



(10) **DE 10 2011 113 699 A1** 2013.03.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 113 699.5**

(22) Anmeldetag: **20.09.2011**

(43) Offenlegungstag: **21.03.2013**

(51) Int Cl.: **C01B 3/24 (2011.01)**

(71) Anmelder:
Lurgi GmbH, 60439, Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Morgenroth, Rainer, 61381, Friedrichsdorf, DE;
Bormann, Andreas, 60386, Frankfurt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

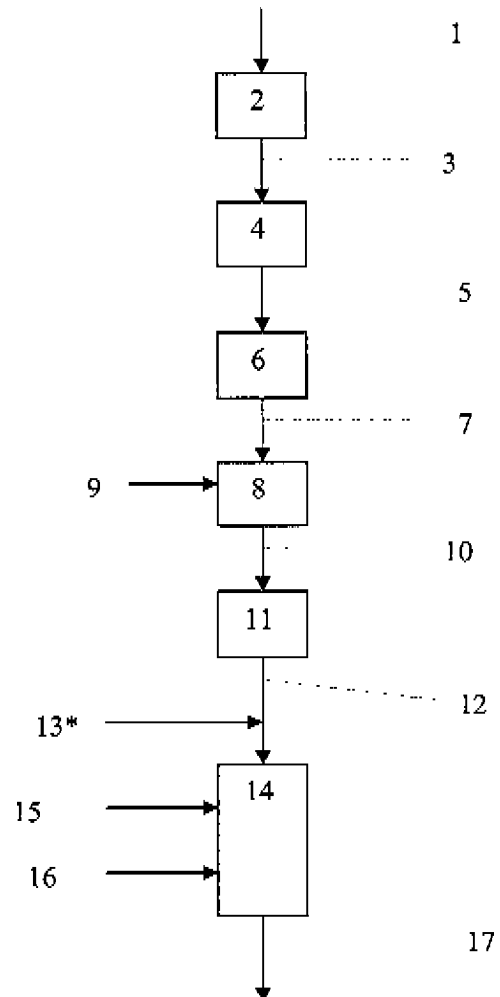
DE	103 92 845	B4
DE	38 06 408	A1
DE	198 60 308	A1
DE	10 2004 041 815	A1
DE	10 2005 048 385	A1
DE	10 2008 039 014	A1
US	7 381 230	B2
US	2009 / 0 064 582	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Synthesegas**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas zu Synthesegas, umfassend eine Aufbereitung des Einsatzgases und, daran anschließend, einen Hauptreformierungsschritt, wobei die Aufbereitung des Einsatzgases einen Vorreformierungsschritt zur mindestens teilweisen Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in Methan und eine vor der Einleitung in die Hauptreformierungszone durchgeführte Erwärmung des Einsatzgases durch exotherme katalytische Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe unter Zugabe einer kontrollierten Menge eines Oxidationsmittels umfasst.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas, wie beispielsweise Erdgas, umfassend eine Aufbereitung des Einsatzgases und, daran anschließend, einen Hauptreformierungsschritt, durchgeführt in einer Hauptreformierungszone. Die Aufbereitung des Einsatzgases beinhaltet dabei einen Vorreformierungsschritt, der in einer Vorreformierungszone durchgeführt wird.

[0002] Der Begriff Synthesegas soll hier im Wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestehendes Gas zur Verwendung z. B. für die Ammoniak-, Methanol-, Oxo- oder die Fischer-Tropsch-Synthese umfassen.

Stand der Technik

[0003] Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Aufbereitung und Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases, wie Erdgas oder verdampftes Naphtha, sind bekannt und werden beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Bd. 15, Gas Production, beschrieben.

[0004] Die Aufbereitung des Einsatzgases beginnt, wenn erforderlich, mit einem Verfahrensschritt zur Entfernung von schwefelhaltigen Bestandteilen. Die dafür geeigneten Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Um die Standzeiten der in den nachfolgenden Prozessstufen verwendeten Katalysatoren nicht zu beeinträchtigen, sollte der Schwefelgehalt des Einsatzgases unter 0,1 ppm betragen.

[0005] Sodann erfolgt ein als Vorreformierung bezeichneter Verfahrensschritt, bei dem katalytisch ein Teil der im Einsatzgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen größer als eins mit Dampf zu Methan reformiert werden. Durch diese Maßnahme kann die Bildung von Ruß im nachfolgenden Reformierreaktor verringert werden.

