4(51) **C 01 B 3/36****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 B / 264 152 2
(31) P3321909.5(22) 14.06.84
(32) 16.06.83(44) 27.03.85
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Jungfer, Hans; Brauer, Olaf, DE

(73) Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

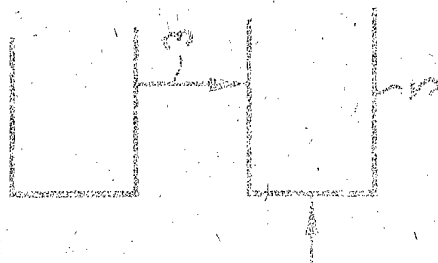
(54) Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen

(57) Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen beschrieben. Die Kohlenwasserstoffe werden einer partiellen Oxidation unterworfen, die dabei entstehende gasförmige Fraktion einer CO-Konvertierung zugeführt und die Sauerstoffe durch Wäsche entfernt. Um ohne Verringerung der Ausbeute ein H₂-Produkt mit einer Reinheit von mindestens 99 Vol.-% zu erhalten, wird vorgeschlagen, in einer ersten Absorptionsstufe mit einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel die Schwefelverbindungen zu entfernen, das entschwefelte Gas einer selektiven katalytischen CO-Oxidation zu unterwerfen und sodann in einer zweiten Absorptionsstufe mittels einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel von CO₂ zu befreien.

