

(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
19. April 2018 (19.04.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/069504 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/62 (2006.01) *C01B 3/24* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *C07C 1/04* (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01) *C07C 1/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/076201

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2017 (13.10.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 219 990.0
13. Oktober 2016 (13.10.2016) DE

(72) Erfinder; und

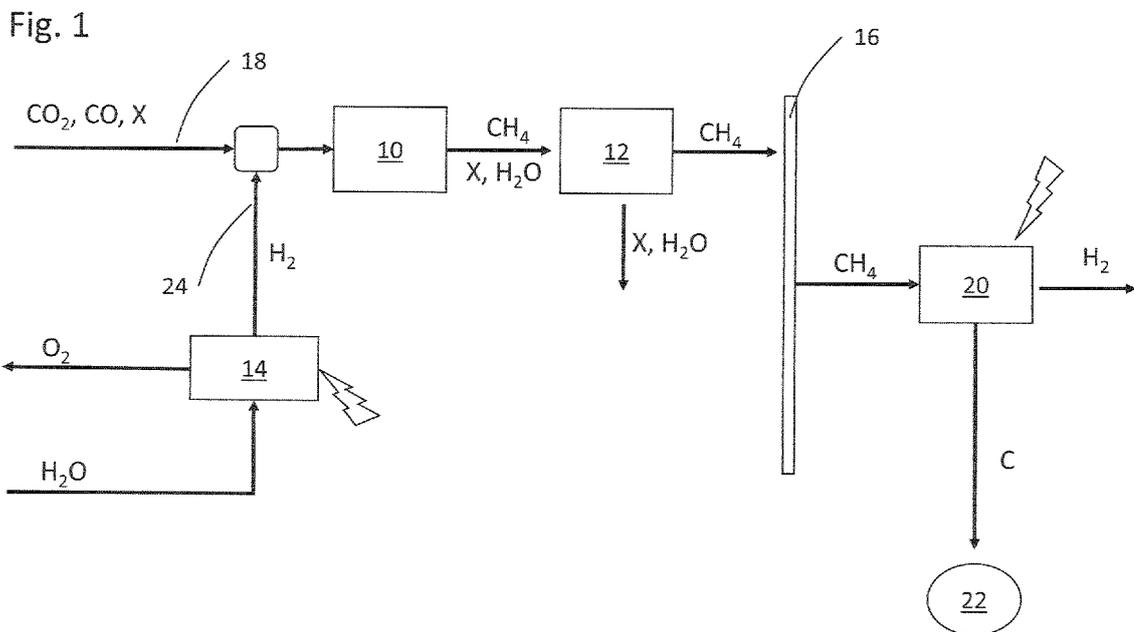
(71) Anmelder: FULDE, Marek [DE/DE]; Tambourweg 5, 63071 Offenbach (DE).

(74) Anwalt: JACOBI, Markus; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (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 FOR SEPARATING OFF AND IMMOBILIZING CARBON DIOXIDE AND/OR CARBON MONOXIDE FROM AN EXHAUST GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG UND IMMOBILISIERUNG VON KOHLENDIOXID UND/ODER KOHLENMONOXID AUS EINEM ABGAS



(57) Abstract: The invention relates to a method for separating off and immobilizing carbon dioxide and/or carbon monoxide from an exhaust gas (18). In the method, a stoichiometric ratio of carbon dioxide to hydrogen, and/or of carbon monoxide to hydrogen, which is suitable for a methanation reaction is set by virtue of a corresponding quantity of hydrogen or alternatively carbon dioxide and/or possibly carbon monoxide being supplied, with an auxiliary gas (24), to the exhaust gas (18). Subsequently, a catalytic reaction is performed in which, as starting products, carbon dioxide and/or carbon monoxide and hydrogen are converted into methane and water. The methane is separated off from the product of the catalytic reaction and is subsequently split into carbon and hydrogen, wherein the carbon takes solid form. The split-off carbon is collected and disposed of.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung und Immobilisierung von Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid aus einem Abgas.

WO 2018/069504 A1

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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Kohlenmonoxid aus einem Abgas (18). Bei dem Verfahren wird ein für eine Methanisierungsreaktion geeignetes stochiometrisches Verhältnis von Kohlendioxid zu Wasserstoff und/oder von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff eingestellt, indem dem Abgas (18) eine entsprechende Menge an Wasserstoff oder alternativ Kohlendioxid und/oder gegebenenfalls Kohlenmonoxid mit einem Zusatzgas (24) zugeführt wird. Anschließend wird eine katalytische Reaktion durchgeführt, bei der als Edukte Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff in Methan und Wasser umgesetzt werden. Das Methan wird aus dem Produkt der katalytischen Reaktion abgetrennt und anschließend in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten, wobei der Kohlenstoff als Feststoff anfällt. Der abgespaltene Kohlenstoff wird aufgefangen und deponiert.

5 **Verfahren zur Abscheidung und Immobilisierung von Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid aus einem Abgas**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung und Immobilisierung beziehungsweise Sequestrierung von Treibhausgas-Effekt verursachenden Stoffen, wie Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid aus Abgasen.

15 Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt als „Carbon dioxide Capture and Storage“ (CCS) Verfahren. Die Sequestrierung von Treibhausgasen umfasst die Abscheidung von Kohlendioxid aus industriellen Quellen und Kraftwerken, den Transport zum Lagerort und schließlich eine dauerhafte Lagerung von CO₂ mit der Isolierung von der Atmosphäre.

20 Die während der Stromerzeugung oder in industriellen Prozessen entstehenden Abgase sind üblicherweise reich an dem Treibhausgas (THG) Kohlendioxid. Kohlenmonoxid, dessen klimaschädliche Wirkung noch nicht bestätigt wurde, stellt ebenfalls potentiell eine Umweltgefahr dar. Neben Treibhausgasen bestehen die Abgase überwiegend aus Stickstoff sowie aus anderen Luftbestandteilen wie
25 Argon oder Sauerstoff. Die Konzentration von Sauerstoff ist relativ gering (2 bis 6 Vol.-%), da er in der Verbrennung fast vollständig verbraucht wird. Prozessbedingt treten in industriellen Abgasen weitere Gaskomponenten wie z.B. Wasserstoff oder Kohlenmonoxid auf.

30 Zur Vermeidung der THG-Emissionen wird bei dem bekannten CCS-Verfahren CO₂ abgeschieden und anschließend gelagert. Bei der Anwendung dieses Verfahrens wird das zu behandelnde Abgas zuerst von Partikeln und Schwefelverbindungen befreit. Im darauffolgenden Schritt wird CO₂ aus dem Abgas abgetrennt, komprimiert, gegebenenfalls abtransportiert und unterirdisch
35 gelagert.

Es ist in der Wissenschaft umstritten, ob unter diesen Bedingungen eine dauerhafte Bindung von CO₂ an Mineralien stattfindet oder mit erneuten Freisetzungen in die Atmosphäre zu rechnen ist. Weiterhin könnte die Verpressung von CO₂ unter hohem Druck zu Erdbeben führen. Die Vermischung und Lösung von Kohlendioxid mit Grundwasser könnte auch sogenannte „Kalt-Geysire“ hervorrufen, die ebenfalls erneute Emission verursachen würden.

Ein anderer Aspekt der erschwerten Nutzung von CCS-Technologie liegt in fehlender Infrastruktur, die für den Transport von CO₂ erforderlich wäre. Dies liegt darin begründet, dass die Emissionsquellen wie Kraftwerke oder Zementwerke weit von geeigneten CO₂-Lagerorten liegen, was den Bau von geeigneten Rohrleitungen erforderlich machen würde.

Im Dokument DE 10 2013 112 205 A1 wird darauf hingewiesen, dass der durch thermische Zersetzung von Methan erzeugte Kohlenstoff in alten Kohlenflözen oder anderswo langfristig und problemlos eingelagert werden kann.

Dokument DE 10 2007 037 672 A1 beschreibt ein Verfahren zur Harmonisierung der Strom-Angebots/Verbrauchs-Verläufe durch Zwischenspeicher und Einbeziehung einer CO₂-Verwertung. Demnach wird aus dem CO₂-haltigen Abgas reines CO₂ gewonnen und CO₂ zwischengelagert. Ein Teil des gelagerten CO₂ wird zur Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen benutzt, die wieder in Kraftwerken zur Stromerzeugung verbrannt werden. Das verbleibende Kohlendioxid wird endgelagert, was einem bekannten CCS-Verfahren entspricht. Die Spaltung von Kohlenwasserstoffen ist nicht vorgesehen. Eine Lagerung von Kohlenstoff in fester Form findet nicht statt.

