

(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. April 2006 (06.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/034765 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/02, 53/04, C01B 3/50, 3/56
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009350
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2005 (30.08.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 046 343.3  
24. September 2004 (24.09.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LINDE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Abraham-Lincoln-Strasse 21, 65189 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENKMANN, Christian [DE/DE]; Meisenstrasse 39, 82166 Gräfelfing (DE). GERHARDS, Hans-Jürgen [DE/DE]; Forstenrieder Allee 24, 81476 München (DE). GRAHL, Matthias [DE/DE]; Nibelungenstrasse 24, 80639 München (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: LINDE AG; Patente und Marken, Dr.-Carl-von-Linde-Str. 6-14, 82049 Höllriegel-skreuth (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE ADSORPTIVE SEPARATION OF CARBON DIOXIDE AND WATER OR CARBON DIOXIDE AND METHANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ADSORPTIVEN ABTRENNUNG VON KOHLENDIOXID UND WASSER ODER KOHLENDIOXID UND METHANOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the adsorptive separation of carbon dioxide and water from a carbon monoxide and hydrogen-rich gas mixture that contains carbon dioxide and water. According to the invention, the carbon monoxide and hydrogen-rich gas mixture is purified from water in a first, silica gel-containing adsorption layer and from carbon dioxide in a second adsorption layer which contains a molecular sieve. The two adsorption layers are regenerated by means of a carbon monoxide-rich gas (mixture) whose temperature ranges from 70 to 150 °C. The invention also relates to an analogous method for the adsorptive separation of carbon dioxide and methanol.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser aus einem Kohlendioxid und Wasser enthaltenden Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reichen Gasgemisch beschrieben. Erfindungsgemäss wird das Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reiche Gasgemisch in einer ersten, ein Silikagel enthaltenden Adsorptionsschicht von Wasser und in einer zweiten, ein Molekularsieb enthaltenden Adsorptionsschicht von Kohlendioxid gereinigt und die Regenerierung der beiden Adsorptionsschichten erfolgt mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es, wobei dessen Temperatur 70 bis 150°C beträgt. Ferner wird ein analoges Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Methanol beschrieben.

WO 2006/034765 A1

BeschreibungVerfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser oder Kohlendioxid und Methanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser aus einem Kohlendioxid und Wasser enthaltenden Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reichen Gasgemisch.

Derartige Gasgemische werden auch als Synthesegasgemische bezeichnet und im Regelfall in Tieftemperaturzerlegungen weiterverarbeitet bzw. -behandelt.

10

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Methanol aus einem Kohlendioxid und Methanol enthaltenden Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reichen Gasgemisch.

Gattungsgemäße Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser bzw. Kohlendioxid und Methanol werden bisher mittels Molekularsieben realisiert. Die Regenerierung des beladenen Molekularsiebes erfolgt anschließend mittels eines unter Druck stehenden Kohlenmonoxid-reichen Gasgemisches, wobei dieses eine Temperatur von ca. 150 bis 250 °C aufweist. Der Kohlenmonoxid-Partialdruck des Gasgemisches beträgt hierbei ca. 0.5 bis 20 bar.

Es hat sich gezeigt, dass bei dieser Art der Regenerierung die gewünschten Kohlendioxid-Reinheiten in dem aus der adsorptiven Abtrennung abgezogenen Gasgemisch nach einer gewissen Betriebszeit nicht mehr erreicht werden. Die Lebensdauer des verwendeten Molekularsiebes wird drastisch verkürzt, da es bei den vorgenannten Bedingungen zu einer Bildung von Ameisensäure, die die verwendeten Molekularsiebe schädigt, kommt. Dies führt dazu, dass häufiger als eigentlich erforderlich, ein Austausch der verwendeten Molekularsiebe erforderlich wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, gattungsgemäße Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser bzw. Kohlendioxid und Methanol anzugeben, die die vorgenannten Nachteile vermeiden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reiche Gasgemisch in einer ersten, ein Silikagel enthaltenden Adsorptionsschicht von Wasser und in einer zweiten, ein Molekularsieb enthaltenden Adsorptionsschicht von Kohlendioxid gereinigt wird und die  
5 Regenerierung der beiden Adsorptionsschichten mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es erfolgt, wobei dessen Temperatur 70 bis 150 °C, vorzugsweise 90 bis 110 °C beträgt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Methanol zeichnet sich dadurch aus, dass das Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reiche Gasgemisch in einer ersten, ein Silikagel enthaltenden Adsorptionsschicht von Methanol und in einer zweiten, ein Molekularsieb enthaltenden Adsorptionsschicht von Kohlendioxid gereinigt wird und die Regenerierung der beiden Adsorptionsschichten  
15 mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es erfolgt, wobei dessen Temperatur 70 bis 150 °C, vorzugsweise 90 bis 110 °C beträgt.

Es hat sich gezeigt, dass mittels der erfindungsgemäßen Verfahrensweisen die gewünschten Kohlendioxid-Reinheiten erreicht werden können. Darüber hinaus wird  
20 die Bildung der unerwünschten Ameisensäure erheblich reduziert, so dass keine oder eine nur geringe Schädigung des verwendeten Molekularsiebes erfolgt; dies hat zur Folge, dass sich die Lebensdauer des verwendeten Molekularsiebes deutlich verlängert. Des Weiteren ermöglichen die erfindungsgemäßen Verfahren eine Energieeinsparung, da der für die Regenerierung verwendete Gasstrom nunmehr  
25 lediglich auf 70 bis 150 bzw. 90 bis 110 °C erhitzt werden muss, während er bei den bekannten Verfahrensweisen auf wenigstens 150 °C erhitzt wurde.