Fig. 1

ISSN 0433-6461

2 Seiten



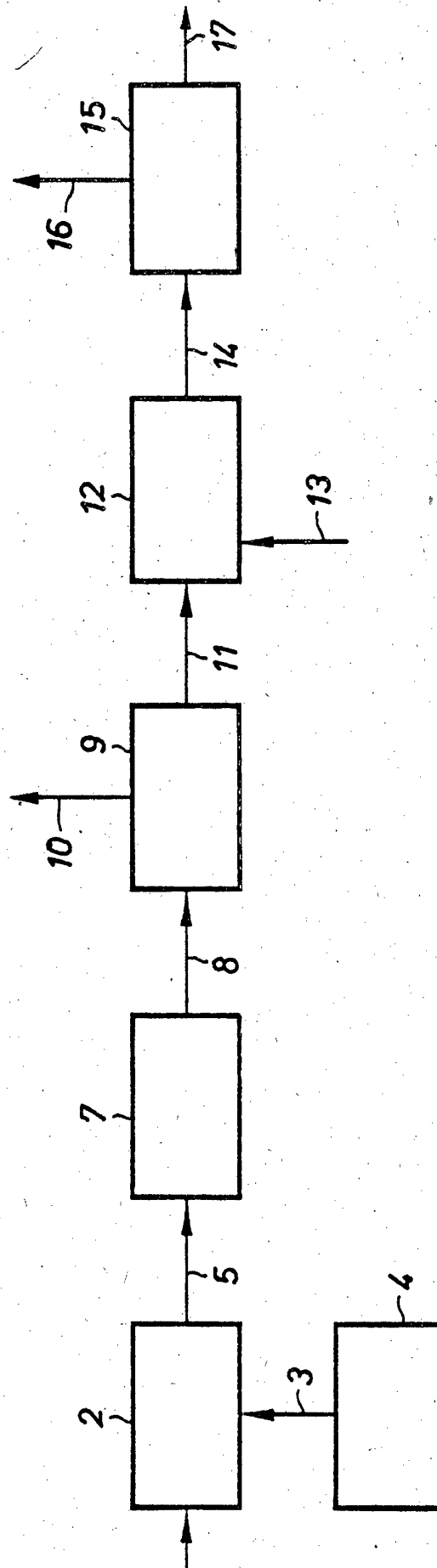


Fig. 1

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, bei dem die Kohlenwasserstoffe einer partiellen Oxydation unterworfen werden, die dabei entstehende gasförmige Fraktion einer CO-Konvertierung zugeführt und die Sauer gases durch Wäsche entfernt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einer ersten Absorptionsstufe mit einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel die Schwefelverbindungen entfernt werden, daß das entschwefelte Gas einer selektiven katalytischen CO-Oxydation unterworfen und sodann in einer zweiten Absorptionsstufe mittels einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel von CO₂ befreit wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schwefelverbindungen aus dem bei der CO-Konvertierung anfallenden Gas entfernt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schwefelverbindungen aus der bei der partiellen Oxydation anfallenden gasförmigen Fraktion entfernt werden, daß das entschwefelte Gas der CO-Konvertierung und das konvertierte Gas der CO-Oxydation zugeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das mit CO₂ beladene Lösungsmittel der zweiten Absorptionsstufe teilweise zur Aufnahme der Schwefelverbindungen in der ersten Absorptionsstufe verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Absorption der Schwefelverbindungen bei Temperaturen unter 0°C durchgeführt wird, daß das entschwefelte Gas auf Umgebungstemperatur angewärmt und nach der CO-Oxydation auf die unter 0°C liegende Absorptionstemperatur der zweiten Absorptionsstufe abgekühlt wird.
6. Verfahren nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß das entschwefelte Gas aus der ersten Absorptionsstufe im Wärmetausch mit zu entschwefelndem Gas angewärmt und nach der selektiven CO-Oxydation im Wärmetausch mit H₂O-Produkt aus der zweiten Absorptionsstufe wieder abgekühlt wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das von CO₂ befreite Gas einer Methanisierung unterworfen wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, bei dem die Kohlenwasserstoffe einer partiellen Oxydation unterworfen werden, die dabei entstehende gasförmige Fraktion einer CO-Konvertierung zugeführt wird und die Sauer gases durch Wäsche entfernt werden.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Die Erzeugung von Wasserstoff durch partielle Oxydation von z.B. Heizgasen, Heizölen, Rückständen oder Kohle erfolgt in erster Linie durch die Prozeßschritte Vergasung und CO-Konvertierung. Bei der Vergasung der Kohlenwasserstoffe entsteht ein im wesentlichen aus H₂, CO, CO₂, H₂O sowie Inerten bestehendes Gas. Im Vergasungsreaktor stellt sich das Gleichgewicht der CO-Konvertierungsreaktion bei hoher Temperatur ein. Bei Schweröleinsatz sind H₂ und CO zu etwa gleichen Teilen im Gas enthalten. Um das Gleichgewicht einzufrieren, wird das Rohgas durch direkte und/oder indirekte Quenchung abgekühlt. Um die Ausbeute an H₂ zu erhöhen, wird das Gas mit Wasserdampf ausgesättigt und das enthaltene CO katalytisch mit H₂O zu CO₂ konvertiert. Anschließend wird das Gas abgekühlt, der überschüssige Wasserdampf auskondensiert und das Gas der H₂S-Entfernung und anschließend CO₂-Entfernung zugeführt, die bevorzugt mit organischen physikalisch wirkenden Lösungsmittel durchgeführt wird.

Damit wird ein H₂-Produkt mit einer Reinheit von 97 bis 98,5% gewonnen. Mit einer nachgeschalteten Mechanisierung kann der Gehalt an CO und CO₂ reduziert werden auf Werte kleiner als 10 ppm; dies geschieht auf Kosten von Produkt-H₂, der bei der katalytischen Reaktion verbraucht wird.

Anstelle der Methanisierung kann auch eine Druckwechseladsorptionsanlage eingesetzt werden, mit der eine H₂-Reinheit von bis zu 99,99 Vol.-% erzielt wird, jedoch ca. 10% der Produktmenge verlorengehen. Bei hohen Produktdrücken — die in verschiedenen Anwendungsfällen wünschenswert sind — erreicht die Druckwechseladsorptionsanlage ihre Einsatzgrenzen.

Ziel der Erfindung

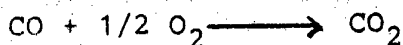
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

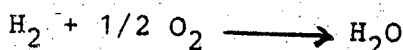
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß ohne Verringerung der Ausbeute ein H₂-Produkt mit einer Reinheit von mindestens 99 Vol.-% erzeugt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer ersten Absorptionsstufe mit einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel die Schwefelverbindungen entfernt werden, daß das entschwefelte Gas einer selektiven katalytischen CO-Oxydation unterworfen und sodann in einer zweiten Stufe mittels einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel von CO₂ befreit wird.