In WO 2015/044407 wird ein Verfahren zur Speicherung von Strom aus erneuerbaren Quellen beschrieben. Dabei wird reiner Wasserstoff, der durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird, mit reinem CO₂ oder einem CO₂/CO/H₂-Gemisch zu Methan umgesetzt. Methan wird zwischengelagert und anschließend zu Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten. Kohlenstoff wird zur Herstellung von CO₂ oder eines CO₂/CO/H₂-Gemisches wiederverwendet. Wasserstoff wird der energetischen Nutzung, beispielsweise zur Stromerzeugung zugeführt. Kohlendioxid wird nicht gelagert, der Kohlenstoff wird in dem Verfahren vollständig in einem Kreislauf geführt.

Eine Aufgabe der Erfindung kann darin gesehen werden, klimarelevante Abgase zu immobilisieren, wobei Kohlenstoff der Atmosphäre dauerhaft und sicher entzogen und dauerhaft gelagert wird.

5 Offenbarung der Erfindung

Es wird ein Verfahren zur Abtrennung und Immobilisierung von Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid aus einem Abgas vorgeschlagen. Das Abgas wird insbesondere erhalten durch das Verbrennen von fossilen Brennstoffen in einem Kraftwerk, als Nebenprodukt in einem industriellen Prozess oder als Fördergas bei der Förderung fossiler Brennstoffe. Das Verfahren umfasst die Schritte:

a) Einstellen eines für eine Methanisierungsreaktion geeigneten stöchiometrischen Verhältnisses von Kohlendioxid zu Wasserstoff und/oder von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff, indem dem Abgas eine entsprechende Menge an Wasserstoff oder alternativ Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid mit einem Zusatzgas zugeführt wird,

b) Durchführen einer katalytischen Reaktion, bei der als Edukte Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff in Methan und Wasser umgesetzt werden,

c) Abtrennen des Methans aus dem Produkt der katalytischen Reaktion,

d) Spalten des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei der Kohlenstoff als Feststoff anfällt,

e) Auffangen des abgespaltenen Kohlenstoffs und

f) Deponieren bzw. Endlagern des aufgefangenen Kohlenstoffs.

Bei dem Abgas kann es sich beispielsweise um ein Abgas handeln, welches beim Verbrennen von fossilen Brennstoffen in einem Kraftwerk entsteht. Das Abgas kann beispielsweise auch ein Nebenprodukt sein, welches in einem industriellen Prozess entsteht oder das Abgas kann ein als Fördergas sein, welches bei der Förderung fossiler Brennstoffe anfällt. Diese Abgase, welche normalerweise in die Atmosphäre abgegeben werden, werden nach deren Entstehung aufgefangen und mit dem vorgeschlagenen Verfahren behandelt.

Das Abgas ist bevorzugt ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei das Abgas bevorzugt zumindest Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid als eine Komponente umfasst. Des Weiteren kann das Abgas als weitere Komponenten mindestens ein Inertgas wie Stickstoff oder Argon umfassen, wobei das
5 mindestens ein Inertgas nach der Abtrennung gemäß Schritt c) im Abgas verbleibt. Neben Inertgasen können im Abgas noch weitere Komponenten enthalten sein, die sich in der in Schritt b) durchgeführten katalytischen Reaktion neutral verhalten. Ein Beispiel für eine solche neutrale Komponente ist Wasserdampf. Die neutralen Komponenten können nach der Abtrennung des
10 Methans im Abgas verbleiben. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Komponenten des Abgases ausgewählt aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan, wobei in diesem Fall durch das vorgeschlagene Verfahren sämtliche dieser Komponenten des Abgases vollständig immobilisiert werden.

15

Bei den Abgasen, welche als Treibhausgas-Effekt verursachende Stoffe insbesondere Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid enthalten, kann es sich insbesondere um Abgase aus industriellen Herstellungsprozessen oder aus Verbrennungsprozessen sowie um Fördergase handeln. Fördergase fallen
20 beispielsweise bei der Förderung von fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl oder Erdgas an. Ein Beispiel für ein Fördergas ist Grubengas.

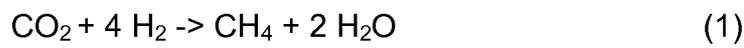
25

Den größten Anteil an den anfallenden Abgasen trägt die Herstellung von elektrischem Strom aus fossilen Brennstoffen bei.

Ebenso bedeutend als Quelle für klimarelevante Abgase sind industrielle Prozesse. Ein Beispiel für einen industriellen Herstellungsprozess ist die Zementproduktion, bei der die Emissionen von CO₂ größtenteils auf das Kalzinierungsverfahren zurückzuführen sind. Bei der Herstellung von Eisen und
30 Stahl sowie hierfür benötigten Hilfsstoffen enthalten die Produktionsabgase neben CO₂ Kohlenmonoxid und Methan. Einige Abgase wie beispielsweise Gichtgas aus der Stahlproduktion oder Koksofengas enthalten neben CO₂ und CH₄ auch Kohlenmonoxid. Ob CO ebenfalls klimaschädliche Auswirkungen aufweist, ist noch nicht abschließend geklärt. Der unterstellte Global-Warming-Potential-Faktor
35 (GWP-Faktor) von CO soll bei 3 kg CO₂-Äquivalent/kg Emission liegen. Klimarelevante Abgase können beispielsweise auch in Raffinerien auftreten.

Die industriellen Abgase enthalten üblicherweise neben den bereits erwähnten Kohlenstoffoxiden andere Stoffe, die bei der Behandlung des Abgases berücksichtigt werden müssen. Hierzu zählen unter anderem Methan, Wasserstoff, Wasserdampf und das Inertgas Stickstoff, wobei der Anteil an Stickstoff bis zu 97 Vol.-% betragen kann. Als weitere Abgasbestandteile können Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff, Quecksilber und/oder Schwermetalle enthalten sein. Diese Verunreinigungen bedürfen einer Vorbehandlung, um vorgeschriebene Grenzwerte zu erreichen. Auch Sauerstoff kann in Konzentration von bis zu 6 Vol.-% im Abgas von Kraftwerken vorgefunden werden. Abgase, die während der Förderung von beispielsweise Erdgas entstehen, enthalten neben Methan CO₂ und Stickstoff mit relevanten Anteilen.

In dem ersten Schritt a) des Verfahrens wird dem Abgas Wasserstoff oder alternativ Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid zugeführt, sodass das Mol-Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff bevorzugt den stöchiometrischen Koeffizienten der Sabatier-Reaktion



20

oder der CO-Methanisierung



entspricht. Dabei wird bei einem Überschuss von Wasserstoff Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid zugeführt und bei einem Defizit an Wasserstoff bzw. einem Überschuss an Kohlenoxiden Wasserstoff zugeführt.

Für das Einstellen des stöchiometrischen Verhältnisses werden bevorzugt die im Abgas enthaltenen Anteile an Kohlendioxid und/oder an Kohlenmonoxid gemessen. Sofern das Abgas Wasserstoff als eine Komponente enthält, wird darüber hinaus bevorzugt der Anteil an Wasserstoff im Abgas gemessen. Des Weiteren kann zusätzlich der Anteil an im Abgas enthaltenen Sauerstoff bestimmt werden. Um einen Verlust von Wasserstoff durch eine Reaktion von Wasserstoff mit im Abgas vorhandenem Sauerstoff ausgleichen zu können, kann zudem vorgesehen sein, die Menge an Wasserstoff im hergestellten Gemisch und/oder dem Anteil an Sauerstoff im Abgas zu bestimmen. Die Menge an zuzuführenden Gas wird dann anhand des zu behandelnden Abgasvolumens und den ermittelten Anteilen der einzelnen Komponenten in dem Abgas bestimmt.

35

Ist das Abgas reich an Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid, so wird mit dem Zusatzgas Wasserstoff zugeführt. Ist das Abgas reich an Wasserstoff, so werden mit dem Zusatzgas Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid zugeführt.