Das Mengenverhältnis zwischen Silikagel und Molekularsieb wird sich in der Praxis an der Betriebstemperatur, dem Wassergehalt sowie dem zu entfernenden Kohlendioxid-  
30 Gehalt orientieren.

Das in der zweiten Adsorptionsstufe verwendete Molekularsieb ist vorzugsweise ein 4 A-, 5 A- oder 13 X-Typ, wobei sich der letztgenannte Typ als am geeignetsten erwiesen hat.

Das in der ersten Adsorptionsschicht verwendete Silikagel ist – gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren – ein engporiges Silikagel.

- 5 Des Weiteren kann es von Vorteil sein, wenn dem in der ersten Adsorptionsschicht verwendeten Silikagel als Spritzwasserschutz ein spritzwasserfestes Silikagel oder eine spritzwasserfeste aktivierte Tonerde vorgeschaltet ist.

10 Die beiden Adsorptionsschichten bzw. die dafür verwendeten Adsorptionsmaterialien werden vorzugsweise innerhalb eines Adsorbers bzw. Adsorptionsbehälters angeordnet. Es ist auch denkbar, beide Adsorptionsschichten in zwei oder mehreren Adsorbent bzw. Adsorptionsbehältern zu realisieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser aus einem Kohlendioxid und Wasser enthaltenden Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reichen Gasgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reiche Gasgemisch in einer ersten, ein Silikagel enthaltenden Adsorptionsschicht von Wasser und in einer zweiten, ein Molekularsieb enthaltenden Adsorptionsschicht von Kohlendioxid gereinigt wird und die Regenerierung der beiden Adsorptionsschichten mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es erfolgt, wobei dessen Temperatur 70 bis 150° C beträgt.
- 5
- 10
2. Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von Kohlendioxid und Methanol aus einem Kohlendioxid und Methanol enthaltenden Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reichen Gasgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-reiche Gasgemisch in einer ersten, ein Silikagel enthaltenden Adsorptionsschicht von Methanol und in einer zweiten, ein Molekularsieb enthaltenden Adsorptionsschicht von Kohlendioxid gereinigt wird und die Regenerierung der beiden Adsorptionsschichten mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es erfolgt, wobei dessen Temperatur 70 bis 150 °C beträgt.
- 15
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung der Adsorptionsschichten mittels eines Kohlenmonoxid-reichen Gas(gemisch)es erfolgt, wobei dessen Temperatur 90 bis 110 °C beträgt.
- 25
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass beide Adsorptionsschichten innerhalb eines Adsorbens bzw. Adsorptionsbehälters realisiert werden.
- 30
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass beide Adsorptionsschichten getrennt in mehreren Adsorbens bzw. Adsorptionsbehältern realisiert werden

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das in der zweiten Adsorptionsschicht verwendete Molekularsieb ein 4 A-, 5 A- oder 13 X-Typ ist.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Adsorptionsschicht verwendete Silikagel ein engporiges Silikagel ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass dem in der ersten Adsorptionsschicht verwendeten Silikagel als Spritzwasserschutz ein spritzwasserfestes Silikagel oder eine spritzwasserfeste aktivierte Tonerde vorgeschaltet ist.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2005/009350

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01D53/02 B01D53/04 C01B3/50 C01B3/56

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)  
IPC 7 C01B 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 practical, search terms used)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 897 686 A (T.C. GOLDEN ET AL.) 27 April 1999 (1999-04-27)	1,3-8
Y	column 2, line 37 - column 3, line 21 column 4, line 7 - column 5, line 52	2
A	US 4 233 038 A (JOHN C. TAO) 11 November 1980 (1980-11-11) column 3, line 35 - column 6, line 130	1,3-8
A	US 5 106 396 A (M.J. MITARITEN) 21 April 1992 (1992-04-21)	1,3-8
Y	column 14, line 36 - column 16, line 29	2

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>19 October 2005</b>	Date of mailing of the international search report <b>26/10/2005</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Bogaerts, M</b>
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5897686	A	27-04-1999	NONE
US 4233038	A	11-11-1980	NONE
US 5106396	A	21-04-1992	NONE

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/009350

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 B01D53/02 B01D53/04 C01B3/50 C01B3/56

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C01B 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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 897 686 A (T.C. GOLDEN ET AL.) 27. April 1999 (1999-04-27)	1,3-8
Y	Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 21 Spalte 4, Zeile 7 - Spalte 5, Zeile 52	2
A	US 4 233 038 A (JOHN C. TAO) 11. November 1980 (1980-11-11)	1,3-8
A	US 5 106 396 A (M.J. MITARITEN) 21. April 1992 (1992-04-21)	1,3-8
Y	Spalte 14, Zeile 36 - Spalte 16, Zeile 29	2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>19. Oktober 2005</b>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>26/10/2005</b>
--	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Bogaerts, M</b>
---	---

**INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5897686	A	27-04-1999	KEINE	
US 4233038	A	11-11-1980	KEINE	
US 5106396	A	21-04-1992	KEINE	