Untersuchungen haben gezeigt, daß durch die Kombination einer Sauer gaswäsche mit einer selektiven katalytischen CO-Oxydation ein überraschender synergistischer Effekt austritt. Die Entfernung der Schwefelverbindungen vor der katalytischen CO-Oxidation zu CO₂ ist Voraussetzung für den Einsatz eines speziellen, hochselektiven Katalysators, der in Gegenwart von Sauerstoff die Reaktion



ermöglicht, während gleichzeitig die Reaktion



auf ein Minimum beschränkt wird. Dabei wird der überwiegende Teil des CO in CO₂ umgewandelt, das im folgenden Waschabschnitt aus dem Gas entfernt wird. Zur Sicherung des Oxidationskatalysators wird zweckmäßig eine schwefelabsorbierende Schutzschüttung, z. B. Eisenoxid oder Zinkoxid, vorgeschaltet. Mit der erfindungsgemäßen Kombination einer Sauer gaswäsche mit der selektiven katalytischen CO-Oxidation wird eine H₂-Reinheit von über 99 Vol.-%, insbesondere bis zu 99,5 Vol.-% erreicht. Diese hohe Produktreinheit ist für die Mehrzahl der technischen Anwendungsfälle voll ausreichend.

Gemäß dem Erfindungsgedanken bieten sich dabei zwei Verfahrensführungen an. Die Schwefelverbindungen können gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem bei der CO-Konvertierung anfallenden Gas entfernt werden. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Schwefelverbindungen aus der bei der partiellen Oxidation anfallenden gasförmigen Fraktion zu entfernen, das entschwefelte Gas der CO-Konvertierung und das konvertierte Gas der CO-Oxidation zuzuführen. Bei der Verfahrensoptimierung hat es sich als günstig erwiesen, wenn das mit CO₂ beladene Lösungsmittel der zweiten Absorptionsstufe teilweise zur Aufnahme der Schwefelverbindungen in der ersten Absorptionsstufe verwendet wird. Durch die Verwendung eines einzigen Waschmittelkreislaufes können Einsparungen bezüglich der Regenerierung dieses Lösungsmittels erzielt werden.

Mit besonderem Vorteil wird die Absorption der Schwefelverbindungen bei Temperaturen unter 0°C durchgeführt, das entschwefelte Gas auf Umgebungstemperatur angewärmt und nach der CO-Oxidation auf die unter 0°C liegende Absorptionstemperatur der zweiten Absorptionsstufe abgekühlt.

Zweckmäßigerweise wird dabei das entschwefelte Gas aus der ersten Absorptionsstufe im Wärmetausch mit zu entschwefelndem Gas angewärmt und nach der selektiven CO-Oxidation im Wärmetausch mit H₂-Produkt aus der zweiten Absorptionsstufe wieder abgekühlt.

Als Lösungsmittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle physikalischen Absorptionsmittel, die insbesondere eine Selektivität für H₂S gegenüber CO₂ aufweisen, zur Anwendung. Diese sind unter anderem Alkohole, insbesondere Methanol, Ketone, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Glykole, Aromaten, Butyrolacton.

Je nach Bedarfsanforderungen kann das von CO₂ befreite Gas gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens noch einer Methanisierung unterworfen werden. In diesem Fall reduziert sich durch die katalytische CO-Umwandlung und anschließende CO₂-Auswaschung der H₂-Bedarf in der Methanisierung, was zu einer verbesserten Produktausbeute führt. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Druckwechseladsorptionsanlage bezüglich der H₂-Ausbeute um ca. 10% schlechter liegt als die Alternative mit Methanisierung.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

In der beiliegenden Zeichnung zeigen:

Fig. 1 und 2: Blockschemata und

Fig. 3: ein vereinfachtes Verfahrensschema.

Gemäß Fig. 1 werden Kohlenwasserstoffe aus Leitung 1 einer Vergasung 2 zugeführt. In Gegenwart von Sauerstoff, der beispielsweise aus einem Luftzerleger 4 über Leitung 3 in die Vergasung 2 eingeführt wird, werden die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von über 1200°C im wesentlichen zu H₂, CO, und CO₂ oxydiert und über Leitung 5 abgezogen.

Das Vergasungsgas in Leitung 5 wird einer CO-Konvertierung 7 zugeleitet, in welcher bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C katalytisch CO in einer oder mehreren Stufen zu CO₂ konvertiert wird. Das im wesentlichen H₂, CO₂, Wasserdampf sowie H₂S und Inerten enthaltende konvertierte Gas gelangt über Leitung 8 in eine erste Waschstufe 9, in der selektiv mit einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel die Schwefelverbindungen, H₂S und COS, aus dem Gas entfernt und über Leitung 10 abgezogen werden. Das derart entschwefelte Gas wird über Leitung 11 der selektiven katalytischen CO-Oxydation 12 zugeführt, die über Leitung 13 mit Sauerstoff, der gegebenenfalls aus dem Luftzerleger 4 entnommen werden kann, versorgt wird. Das im wesentlichen CO-freie Gas wird sodann über Leitung 14 der zweiten Absorptionsstufe 15 zugeführt, in der das gesamte CO₂ aus dem Gas entfernt und über Leitung 16 abgezogen wird. Über Leitung 17 wird der H₂-Produktstrom gewonnen.