5 Der Wasserstoff für das Zusatzgas wird bevorzugt durch ein Elektrolyseverfahren, beispielsweise durch Hochtemperatur-Dampfelektrolyse hergestellt. Dabei wird bevorzugt die Abwärme der Abgase zur Herstellung von Wasserdampf und/oder zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet. Bevorzugt wird bei der Elektrolyse zur Herstellung des Wasserstoffs zumindest teilweise Strom aus
10 erneuerbaren Quellen verwendet. Für die Elektrolyse kann insbesondere auch elektrischer Strom aus erneuerbaren Quellen benutzt werden, der derzeit im Stromnetz nicht abgenommen werden kann. Eine weitere bevorzugte Quelle für den Wasserstoff sind industrielle Prozesse wie die NaCl-Elektrolyse zur Gewinnung von Chlor, bei der Wasserstoff als Nebenprodukt anfällt.

15

Der bei der Elektrolyse von Wasser ebenfalls anfallende Sauerstoff kann in die Atmosphäre abgegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der erzeugte Sauerstoff einem Verbrennungsprozess zugeführt, bei dem das mit dem beschriebenen Verfahren zu behandelnde Abgas entsteht.
20 Hierdurch wird die Verbrennung mit reinem Sauerstoff oder zumindest mit einem Gasgemisch mit einem gegenüber dem normalen Sauerstoffanteil in der Atmosphäre erhöhten Sauerstoffgehalt durchgeführt. Dies erhöht die Effizienz des Verbrennungsprozesses und reduziert den Anteil an in dem Abgas enthaltenen Inertgasen. Das zu behandelnde Volumen an Abgas wird hierdurch verringert. Das
25 Durchführen von Verbrennungsprozessen unter Zugabe von reinem Sauerstoff ist im Stand der Technik als „Oxyfuel“-Verfahren bekannt.

Kohlendioxid für das Zusatzgas wird bevorzugt durch Verbrennen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe wie beispielsweise Biomasse oder Abfälle
30 hergestellt. Die dabei entstehende Wärme wird im Produktionsprozess und/oder zur Stromerzeugung benutzt. Bevorzugt handelt es sich bei dem Zusatzgas um ein entsprechendes weiteres Abgas, welches somit im Rahmen dieses Verfahrens ebenfalls behandelt wird. Die Einstellung des für CO-Methanisierung erforderlichen Stoffverhältnisses ist mittels Kohlenmonoxid ebenfalls möglich.

35

Bevorzugt wird das Abgas vor der Zuführung des Zusatzgases mit üblichen, bereits bekannten Verfahren von Staub, schwefelhaltigen Verbindungen und anderen Verunreinigungen wie Stickstoffoxide, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff,

Quecksilber, andere Metalle und andere organische oder anorganische Substanzen gereinigt.

5 In dem zweiten Schritt b) des Verfahrens wird das Gemisch aus dem Abgas und dem zugegebenen Zusatzgas einer katalytischen Methanisierungsreaktion zugeführt, wobei Kohlendioxid und Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan und Wasser umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei der katalytischen Methanisierungsreaktion um eine Sabatier-Reaktion und/oder um eine CO-Methanisierungsreaktion. Mit Ausnahme von
10 gegebenenfalls im Abgas bereits enthaltenem Wasserstoff sind die weiteren im Abgas enthaltenen Komponenten an den Methanisierungsreaktionen nicht beteiligt. Die Reaktionen finden bevorzugt bei Temperaturen von 250°C bis 350°C statt.

15 Beide Reaktionen (1) und (2) sind exotherm. Die produzierte überschüssige Wärme kann im Rahmen des Verfahrens genutzt werden, beispielsweise um Wasserdampf für eine Dampfelektrolyse bereitzustellen.

20 Das in den Reaktionen (1) und (2) entstandene Methan wird im Schritt c) des Verfahrens von Wasserdampf und gegebenenfalls weiteren im Abgas enthaltenen Komponenten befreit. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen des Methans physikalisch, insbesondere mittels Kondensation, Adsorption oder einer Trennung mit Membranen. Des Weiteren ist es bevorzugt, Wasserdampf durch ein Kondensationsverfahren abzutrennen.

25

Bevorzugt wird das abgetrennte Methan qualitätskonform als Erdgas eingestellt und ins öffentliche Erdgasnetz eingespeist. Alternativ kann das Methan in einem Tank zwischengelagert werden. Die weiteren im Abgas enthaltenen Komponenten sind im Wesentlichen inerte Gase wie Stickstoff sowie Wasserdampf und können
30 gefahrlos in die Umgebung abgegeben werden. Das abgetrennte Methan kann in dem Erdgasnetz gelagert und/oder zu einem Ort transportiert werden, an dem Wasserstoff benötigt wird, oder zu einer Kohlenstoff-Deponiestätte transportiert werden.

35 Die Abgas-Entstehung und die Kohlenstoffdeponierung können an einem oder an mehreren räumlich getrennten Orten realisiert werden. Dies wird durch die Transportfähigkeit des in Methan umgewandelten Abgases durch das öffentliche Erdgasnetz ermöglicht.

In dem nachfolgenden Schritt d) des Verfahrens erfolgt eine Spaltung des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff. Wurde das Methan zuvor in das Erdgasnetz eingespeist, wird nun Methan dem Erdgasnetz entnommen und in einem Spaltungsprozess in seine Elemente gespalten. Die Spaltung ist
5 endotherm, sodass eine externe Energiequelle hierfür benötigt wird. Die Spaltung folgt der Reaktion:



10 Bevorzugt wird für die Spaltung des Methans ein Pyrolyseverfahren eingesetzt.

Die für die Durchführung der Reaktion (3) benötigte Energie wird bevorzugt in Form von Strom aus erneuerbaren Quellen bereitgestellt, der derzeit im Stromnetz nicht abgenommen werden kann, sodass kein fossiler Brennstoff verwendet wird.

15 Alternativ kann ein Teil des gewonnenen Wasserstoffs für das Bereitstellen der für die Spaltung notwendigen Energie verwendet werden. Vorteilhaft ist die Spaltung an der Stelle vorzunehmen, an der Wasserstoff als Brennstoff, Kraftstoff für Brennstoffzellen-Fahrzeuge oder als Rohstoff für Anwendungen beispielsweise in der chemischen Industrie Anwendung findet. Der Kohlenstoff wird gesammelt und
20 zu einer Deponiestätte transportiert.

Bevorzugt wird zumindest ein Teil des bei der Spaltung erzeugten Wasserstoffs als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie, als Energieträger für die Erzeugung von elektrischem Strom und/oder Wärme oder als Kraftstoff für
25 Fahrzeuge verwendet.

Der als Feststoff entstehende Kohlenstoff wird aufgefangen und dauerhaft eingelagert bzw. endgelagert. Auf diese Art und Weise werden die aus den Abgasen „extrahierten“ Treibhausgase der Atmosphäre entzogen.

30

Bevorzugt wird der als Feststoff erhaltene Kohlenstoff vor dem dauerhaften Lagern bzw. Deponieren mit einem Träger vermischt, um den Kohlenstoff endgültig zu immobilisieren und besonders sicher verwahren zu können. Als Träger kann beispielsweise Sand, Lehm, Kies, Bauschutt, Schlacken, Steine,
35 Abfälle, insbesondere aus Industriedemontagen, oder eine Kombination mehrerer dieser Materialien eingesetzt werden.

Eine Lagerung des immobilisierten Kohlenstoffs erfolgt bevorzugt unterirdisch, beispielsweise in alten Bergwerken, insbesondere Kalibergwerken oder, Salzbergwerken. Der immobilisierte Kohlenstoff ist aber auch als Füllmaterial zum Verfüllen von Tagebauen, Abgrabungen, Kies-, Gips- oder Tongruben geeignet.

5

Um geologische Schäden zu vermeiden sowie um den Naturschutzverpflichtungen nachzugehen, werden stillgelegte Förderstätten umfangreichen Sanierungs- und Rekultivierungsmaßnahmen unterzogen. Dabei werden die Hohlräume der Untertagebergwerke sowie die Gruben selbst mit mineralischem Material aufgefüllt. Als geeignetes Mittel kommen Bauschutt, Schlacken, Steine, Abfälle aus Industriedemontagen sowie andere industrielle Abfälle, die eine ausreichende Festigkeit aufweisen, zum Einsatz. Bei alleiniger Verwendung von Kohlenstoff müsste dieser für das Verfüllen zuerst verpresst werden. Als vorteilhaft erweist sich das Vermengen des pulverförmigen Kohlenstoffs mit Mineralien oder Abfällen, da Kohlenstoff in die poröse Struktur der Mineralien eindringen und dort dauerhaft fixiert werden kann. Hiermit ist eine dauerhafte Immobilisierung des Kohlenstoffs möglich und somit ein Reinigungseffekt für die Atmosphäre erzielt.