[0006] In die Vorreformierung wird das Einsatzgas mit Temperaturen von typischerweise ca. 500°C eingeleitet und verlässt diese, nach erfolgter Umwandlung der höheren Kohlenwasserstoffe in Methan, beispielsweise mit ca. 470°C.

[0007] Dem Vorreformierungsschritt schließt sich dann ein Hauptreformierungsschritt an, der üblicherweise in einem Dampfreformer (SMR) oder einem Autothermen Reformer (ATR) durchgeführt wird. Möglich ist es auch, die beiden letztgenannten Reformierungstechniken im Hauptreformierungsschritt miteinander zu kombinieren (sogenanntes Combi-

ned Reforming). Da mithin die Umsetzung in mehreren Reaktoren erfolgen kann, wird der Verfahrensbereich, in dem der Hauptreformierungsschritt erfolgt, nachfolgend vereinheitlichend als Hauptreformierungszone bezeichnet. Als wesentlicher Unterschied zwischen der Vorreformierung und dem Hauptreformierungsschritt ergibt sich, dass bei der Hauptreformierung die weitgehende Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu den Synthesegasbestandteilen je nach Lage des entsprechenden Reaktionsgleichgewichtes erfolgt.

[0008] Um die Hauptreformierungszone bezüglich Energieausbeute und Ausnutzung des Reaktorvolumens effizient zu betreiben, ist es erforderlich, dass das Einsatzgas mit einer Temperatur, die der Prozesstemperatur im Reformierreaktor möglichst nahe kommt, eingeleitet wird. Üblicherweise liegt die Prozesstemperatur in der Hauptreformierungszone über 850°C.

[0009] Gemäß dem bisherigen Stand der Technik erfolgt die Temperaturerhöhung des Einsatzgases zwischen dem Vorreformierungsschritt und dem Hauptreformierungsschritt durch indirekte Erwärmung mittels eines oder mehrerer Wärmetauscher, vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Bd. 15, Gas Production, Chap. 2.4.3., Fig. 9 und Chap. 7.1., Fig. 79.

[0010] Nachteilig an dieser Methode zur Erwärmung des Einsatzgases ist, dass, bei wirtschaftlich vertretbarem Investitionsaufwand, mit Wärmetauschern oder gefeuerten Heizern die Gastemperatur lediglich auf ca. 650°C aufgeheizt werden kann, sodass ein großer Teil der Gaserwärmung noch in der Hauptreformierungszone selbst erfolgen muss.

[0011] In der Hauptreformierungszone erfolgt die Umsetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases entweder in einem Dampfreformer oder in einem autothermen Reformer. Dabei wird beim Dampfreformer dem Einsatzgas als Reaktionspartner Wasserdampf zugegeben, während für die Umsetzung im ATR zusätzlich zum Wasserdampf auch eine definierte Menge Sauerstoff in Form von Luft, sauerstoffangereicherter Luft oder reinen Sauerstoffs zugesetzt wird. Beim Dampfreformer erfolgt der Eintrag der zusätzlich benötigten Wärmeenergie durch außerhalb der Reformierrohre liegende Brenner in einem Reformierofen, wohingegen sich beim ATR der oder die Brenner im Reaktorinneren befinden und dort für den Eintrag der für die Reformierung benötigten Wärmeenergie mittels unterstöchiometrischer Verbrennung eines Teils des Einsatzgases mit dem zugesetzten Sauerstoff sorgen. Im letztgenannten Fall sind wegen der oben beschriebenen, niedrigen Gaseintrittstemperatur besondere Maßnahmen erforderlich, um die Dampfreformierung durch Zündung des Brenners zu starten und aufrechtzuerhalten.