Gemäß Fig. 2 wird über Leitung 100 Gas aus einer partiellen Oxydation einer ersten Absorptionsstufe 101 zugeführt und dort selektiv mit einem organischen, physikalisch wirkenden Lösungsmittel von H₂S und COS befreit. Die Schwefelverbindungen werden über Leitung 102 abgezogen. Das entschwefelte Gas wird über Leitung 103 der CO-Konvertierung 104 zugeführt, die aus einer Hochtemperatur- und einer Niedertemperaturstufe bestehen kann. Das zur CO-Konvertierung erforderliche Wasser wird über Leitung 105 zugeführt. Das konvertierte Gas wird sodann über Leitung 106 der selektiven, katalytischen CO-Oxydation 107 zugeführt, die über Leitung 108 mit Sauerstoff versorgt wird. Das im wesentlichen CO-freie Gas wird sodann über Leitung 109 der zweiten Absorptionsstufe 110 zugeführt, in der das gesamte CO₂ aus dem Gas entfernt und über Leitung 111 abgezogen wird. Über Leitung 112 wird der H₂-Produktstrom gewonnen.

In Fig. 3 werden am Beispiel einer Rectisolwäsche die das Waschverfahren und die CO-Oxydation betreffenden Prozeßschritte näher erläutert.

Über Leitung 20 strömt ein typisches Spaltgas mit einer Temperatur von ca. 30°C und einem Druck von 70 bar ein, das aus der CO-Konvertierung stammt und bereits vorgekühlt ist. Das Spaltgas besteht hauptsächlich aus H₂ und CO₂, enthält aber auch CO, H₂S und Wasser. Das Spaltgas wird in einem Wärmetauscher 21 auf etwa -20°C abgekühlt. Um eine Verlegung mit Wassereis zu verhindern, wird dem Rohgas vor der Abkühlung Methanol über Leitung 22 eingespritzt. Das vorgekühlte Spaltgas gelangt zur Entfernung des enthaltenen Schwefelwasserstoffes in eine erste Waschsäule 23. In der Waschsäule 23 wird mit kaltem Methanol, das über Leitung 24 mit einer Temperatur von etwa -30°C herangeführt, das H₂S im Gegenstrom entfernt. Das entschwefelte Gas strömt über Leitung 25 ab zum Wärmetauscher 21, in dem es sich auf etwa Umgebungstemperatur erwärmt. Das erwärmte Gas strömt weiter zu einer katalytischen Oxydation 26, in der in Gegenwart von über Leitung 27 herangeführtem Sauerstoff selektiv CO zu CO₂ oxydiert wird. Der im wesentlichen CO-freie Gasstrom verläßt die Oxydationsstufe 26 über Leitung 28 und wird nach Abkühlung auf etwa -20°C in einem Wärmetauscher 29 einer zweiten Waschsäule 30 zugeführt. In dieser wird mit etwa -50°C kaltem Methanol, das über Leitung 31 herangeführt wird, das CO₂ ausgewaschen, so daß über Kopf ein H₂-Produktstrom mit einer Temperatur von -50°C über Leitung 32 abgezogen wird, der im Wärmetauscher 29 angewärmt und über Leitung 33 abgegeben wird. Dieser Produktstrom kann gegebenenfalls einer nichtdargestellten Methanisierung zugeführt werden.

Das mit Schwefelwasserstoff beladene Methanol der ersten Waschsäule 23 wird über Leitung 34 und ein Entspannungsventil 35 einem Abscheider 36 zugeführt, der dazu dient, den größten Teil des im Methanol mitgelösten H_2 vom Lösungsmittel durch Entspannung auf 25 bar abzutrennen. Das entspannte Gas wird über Leitung 37 mit Rückführkompressor 38 dem Rohgasstrom in Leitung 20 nach Abkühlung wieder zugeführt. Das Methanol wird über Leitung 39 einer Schwefelwasserstoffanreicherungsäule 40 in der Mitte aufgegeben.