10

15

Vorteile der Erfindung

20

Mittels des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrens können Abgase wie beispielsweise industrielle Abgase oder Fördergase von klimaschädlichen Stoffen wie CO₂ sowie CO befreit werden. In dem Abgas gegebenenfalls enthaltenes Methan wird dem Abgas dabei vorteilhafterweise ebenfalls entzogen. Zudem kann gegebenenfalls im Abgas enthaltener Wasserstoff, der andernfalls ungenutzt in die Atmosphäre entweichen würde, ebenfalls genutzt werden. Als Edukt für die Methanisierungsreaktion werden vorgereinigte Abgase eingesetzt, ohne dass es eine vorgeschaltete, vollständige Oxidierung von CH₄ oder CO zu CO₂ bedarf.

25

30

Die Umwandlung der klimaschädlichen Stoffe in Kohlenstoff in fester Form vereinfacht in erheblichem Maße die Sequestrierung, da ein Feststoff und kein Gas immobilisiert wird. Das Finden einer geeigneten Kohlenstoff-Deponie erscheint um vielfaches leichter als das Auffinden geeigneter Lagerkapazitäten für gasförmiges CO₂, wie sie für herkömmliche CCS-Verfahren erforderlich sind.

35

Das Deponieren von Kohlenstoff in fester Form eliminiert die Risiken der Wiederemission. Geologische Risiken, die mit Verpressen des gasförmigen Kohlendioxids unter hohen Druck einhergehen, entfallen.

Das Verfahren erweitert die Möglichkeit der Sequestrierung von Kohlenstoff auf andere Treibhausgase wie Kohlenmonoxid, die im CCS-Verfahren nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren werden gegebenenfalls enthaltenes Methan sowie Wasserstoff ebenfalls sequestriert und verwertet. Die bekannten CCS-
5 Verfahren beziehen sich ausschließlich auf die Behandlung von Kohlendioxid. Methan wird bei den bekannten CCS-Verfahren nicht behandelt, obgleich die klimaschädliche Wirkung von Methan die von CO₂ bei weitem übersteigt.

Das Verfahren bietet auch die Möglichkeit, den Strom aus erneuerbaren Quellen
10 zu speichern und zu transportieren, ohne auf ein Stromnetz angewiesen zu sein. Hierzu wird das als Zwischenprodukt des Verfahrens entstehende Methan über ein vorhandenes Erdgasnetz transportiert. Die Herstellung von Wasserstoff, der als Brennstoff oder Kraftstoff die Verwendung finden kann, öffnet breite Möglichkeiten der Sektorenkopplung zwischen Strom, Wärme, Mobilität oder
15 stofflicher Nutzung. Ebenso ermöglicht das hergestellte Methan einen Transport des Kohlenstoffs zu einer Deponiestätte unter Verwendung des vorhandenen Erdgasnetzes.

Die industriellen Abgase sind oft durch ein hohes energetisches Potential
20 gekennzeichnet. Die Nutzung des Potentials insbesondere zur Herstellung von Wasserdampf und zum Betreiben einer Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse trägt zu einer erhöhten Effektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens bei.

Eine der Möglichkeiten zur Erhöhung der Effizienz von CCS ist das „Oxyfuel“-
25 Verfahren, bei dem anstelle von Luft reiner Sauerstoff oder ein mit Sauerstoff angereichertes Gemisch für die Verbrennung benutzt wird. Vorteilhaft ist hier die Abwesenheit von Luftstickstoff oder zumindest eine Reduktion des Anteils an Luftstickstoff, was die Konzentration von CO₂ im Abgas erhöht und die Abscheidung von CO₂ begünstigt. Nachteilig ist die Notwendigkeit, reinen
30 Sauerstoff mittels Luftzerlegung bereitstellen zu müssen.

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren ist die Wasser- oder Wasserdampf-
Elektrolyse Bestandteil des Prozesses, sodass Sauerstoff als Nebenprodukt neben Wasserstoff hergestellt wird. Er kann für die stickstofffreie bzw.
35 stickstoffreduzierte Verbrennung eingesetzt werden. Eine Luftzerlegungsanlage würde entfallen. Dies trägt wesentlich zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Methode bei. Die Erfindung wird durch die Beispiele und Ansprüche erläutert.

Beispiele

Ausführungsbeispiel 1: Aufbereitung von Abgas aus der Zementproduktion

- 5 Bei der Produktion von Zementklinker entstehen THG-reiche Abgase. Zum einen entsteht Kohlendioxid in Folge der Entwässerungsreaktion von Kalziumverbindungen. Da diese Reaktion stark endotherm ist, wird große Menge Energie benötigt, die durch Verbrennen von Kohlenstoff erzeugt wird.
- 10 Im Projekt ECRA CCS („ECRA CCS Project – Report on Phase III“; European Cement Research Academy; Düsseldorf; März 2012) wurde die Möglichkeit untersucht, die CO₂-Emissionen durch Abtrennung und Speicherung von Kohlendioxid zu reduzieren. Der Verbrennungsprozess soll auf das Oxyfuel-Verfahren umgestellt werden, wobei die Abgase im Kreis gefahren werden sollten.
- 15 Diese Maßnahme hat zum Ziel, die Temperatur zu stabilisieren und die Konzentration von CO₂ in Abgas zu erhöhen. Die CO₂-Konzentration im Kreislaufgas beträgt 75 Vol.-% bis 82 Vol.-%. Die restlichen Bestandteile sind unter anderem Kohlenmonoxid, Wasser, Sauerstoff, Stickstoff, Argon sowie Chloride und Stickstoffoxide in sehr geringen Konzentrationen. Ein Teil des in
- 20 Kreis geführten Abgases wird abgetrennt, entstaubt, entschwefelt und von Verunreinigungen wie Stickstoffoxiden, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Quecksilber, anderen Metallen und anderen organischen oder anorganischen Substanzen gereinigt, wobei bei dem CCS-Verfahren gemäß dem Stand der Technik an dieser Stelle auch Kohlenmonoxid abgetrennt und nicht weiter
- 25 behandelt wird. Nach der Wasserkondensation wird CO₂ kryotechnisch abgetrennt. Das Kohlendioxid wird anschließend komprimiert und wird zum unterirdischen Lagerort transportiert. Der für das Oxyfuel-Verfahren notwendige Sauerstoff wird in einer Luftzerlegungsanlage gewonnen.
- 30 Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das beschriebene ECRA-Verfahren modifiziert, indem das CO₂-haltige Abgas nach Entstaubung, Entschwefelung und Entfernung von Verunreinigungen auf 0,8 MPa komprimiert wird. Eine Befreiung von CO und Wasser ist im Gegensatz zu dem Verfahren des Stands der Technik nicht notwendig.
- 35 Das komprimierte CO₂ haltige Gas wird zur Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von 1:4 für Kohlendioxid zu Wasserstoff und von 1:3 für Kohlenmonoxid zu Wasserstoff mit Wasserstoff gemischt.

Der Wasserstoff wird durch Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse am Standort gewonnen. Die in der Zementherstellung anfallende Abwärme wird zur Unterstützung der Elektrolyse verwendet. Der für die Elektrolyse benötigte Strom kann aus erneuerbaren Quellen stammen. Der bei der Elektrolyse anfallende Sauerstoff wird für das Oxyfuel-Verfahren verwendet, sodass im Gegensatz zum Stand der Technik eine Luftzerlegungsanlage nicht benötigt wird.

Das Gasgemisch wird einem Methanisierungsreaktor zugeführt. Die Reaktion wird in Anwesenheit von Nickel-Katalysator durchgeführt. Vorteilhaft ist ein isothermes Regime. Die Reaktionswärme wird in der Zementherstellung oder für die Elektrolyse verwendet. Nach der Abtrennung des Methans, bei der das Methan insbesondere über eine Trocknung von dem im Gasgemisch enthaltenen Wasser getrennt wird, und einer Qualität-Einstellung wird das Methangas in ein öffentliches Erdgasnetz eingespeist.

Die verbleibenden Restgase wie Stickstoff oder Argon sowie eine sehr geringe Menge Wasserdampf werden in die Atmosphäre abgeben.