[0012] Um die Zündung des Reformerbrenners auszulösen, wird in der Praxis dem Einsatzgas vor dem Eintritt in den Reaktor zusätzlich zu den Reaktionspartnern Dampf und Sauerstoff auch Wasserstoff beigemischt, um die Zündtemperatur des Gases zu senken. Theoretische andere oder ergänzende Möglichkeiten sind die Verwendung eines Zündkatalysators oder von Hilfszündbrennern oder Pilotbrennern im Reaktor, vgl. DE 41 30 718 A1 und DE 3 800 862 A1. Der Zündkatalysator ist aber im Reaktor zu hohen Temperaturen ausgesetzt, um lange funktionsfähig zu bleiben. Zusätzliche Pilotbrenner sind konstruktiv sehr aufwändig, wartungsanfällig und verursachen hohe zusätzliche Investitionskosten. Eine dritte, bisher nur theoretische Möglichkeit, wäre die ausreichende Vorheizung des Gases auf eine Temperatur über 700°C, was aber, wie schon erläutert, bei den bisher in der Technik üblichen Methoden der Gaserwärmung mittels Wärmetauschern oder gefeuerten Heizern mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht möglich ist.

Beschreibung der Erfindung

[0013] Es bestand daher die Aufgabe, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Synthesegas zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile des Stands der Technik vermeidet.

[0014] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas, umfassend eine Aufbereitung des Einsatzgases und, daran anschließend, einen Hauptreformierungsschritt des Einsatzgases zu einem Kohlenoxide und Wasserstoff umfassenden Synthesegas, durchgeführt in einer Hauptreformierungszone, dadurch gelöst, dass die Aufbereitung des Einsatzgases einen Vorreformierungsschritt zur mindestens teilweisen Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in Methan in einer Vorreformierungszone und eine vor der Einleitung des vorreformierten Einsatzgases in die Hauptreformierungszone durchgeführte Erwärmung des Einsatzgases durch exotherme katalytische Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe unter Partialoxidationsbedingungen und unter Zugabe einer kontrollierten Menge eines Oxidationsmittels umfasst.

[0015] Unter Partialoxidation wird dabei die unterstöchiometrische, exotherm verlaufende Oxidation eines Teils der im Einsatzgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit einem im Unterschuss zugegebenen Oxidationsmittel vor Eintritt des Einsatzgases in die Hauptreformierungszone verstanden. Das Oxidationsmittel umfasst dabei in der Regel Sauerstoff; dabei wird ein Teil der Kohlenwasserstoffe unter Wärmefreisetzung verbrannt. Die Partialoxidation wird in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und in einem separaten, stromwärts unmittelbar vor der Hauptreformierungszone befindlichen Reak-

tor durchgeführt. Um die Partialoxidation auszulösen, wird das Einsatzgas mit dem Oxidationsmittel angereichert und ein Katalysator verwendet, der als sogenannter Zündkatalysator wirkt, indem er die Partialoxidation bereits bei einer Gastemperatur oberhalb ca. 450°C in Gang setzt. In Frage kommen hierfür insbesondere Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens ein Metall der Gruppen 8, 9 oder 10 (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems der Elemente enthalten. Dies sind in der Regel Platinmetalle wie Rhodium, Palladium oder Platin. Das Metall kann in metallischer und/oder in oxidischer Form in dem Katalysator enthalten sein. Als gut geeignet hat sich beispielsweise Rhodium in Form von Rhodiumdioxid gezeigt; möglich ist es aber auch, mindestens einen Teil der teuren Edelmetalle durch kostengünstigere Metalle wie Nickel zu ersetzen. Der für die exotherme katalytische Partialoxidation eingesetzte Katalysator kann dabei als Schüttung körnigen Feststoffs, als Monolith oder als Metallnetz vorliegen, auf die oder in die die Aktivkomponenten in geeigneter, dem Fachmann bekannter Weise aufgebracht oder eingebracht wurden.

[0016] Die bei der Partialoxidation ablaufenden chemischen Reaktionen verlaufen in der Summe exotherm. Durch Einstellung der zugegebenen Menge des Oxidationsmittels, beispielsweise der Sauerstoffmenge, kann der Umfang der Partialoxidation, und damit die Temperaturerhöhung des Einsatzgases eingestellt und geregelt werden. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, die Durchführung der Partialoxidation beispielsweise mit Hilfe eines Prozessleitsystems zu automatisieren, wobei die gewünschte Endtemperatur oder Temperaturerhöhung des Einsatzgases vor Eintritt in die Hauptreformierungszone als Regelgröße und die zugesetzte Oxidationsmittelmenge als Stellgröße dienen.