Das mit CO_2 beladene Methanol der zweiten Waschsäule 30 wird über Leitung 41 abgezogen und zum einen Teil nach Verdichtung 42 auf den Arbeitsdruck der ersten Waschsäule 23 über Leitung 24 dieser zugeführt. Zum anderen Teil wird das Methanol über Leitung 43 und einem Entspannungsventil 44 einem Abscheider 45 zugeführt, der denselben Zweck hat wie Abscheider 36. Über Leitung 46 wird daher bei der Entspannung freigesetzter Wasserstoff abgezogen und dem Wasserstoff in Leitung 37 beigemischt. Über Leitung 47 wird das mit CO_2 beladene Methanol abgezogen und im oberen Teil der H_2S -Anreicherungsäule 40 aufgegeben.

Der H_2 -Anreicherungsäule 40 wird von unten ein Stripppgas, z. B. Stickstoff, über Leitung 48 zugeführt, mit dessen Hilfe im Methanol gelöstes CO_2 ausgetrieben wird.

Dieses wird zusammen mit N_2 vom Kopf der Säule 40 über Leitung 49 als Restgas abgezogen, im Wärmetauscher 29 auf Umgebungstemperatur angewärmt und über Leitung 50 abgegeben.

Das mit H_2S und einem Restgehalt an CO_2 beladene Methanol wird vom Sumpf der Säule 40 über Leitung 51 abgezogen und einer Regeneriersäule 52 nach Anwärmung im Wärmetauscher 53 oben zugeführt. Die Regeneriersäule 52 ist am Kopf mit einer Kühlung 54 und am Sumpf mit einer Umlaufheizung 55 ausgestattet. In der Regeneriersäule 52 wird das Methanol von H_2S und CO_2 befreit. Als hochkonzentriertes Kopfprodukt wird die H_2S -Fraktion durch Leitung 56 abgezogen. Das regenerierte Methanol fließt durch Leitung 57 vom Sumpf der Regeneriersäule 52 zum Wärmetauscher 53 und von dort über eine Pumpe 58 und Leitung 31 zur zweiten Waschsäule 30.

Partielle Oxydation von Asphalt

Nm^3/h	1	2	3	4	5	6
H_2	62 300	62 000	61 900	60 380	61 630	55 800
CO	500	500	50	—	—	—
Inerte	230	230	230	260	310	5
CO_2	35 970	30	30	—	—	—
H_2S	1 000	—	—	—	—	—
Summe	100 000	62 760	62 210	61 140	61 940	55 805
P[bar]	55	52	51	51	50	51
T[°C]	40	30	30	40	40	30
Vol.-% H_2	62,3	98,8	99,5	98,8	99,5	99,99
Ausbeute						
% H_2	100	99,5	99,4	96,9	98,9	89,6

1. Rohgas nach 3stufiger Konvertierung und Abkühlung,
2. Roh- H_2 nach Sauergaswäsche
3. Wie 2 mit katalytischer CO-Oxidation
4. Rein- H_2 nach Methanisierung
5. Wie 4 mit katalytischer CO-Oxidation
6. Rein- H_2 nach Druckwechseladsorptionsanlage.