An einem anderen Ort, an dem Wasserstoff beispielsweise für eine stoffliche Anwendung benötigt wird, wird Methan (Erdgas) aus dem Erdgasnetz entnommen und einer Pyrolyse unterzogen. Dabei wird Methan in Kohlenstoff (Ruß) und Wasserstoff gespalten. Ein Teil des Wasserstoffs wird als Energiequelle für die endotherme Pyrolyse-Reaktion benutzt. Der andere Teil wird beispielsweise als Rohstoff für die chemische Industrie verwendet. Alternativ kann die Pyrolyse-Reaktion mit elektrischem Strom betrieben werden.

Kohlenstoff wird von gasförmigem Wasserstoff abgetrennt und gesammelt. Er wird zur dafür genehmigten Deponiestätte transportiert und dort dauerhaft und sicher aufbewahrt.

Ausführungsbeispiel 2: Aufbereitung von Abgas aus einem Kraftwerk

Die Abgase aus der herkömmlichen Stromproduktion enthalten abhängig von den für die Befeuerung benutzten Kohlensorten 3 Vol.-% bis 15 Vol.-% Kohlendioxid. Da die Befeuerung mit Luft erfolgt, bilden Stickstoff und Wasser die restlichen Hauptkomponenten der Abgase. Der Betriebsmodus der Kraftwerke richtet sich nach der optimalen, energetischen Nutzung des Brennstoffs. Dies hat zu Folge, dass in Abgasen 3 bis 5 Vol.-% Sauerstoff vorhanden sind.

Die Brennstoffe und folglich die Abgase sind mit Verunreinigungen wie Schwefelverbindungen, Stickstoffoxiden, Kohlenmonoxid und nicht selten mit Schwermetallen belastet.

- 5 Um das erfindungsgemäße Verfahren für CO₂-Abscheidung anzuwenden, wird das Abgas abgekühlt. Im nächsten Schritt folgen eine Entstaubung und Entschwefelung sowie eine selektive, katalytische Reinigung von Verunreinigungen wie Stickstoffoxide, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Quecksilber, andere Metalle und andere organische oder anorganische
10 Substanzen.

Dem gereinigten Abgas wird Wasserstoff zugemischt, um das für die Methanisierung notwendige stöchiometrische Verhältnis zwischen Kohlendioxid und Wasserstoff von 1:4 einzustellen. Hierfür werden die Konzentrationen von
15 Kohlendioxid und Wasserstoff kontinuierlich online gemessen. Der Verbrauch an H₂ ist häufig höher als es alleine für die Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses erforderlich wäre, da Wasserstoff spontan mit Sauerstoff in dem Abgas zu Wasser reagiert. Daher ist es bevorzugt, dass auch der im Abgas vorhandene Anteil an Sauerstoff ermittelt wird.

20

Die Abgase der Kraftwerke sind üblicherweise drucklos, sodass die anschließende Methanisierung bei atmosphärischem Druck abläuft. Die Reaktion wird an einem Nickel-Katalysator bei 300°C - 350°C durchgeführt. Anschließend werden die Abgase abgekühlt. Die Trennung von Methan erfolgt mit Hilfe eines adsorptiven
25 Verfahrens. Der gegebenenfalls in dem Abgas enthaltene Sauerstoff wird aufgrund der Wasserstoffzugabe in Wasser umgewandelt. Zur Speicherung des Methans kann dieser in einem Tank gelagert oder in ein öffentliches Erdgasnetz eingespeist werden.

- 30 Die verbleibenden Restgase wie Stickstoff oder Argon sowie sehr geringe Menge von Wasserdampf werden in die Atmosphäre abgeben.

An dem Ort, an dem der Wasserstoff beispielsweise für eine stoffliche Anwendung benötigt wird, wird Methan (Erdgas) aus dem Erdgasnetz entnommen und einer
35 Pyrolyse unterzogen. Dabei wird Methan in Kohlenstoff (Ruß) und Wasserstoff gespalten. Ein Teil des Wasserstoffs wird für die endotherme Pyrolyse-Reaktion als Energiequelle benutzt.

Der andere Teil wird als Rohstoff für chemische Produktion verwendet. Alternativ kann die Pyrolyse-Reaktion mit elektrischem Strom betrieben werden. Kohlenstoff wird von gasförmigem Wasserstoff abgetrennt und gesammelt. Er wird zur dafür genehmigten Deponiestätte transportiert und dort dauerhaft und sicher aufbewahrt.

Ausführungsbeispiel 3: Oxyfuel-Verbrennung

Die Verbrennung von sowohl fossilen wie auch erneuerbaren Brennstoffen mit Luft stellt den Stand der Verbrennungstechnik dar. Bei üblichen Verbrennungsprozessen bestehen die Abgase nach einer Wasserdampfkondensation zu 75 Vol.-% - 97 Vol.-% aus Stickstoff.

Im bekannten Oxyfuel-Verfahren wird Verbrennungsluft durch ein sauerstoffreiches Gas ersetzt. Um die Verbrennungstemperatur steuern zu können, werden die Abgase im Kreis geführt. Die Zugabe von Sauerstoff liegt bei 5 Vol.-% bis 20 Vol.-% des Kreislaufstroms. In gleicher Größenordnung wird das Abgas, bestehend aus CO₂ und gegebenenfalls Wasserdampf aber auch aus Stickstoff, Schwefelverbindungen und anderen Verunreinigungen wie Stickstoffoxide, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Quecksilber, andere Metalle und andere organische oder anorganische Substanzen, ausgeschleust. Der Wasserdampf wird in einem Wärmetauscher auskondensiert. Nach Entstaubung, Entschwefelung und Reinigung von Schadstoffen steht CO₂-haltiges Gas zur Verfügung.

Der für die Oxyfuel-Verbrennung benötigte Sauerstoff wird in Luftzerlegungs-Anlagen gewonnen. Das Verfahren ist dadurch energieintensiv.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das CO₂-haltige Abgas nach Abkühlung entstaubt, entschwefelt und von Verunreinigungen gereinigt. Anschließend wird das Abgas mit Wasserstoff vermischt, sodass das Verhältnis CO₂ zu H₂ bei 1:4 liegt. Im nächsten Schritt wird das Gasgemisch einem Reaktor zugeführt, in dem es an einem Nickel-Katalysator ins Methan-Gas umgesetzt wird. Die Reaktion findet bei Temperatur von 300°C bis 350°C und Druck von 0,7 MPa bis 0,8 MPa statt. Die Reaktionswärme wird zur Wasserdampf-Herstellung benutzt. Das während der Methanisierung entstehende Wasser wird auskondensiert und das Methan wird von weiteren Komponenten wie beispielsweise Stickstoff und Argon

abgetrennt. Das gewonnene Methan wird nach der Einstellung der entsprechenden Qualität ins öffentliche Erdgasnetz eingespeist.

5 Die verbleibenden Restgase wie Stickstoff oder Argon sowie sehr geringe Menge von Wasserdampf werden in die Atmosphäre abgeben.

10 Wird der für das Verfahren notwendige Wasserstoff in einem Elektrolyse-Prozess gewonnen, kann der bei der Methanisierung gewonnene Wasserdampf als Ausgangsstoff für die Wasserdampfelektrolyse verwendet werden. Die Abwärme aus dem Verbrennungsprozess wird aufgrund ihrer hohen Temperatur zur Produktion von Dampf benutzt, der in der Dampfelektrolyse Anwendung findet. Der neben H_2 in der Elektrolyse entstehende Sauerstoff kann als Sauerstoffquelle für den Oxyfuel-Prozess eingesetzt werden, sodass auf eine Luftzerlegungsanlage verzichtet werden kann.

15 Wie in den vorangegangenen Ausführungsbeispielen gezeigt, wird Methan (Erdgas) an der Stelle aus dem Erdgas-Netz entnommen, an dem Wasserstoff für beispielsweise stoffliche Anwendungen benötigt wird. Das Methangas wird in einer Pyrolyse-Reaktion in Wasserstoff und Kohlenstoff gespalten. Ein Teil des Wasserstoffs wird für die endotherme Pyrolyse-Reaktion als Energiequelle eingesetzt. Der andere Teil wird als Rohstoff für chemische Produktion verwendet. Alternativ kann die Pyrolyse-Reaktion mit elektrischem Strom betrieben werden.