[0017] Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auf wirtschaftliche Weise die Gaseintrittstemperatur in die nachfolgende Hauptreformierungszone so hoch eingestellt werden, dass kein wertvoller Reaktorraum mehr für die Gaserwärmung verwendet werden muss. Auf diese Weise kann die Kapazität bestehender Reformierreaktoren erhöht werden. Ferner haben die verwendeten Zündkatalysatoren eine höhere Standzeit, da sie nicht, wie zuvor im Stand der Technik vorgeschlagen, innerhalb der Hauptreformierungszone mit ihren drastischen Temperaturbedingungen angeordnet sind.

[0018] Innerhalb der Hauptreformierungszone können die aus dem Stand der Technik bekannten Reformierreaktoren, insbesondere der Dampfreformer (SMR) und der Autotherme Reformer (ATR) vorteilhaft eingesetzt werden. Denkbar ist der vorteilhafte Einsatz der Erfindung auch im Zusammenhang mit anderen Reformierreaktoren oder Kombinationen bzw. Verschaltungen der genannten Reformierreak-

toren. Wenn die Hauptreformierungszone aus einem Dampfreformer besteht, kann erfindungsgemäß die Energiezufuhr im Reformierofen verringert werden. Im Falle der Verwendung eines Autothermreaktors als Reformierreaktor kann auf die bisher notwendige Zugabe von Wasserstoff zum Einsatzgas zur Senkung der Zündtemperatur und/oder auf die Verwendung eines Zünd- bzw. Pilotbrenners verzichtet werden. Günstig ist es dabei, dass die Temperatur des Einsatzgases durch die exotherme katalytische Partialoxidation soweit angehoben wird, dass sich das Einsatzgas bei Eintritt in den Autothermreformer unter Zugabe zusätzlichen Sauerstoffs selbstentzündet. Dies ist von besonderem Vorteil, da Wasserstoff an den Standorten dieser Reformieranlagen, insbesondere vor deren Inbetriebnahme, nicht immer leicht verfügbar ist.

[0019] Überrascherweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Anordnung der Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe im Einsatzgas vor dem Eintritt des Einsatzgases in die Hauptreformierungsstufe in vorteilhafter Weise mit der Vorreformierungsstufe zusammenwirkt. Ziel der Vorreformierungsstufe ist es, die Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe im Einsatzgas durch ihre teilweise Umwandlung zu Methan zu verringern, um nachteiligen Wirkungen in der Hauptreformierungsstufe, beispielsweise der Koksablagerung, vorzubeugen. Gerade höhere Kohlenwasserstoffe werden aber bei der Partialoxidation im Vergleich zu Methan bevorzugt umgesetzt. Daher nimmt bei der Durchführung der Partialoxidation die Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe im Einsatzgas zusätzlich ab, sodass sich die nachteiligen Wirkungen der höheren Kohlenwasserstoffe in der Hauptreformierungsstufe noch weiter verringern.

[0020] Die Erfindung betrifft auch eine Aufbereitevorrückung zur Aufbereitung von zur Reformierung bestimmtem, kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas, gekennzeichnet durch eine Zuleitung für das Einsatzgas, mindestens einen Festbettreaktor, mindestens eine Katalysatorzone für den Vorreformierungskatalysator, mindestens eine Katalysatorzone für den Partialoxidationskatalysator, mindestens eine Zufuhrleitung für das Oxidationsmittel, sowie eine Ableitung für das aufbereitete Einsatzgas zur Hauptreformierungszone.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung

[0021] Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Erwärmung des Einsatzgases durch Partialoxidation und die zur Aufbereitung gehörende Vorreformierung des Einsatzgases zur Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in Methan in einem gemeinsamen Reaktor durchzuführen. Auf diese Weise kann durch die Verwendung eines gemeinsamen Reaktorgehäuses der Platzbedarf verringert und Investitionskosten gespart werden. Eine

vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht dabei vor, die Katalysatoren für die Vorreformierung und für die Partialoxidation in getrennten Betten vorzusehen, wobei der Partialoxidationskatalysator dem Vorreformierungskatalysator nachgeschaltet ist und das Oxidationsmittel strömungsmäßig nach der Vorreformierungszone zugegeben wird. Für Auslegungen, bei denen der Druckverlust der Anordnung möglichst minimiert werden soll, ist es günstig, den Partialoxidationskatalysator nicht als Schüttung körnigen Feststoffs, sondern als Monolith oder als Metallnetz bereitzustellen.