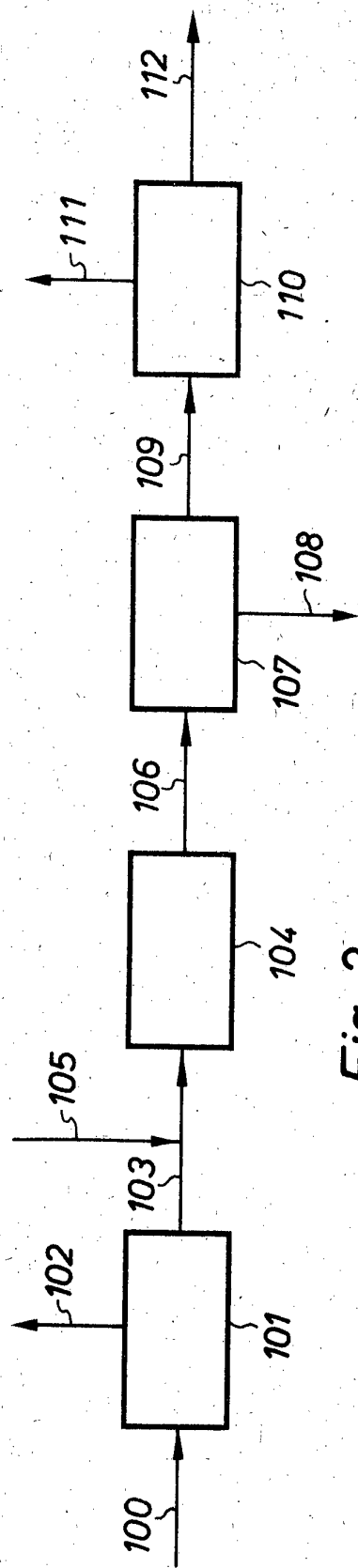


Fig. 2

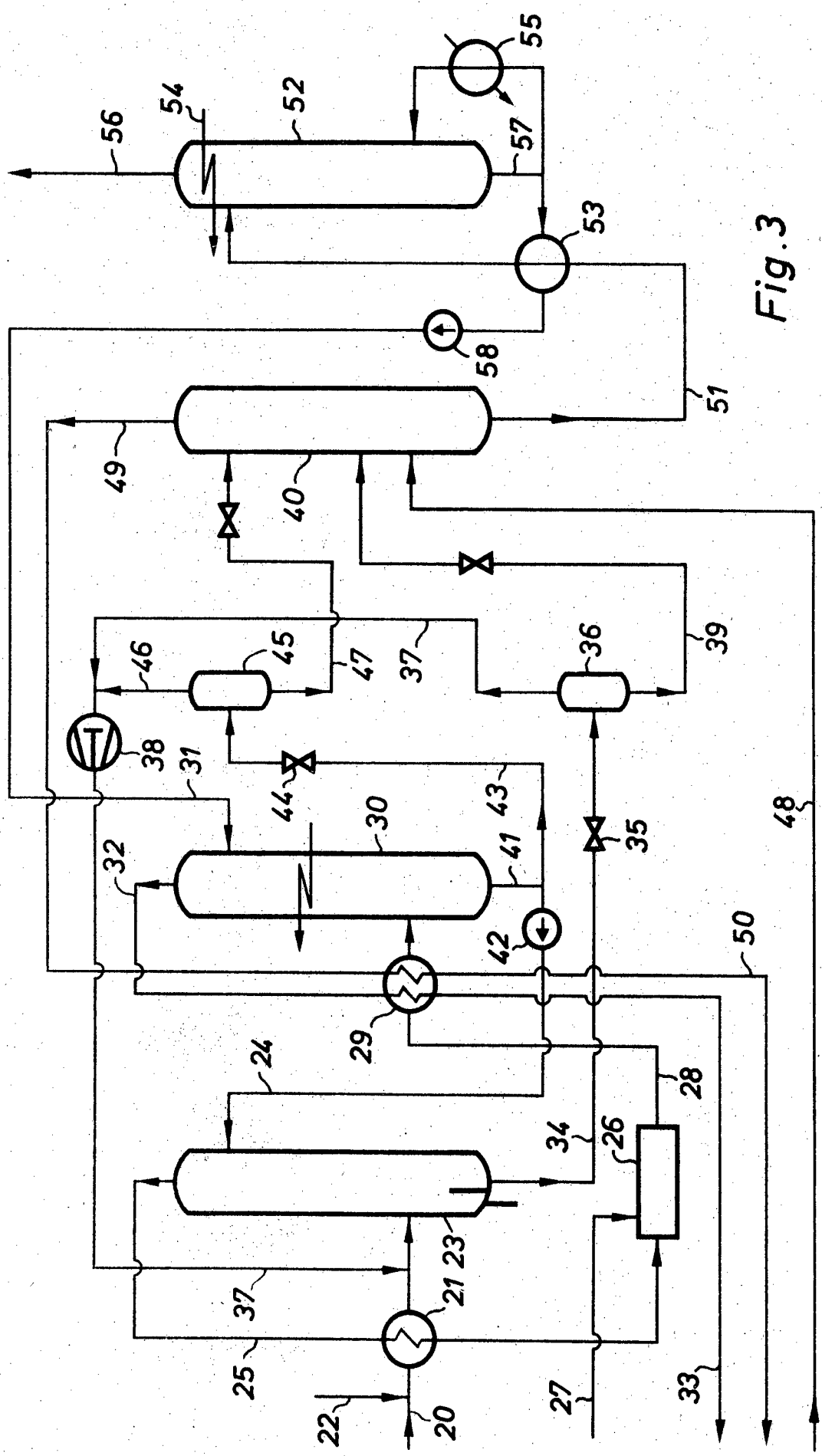


Fig. 3