25 Kohlenstoff wird von gasförmigem Wasserstoff abgetrennt und gesammelt. Er wird zur dafür genehmigten Deponiestätte transportiert und dort dauerhaft und sicher aufbewahrt.

Ausführungsbeispiel 4: Abgase aus Erdölraffinerien

30 Die Molkonzentration von H_2 in Abgasen aus Erdölraffinerien variiert zwischen 5 Mol.-% und 90 Mol.-%. Ferner enthalten die Abgase CO_2 (bis 8 Mol.-%), kleine Mengen Kohlenmonoxid CO (bis 2 Mol.-%) und Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Methan CH_4 . Dieses Ausführungsbeispiel ist beispielhaft für Abgase, bei denen der Anteil des enthaltenen Wasserstoffs dominierend ist.

35 Beispielhaft kann das Abgas aus 60 Vol.-% H_2 , 30 Vol.-% CH_4 , 8 Vol.-% CO_2 und 2 Vol.-% CO bestehen. Zum Einstellen der stöchiometrischen Verhältnisse $CO_2:H_2$ und $CO:H_2$ wird als Zusatzgas Abgas aus dem Dampferzeuger der Erdölraffinerie

benutzt, das beispielsweise als wesentliche Komponenten 9 Vol.-% CO₂, 18 Vol.-% Wasserdampf und 73 Vol.-% Stickstoff enthält

- 5 In die sich anschließende katalytische Methanisierung wird somit nach Mischung der beiden Massenströme ein Eduktgemisch gemäß Tabelle 1 eingegeben.

CH ₄	30 mol
H ₂	60 mol
CO	2 mol
CO ₂	12,5 mol (8 mol aus Raffinerieabgas und 5,5 mol aus Dampferzeugerabgas)
N ₂	44 mol aus Dampferzeugerabgas
H ₂ O	11 mol aus Dampferzeugerabgas

Tabelle 1

- 10 Das als Zusatzgas verwendete Abgas aus dem Dampferzeuger kann als Verunreinigungen noch Schwefelverbindungen und Staub enthalten, die in der nächsten Verfahrensstufe entfernt werden. Das so aufbereitete CO₂/H₂O/N₂-Gemisch wird als Zusatzgas dem Wasserstoff haltigen Raffinerie-Abgas beigemischt. Dabei werden kontinuierlich die Massenströme und Konzentrationen im resultierenden Strom gemessen, sodass ein Mol-Verhältnis zwischen
15 Wasserstoff und Kohlendioxid von 4:1 und Wasserstoff und Kohlenmonoxid von 3:1 eingestellt wird. Beim Beispiel-Abgas sind es 5,5 Volumenanteile von CO₂, die mit dem Zusatzgas beigemischt werden.

- 20 Das Gemisch wird auf die für die Methanisierungsreaktion vorteilhafte Temperatur von 300°C erwärmt. Die Methanisierungsreaktion kann bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden. Die Umsetzung liegt bei 80% bei hoher Selektivität. Um die Umsetzungseffizienz zu erhöhen, ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch auf Druck von 0,8 MPa zu komprimieren.

- 25 Das aufbereitete Gasgemisch wird dem Methanisierungsreaktor zugeführt. Eine vorgeschaltete Trennung des Stickstoffs ist nicht erforderlich, da das Inertgas die Selektivität und Ausbeute der Reaktion nicht beeinflusst. Die Reaktion wird in Anwesenheit von Nickel-Katalysator durchgeführt. Vorteilhaft ist ein isothermes Regime. Die Reaktionswärme wird zur Erzeugung von Wasserdampf genutzt.

Nach der Reaktion enthält das Gasgemisch 30 Vol.-% H₂O, 35 Vol.-% CH₄ und 35 Vol.-% N₂. Die weitere Aufarbeitung umfasst die Kondensation von Reaktionswasser und Abtrennung von Stickstoff, sodass schließlich das verbleibende Gasgemisch bestehend aus Methan und Reststickstoff die geforderte Qualität erreicht und in das öffentliche Gasnetz eingespeist wird.

Der verbleibende Stickstoff sowie eine sehr geringe Menge Wasserdampf werden in die Atmosphäre abgegeben.

10 An einem anderen Ort, an dem Wasserstoff beispielsweise für eine stoffliche Anwendung benötigt wird, wird Methan (Erdgas) aus dem Erdgasnetz entnommen und einer Pyrolyse unterzogen. Dabei wird Methan in Kohlenstoff (Ruß) und Wasserstoff gespalten. Ein Teil des Wasserstoffs wird für die endotherme Pyrolyse-Reaktion als Energiequelle benutzt. Der andere Teil wird als Rohstoff für
15 chemische Produktion verwendet.

Kohlenstoff wird von gasförmigem Wasserstoff abgetrennt und gesammelt. Er wird zur dafür genehmigten Deponiestätte transportiert und dort dauerhaft und sicher aufbewahrt.

20

Kurze Beschreibung der Figuren

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

25

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels des Verfahrens, bei dem das Abgas einen Überschuss an Kohlenoxiden aufweist und

30 Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels des Verfahrens, bei dem das Abgas einen Überschuss an Wasserstoff aufweist.

In der nachfolgenden Beschreibung der Ausführungsbeispiele der Erfindung werden gleiche oder ähnliche Komponenten und Elemente mit gleichen Bezugszeichen bezeichnet, wobei auf eine wiederholte Beschreibung dieser
35 Komponenten oder Elemente in Einzelfällen verzichtet wird. Die Figuren stellen den Gegenstand der Erfindung nur schematisch dar.

In der Figur 1 ist ein erstes Ausführungsbeispiel des Verfahrens dargestellt, bei dem ein an Kohlenstoffoxiden reiches Abgas 18, welches in dem dargestellten Beispiel CO_2 , CO und mit „X“ gekennzeichnete weitere Komponenten wie Stickstoff und Argon enthält, mit H_2 als Zusatzgas 24 vermischt wird, um ein für eine nachfolgende Methanisierungsreaktion optimales stöchiometrisches Verhältnis von CO_2 zu H_2 und CO zu H_2 einzustellen. Der Wasserstoff H_2 wird dabei über einen Elektrolyseur 14 aus Wasser H_2O unter Verwendung von elektrischer Energie hergestellt. Der bei der Elektrolyse ebenfalls anfallende Sauerstoff O_2 wird in dem dargestellten Beispiel in die Atmosphäre abgegeben. Alternativ kann der Sauerstoff O_2 auch einem Verbrennungsprozess zugeführt werden, bei dem das Abgas 18 entsteht.

Das mit dem Wasserstoff H_2 vermischte Abgas 18 wird einem Reaktor 10 zugeführt, in dem eine katalytische Methanisierungsreaktion durchgeführt wird. Dabei reagieren Kohlendioxid CO_2 und Wasserstoff H_2 sowie Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H_2 zu Methan CH_4 und Wasser H_2O . In einer Trennvorrichtung 12 werden das bei der Methanisierung erzeugte Wasser H_2O sowie die weiteren Komponenten X vom Methan CH_4 abgetrennt. Das Methan CH_4 wird anschließend in ein Erdgasnetz 16 eingespeist.

An dem Ort, an dem eine Deponierung von Ruß C erfolgen kann, wird das Methan CH_4 dem Erdgasnetz 16 entnommen und einem Methan-Spalter 20 zugeführt. In dem Methan-Spalter 20 wird das Methan CH_4 über eine Pyrolyse in Ruß C und Wasserstoff H_2 aufgespalten. Der Wasserstoff H_2 steht anschließend für eine weitere Verwertung zur Verfügung, beispielsweise als Ausgangsstoff für die chemische Industrie oder als Energieträger.

Der bei der Spaltung des Methans CH_4 in Form von Ruß C anfallende Kohlenstoff wird in einer Kohlenstoffdeponie 22 eingelagert und hierdurch dauerhaft der Atmosphäre entzogen.

Die Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels des Verfahrens. Ein wasserstoffreiches Abgas 18, welches in dem dargestellten Beispiel CO_2 , CO , H_2 und mit „X“ gekennzeichnete weitere Komponenten enthält, wird mit einem Zusatzgas 24, welches CO_2 enthält, vermischt, um ein für eine nachfolgende Methanisierungsreaktion optimales stöchiometrisches Verhältnis von CO_2 zu H_2 und CO zu H_2 einzustellen.

Das Zusatzgas 24 kann mit „Y“ gekennzeichnete weitere Komponenten enthalten wie beispielsweise H_2O oder N_2 .

Das resultierende Eduktgemisch wird einem Reaktor 10 zugeführt, in dem eine
5 katalytische Methanisierungsreaktion durchgeführt wird. Dabei reagieren
Kohlendioxid CO_2 und Wasserstoff H_2 sowie Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff
 H_2 zu Methan CH_4 und Wasser H_2O . In einer Trennvorrichtung 12 werden das bei
der Methanisierung erzeugte Wasser H_2O sowie die gegebenenfalls enthaltenen
weiteren Komponenten „X“ und „Y“ vom Methan CH_4 abgetrennt. Das Methan CH_4
10 wird anschließend in ein Erdgasnetz 16 eingespeist.

An dem Ort, an dem eine Deponierung von Ruß C erfolgen kann, wird das Methan
 CH_4 dem Erdgasnetz 16 entnommen und einem Methan-Spalter 20 zugeführt. In
dem Methan-Spalter 20 wird das Methan CH_4 über eine Pyrolyse in Ruß C und
15 Wasserstoff H_2 aufgespalten. Der Wasserstoff H_2 steht anschließend für eine
weitere Verwertung zur Verfügung, beispielsweise als Ausgangsstoff für die
chemische Industrie oder als Energieträger.

Der bei der Spaltung des Methans CH_4 in Form von Ruß C anfallende Kohlenstoff
20 wird in einer Kohlenstoffdeponie 22 eingelagert und hierdurch dauerhaft der
Atmosphäre entzogen.

Die Erfindung ist nicht auf die hier beschriebenen Ausführungsbeispiele und die
darin hervorgehobenen Aspekte beschränkt. Vielmehr ist innerhalb des durch die
25 Ansprüche angegebenen Bereichs eine Vielzahl von Abwandlungen möglich, die
im Rahmen fachmännischen Handelns liegen.

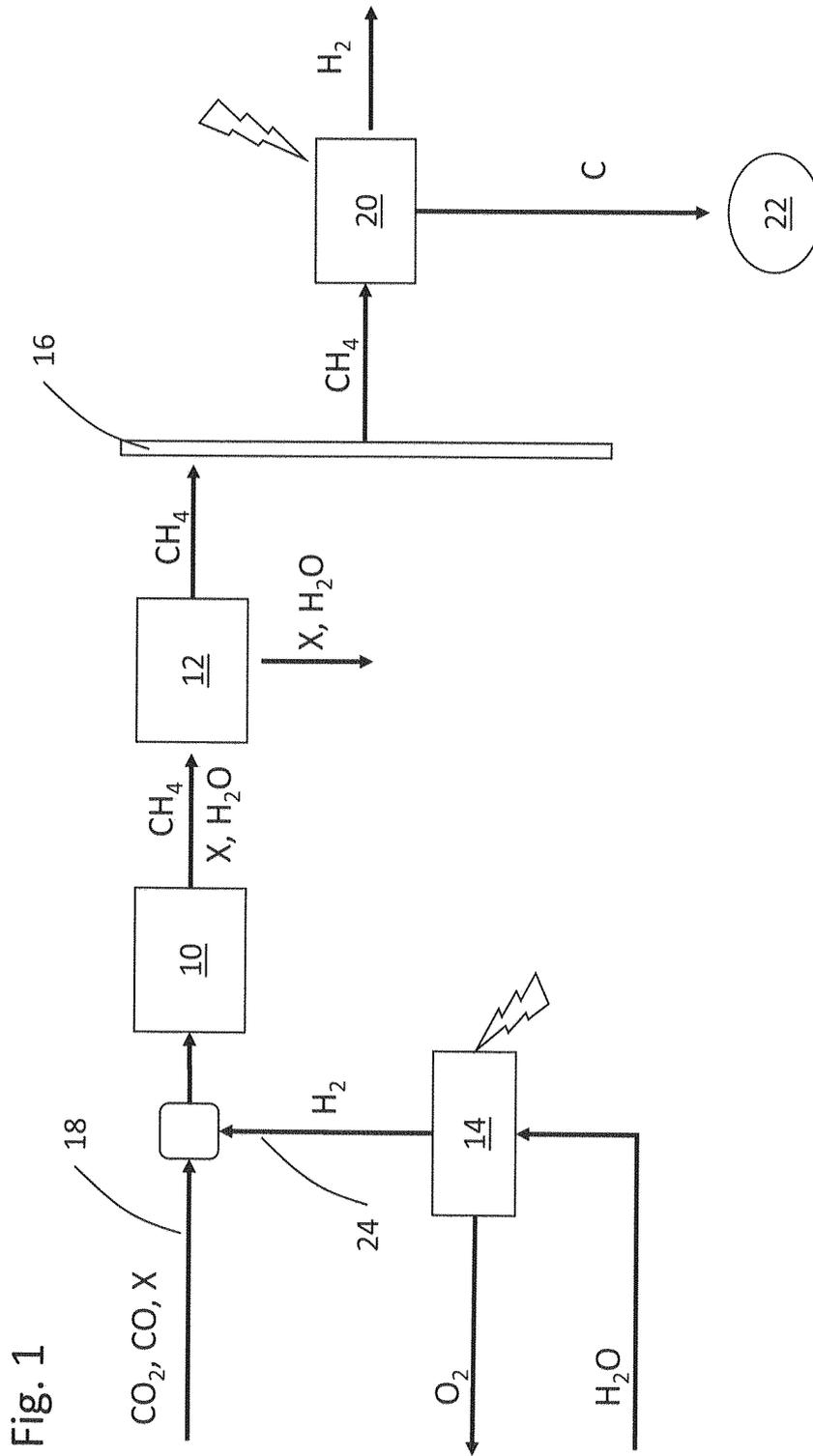
Bezugszeichenliste

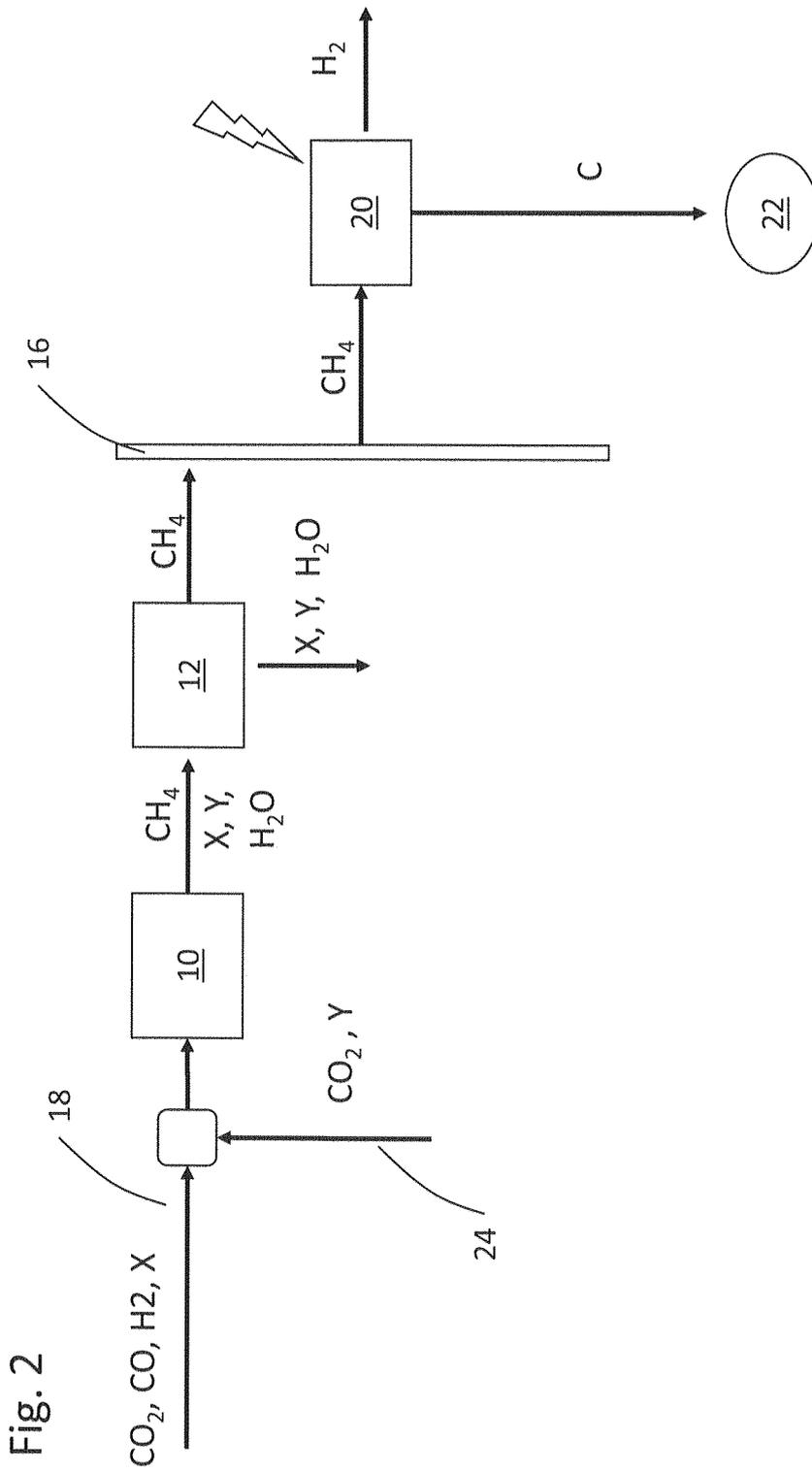
- 10 Reaktor
- 12 Trennvorrichtung
- 5 14 Elektrolyseur
- 16 Erdgasnetz
- 18 Abgas
- 20 Methanspalter
- 22 Kohlenstoffdeponie
- 10 24 Zusatzgas

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Abscheidung und Immobilisierung von Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid aus einem Abgas (18), wobei das Abgas (18) erhalten wird
5 durch das Verbrennen von fossilen Brennstoffen in einem Kraftwerk, als Nebenprodukt in einem industriellen Prozess oder als Fördergas bei der Förderung fossiler Brennstoffe, umfassend die Schritte:
- a) Einstellen eines für eine Methanisierungsreaktion geeigneten
10 stöchiometrischen Verhältnisses von Kohlendioxid zu Wasserstoff und/oder von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff, indem dem Abgas (18) eine entsprechende Menge an Wasserstoff oder alternativ Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid mit einem Zusatzgas (24) zugeführt wird,
- b) Durchführen einer katalytischen Reaktion, bei der als Edukte Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff in Methan und Wasser
15 umgesetzt werden,
- c) Abtrennen des Methans aus dem Produkt der katalytischen Reaktion,
- d) Spalten des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei der Kohlenstoff als Feststoff anfällt,
- e) Auffangen des abgespaltenen Kohlenstoffs und
20 f) Deponieren des aufgefangenen Kohlenstoffs.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Einstellen des stöchiometrischen Verhältnisses die im Abgas (18) enthaltenen Anteile
25 an Kohlendioxid und/oder an Kohlenmonoxid gemessen werden, wobei gegebenenfalls zusätzlich der im Abgas (18) enthaltene Anteil an Wasserstoff gemessen wird.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt a) ein stöchiometrisches Verhältnis von 4 Wasserstoffmolekülen auf 1
30 Molekül Kohlendioxid und/oder 3 Wasserstoffmolekülen auf 1 Molekül Kohlenmonoxid im Abgas (18) eingestellt wird, wobei bei einem Überschuss an Wasserstoff im Abgas (18) ein Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid enthaltendes Zusatzgas (24) verwendet wird und bei einem Defizit an Wasserstoff ein Wasserstoff enthaltendes Zusatzgas (24) verwendet wird.

- 4) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Methans physikalisch erfolgt, insbesondere mittels Kondensation, Adsorption oder Trennung mit Membranen.
- 5) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Spaltung des Methans über ein Pyrolyseverfahren erfolgt.
- 6) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Spaltung des Methans Wasserstoff erzeugt wird und dass die für die Spaltung benötigte Energie durch teilweises Verwerten des Wasserstoffs bereitgestellt wird.
- 7) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Spaltung des Methans Wasserstoff erzeugt wird und dass zumindest ein Teil des Wasserstoffs als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie oder als Energieträger für die Erzeugung von elektrischem Strom, Wärme oder als Kraftstoff für Fahrzeuge verwendet wird.
- 8) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt c) abgetrennte Methan in ein Gasnetz eingespeist wird und für die Ausführung des Schritts d) des Verfahrens Methan aus dem Gasnetz entnommen wird.
- 9) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas (18) in einer Vorbehandlung entschwefelt, von anderen Verunreinigungen gereinigt wird und/oder entstaubt wird.
- 10) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt a) zugeführte Wasserstoff über ein Elektrolyseverfahren gewonnen wird, wobei der ebenfalls anfallende Sauerstoff einem Verbrennungsprozess zugeführt wird, in dem das mit dem Verfahren behandelte Abgas entsteht.
- 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der als Feststoff erhaltene Kohlenstoff vor dem Deponieren gemäß Schritt f) mit einem Träger vermischt wird, um den Kohlenstoff endgültig zu immobilisieren.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/076201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01D53/62 B01D53/86 C10L3/10 C01B3/24 C07C1/04
 C07C1/12
 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)
 C10L B01D C01B C07C C25B

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.
Y	DE 10 2013 112205 A1 (TECH UNIVERSITÄT DORTMUND [DE]) 8 May 2014 (2014-05-08) cited in the application paragraphs [0002] - [0007], [0039] -----	1-11
Y	DE 10 2007 037672 A1 (LEONHARD WERNER [DE]; SCHMITT RUEDIGER [DE]) 12 February 2009 (2009-02-12) cited in the application figures 3,4 -----	1-11
Y	DE 10 2013 020511 A1 (DIETRICH KARL WERNER [DE]) 11 June 2015 (2015-06-11) paragraphs [0001] - [0006], [0011], [0018], [0019] ----- -/--	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 9 January 2018	Date of mailing of the international search report 07/02/2018
--	---

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 Bergt, Thomas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/076201

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2012 214907 A1 (SIEMENS AG [DE]) 24 October 2013 (2013-10-24) paragraphs [0008] - [0011] -----	1-11
Y	DE 10 2012 007136 A1 (DIETRICH KARL WERNER [DE]) 10 October 2013 (2013-10-10) paragraphs [0004] - [0007], [0016], [0025] - [0027] -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/076201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102013112205 A1	08-05-2014	NONE	

DE 102007037672 A1	12-02-2009	NONE	

DE 102013020511 A1	11-06-2015	CN 105764840 A	13-07-2016
		DE 102013020511 A1	11-06-2015
		DE 112014005689 A5	29-09-2016
		EP 3080038 A1	19-10-2016
		WO 2015085981 A1	18-06-2015

DE 102012214907 A1	24-10-2013	NONE	

DE 102012007136 A1	10-10-2013	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01D53/62	B01D53/86 C10L3/10 C01B3/24 C07C1/04
	C07C1/12	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C10L B01D C01B C07C C25B		
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.
Y	DE 10 2013 112205 A1 (TECH UNIVERSITÄT DORTMUND [DE]) 8. Mai 2014 (2014-05-08) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0002] - [0007], [0039] -----	1-11
Y	DE 10 2007 037672 A1 (LEONHARD WERNER [DE]; SCHMITT RUEDIGER [DE]) 12. Februar 2009 (2009-02-12) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 3,4 -----	1-11
Y	DE 10 2013 020511 A1 (DIETRICH KARL WERNER [DE]) 11. Juni 2015 (2015-06-11) Absätze [0001] - [0006], [0011], [0018], [0019] ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
9. Januar 2018	07/02/2018	
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 Bergt, Thomas	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2012 214907 A1 (SIEMENS AG [DE]) 24. Oktober 2013 (2013-10-24) Absätze [0008] - [0011] -----	1-11
Y	DE 10 2012 007136 A1 (DIETRICH KARL WERNER [DE]) 10. Oktober 2013 (2013-10-10) Absätze [0004] - [0007], [0016], [0025] - [0027] -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/076201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102013112205 A1	08-05-2014	KEINE	

DE 102007037672 A1	12-02-2009	KEINE	

DE 102013020511 A1	11-06-2015	CN 105764840 A	13-07-2016
		DE 102013020511 A1	11-06-2015
		DE 112014005689 A5	29-09-2016
		EP 3080038 A1	19-10-2016
		WO 2015085981 A1	18-06-2015

DE 102012214907 A1	24-10-2013	KEINE	

DE 102012007136 A1	10-10-2013	KEINE	