[0022] Eine weitere besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Katalysatoren für die Partialoxidation und für die Vorreformierung innerhalb des gemeinsam genutzten Reaktorgehäuses in mindestens einem gemeinsamen, vom Einsatzgas durchströmten Festbett gemischt vorliegen. Beide Katalysatoren werden dabei bevorzugt als körnige Feststoffe, beispielsweise als Formkörper, Presslinge oder Extrudat eingesetzt. Dabei ist es auch möglich, das Gas nacheinander durch mehrere Festbetten zu führen, wobei das Mischungsverhältnis der Katalysatoren in den Festbetten jeweils der gewünschten Wirkung angepasst wird. Das Oxidationsmittel kann dabei vor Eintritt in das erste Katalysatorbett oder bevorzugt verteilt vor Eintritt in nachfolgende Katalysatorbetten der Aufbereitungszone zugegeben werden. Auf diese Weise ist eine hohe Anpassungsfähigkeit an die Erfordernisse des in der Hauptreformierungszone durchgeführten Verfahrensteils gegeben.

[0023] Als besonders günstig hat es sich erwiesen, das Einsatzgas vor der Durchführung der exothermen katalytischen Partialoxidation auf eine Eintrittstemperatur von mindestens 250°C, bevorzugt mindestens 400°C, vorzuwärmen, damit ein Anspringen der Partialoxidation an dem dafür bereitgestellten Katalysator erfolgen kann. Die Anspringtemperatur hängt von der Raumgeschwindigkeit des Einsatzgases bezogen auf das Katalysatorvolumen des Partialoxidationskatalysators sowie von der Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe ab. Der Fachmann kann geeignete Eintrittstemperaturen durch Routineversuche zur Anspringtemperatur leicht ermitteln. Insbesondere bei Anordnung des Vorreformierungskatalysators und des Partialoxidationskatalysators in einem gemeinsamen Reaktorgehäuse ist die Austrittstemperatur des Einsatzgases aus der Vorreformierungsstufe meist ausreichend, um ein sicheres Anspringen der Partialoxidation zu gewährleisten.

Ausführungsbeispiele

[0024] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und Zeichnungen. Dabei bilden alle be-

schriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination die Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0025] Im Folgenden soll anhand von Zeichnungen die Durchführung und weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich mit dem Stand der Technik erläutert werden.

[0026] Es zeigen

[0027] [Fig. 1](#) beispielhaft ein Ablaufschema des Verfahrens nach dem Stand der Technik

[0028] [Fig. 2](#) ein Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0029] [Fig. 3](#) ein Ablaufschema einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Verfahren gemäß Stand der Technik (Vergleichsbeispiel)

[0030] In [Fig. 1](#) ist beispielhaft ein Verfahrensablauf nach dem Stand der Technik dargestellt. Erdgas wird als Einsatzgas (**1** und **3**) mittels eines Wärmetauschers (**2**) erwärmt und in der Anlage (**4**) entschwefelt. Dabei wird üblicherweise in Form von Schwefelwasserstoff vorhandener Schwefel aus dem Gas entfernt. Die hierbei, sowie bei den restlichen Verfahrensschritten anzuwendenden Bedingungen wie Drücke, Temperaturen, verwendete Katalysatoren und Raumgeschwindigkeiten sind im Stand der Technik enthalten und dem Fachmann bekannt. Sie werden nachfolgend nur insoweit genannt, wie sie zum Verständnis der Unterschiede zwischen Stand der Technik und Erfindung notwendig sind.

[0031] Mittels Wärmetauscher (**6**) wird die Gastemperatur des entschwefelten Einsatzgases (**5**) auf 500°C eingestellt und anschließend das entschwefelte und vorerwärmte Einsatzgas (**7**) in die Vorreformierungszone (**8**) eingeleitet. Dort wird es mit Wasserdampf (**9**) angereichert und ein Teil der im Gas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe wird katalytisch in Methan umgewandelt. Die chemischen Reaktionen verlaufen dabei endotherm und der Prozess wird adiabatisch durchgeführt. Dies führt zu einer leichten Senkung der Gastemperatur, sodass das Einsatzgas (**10**) mit einer Temperatur von ca. 470°C die Vorreformierungszone verlässt. Gemäß dem bisherigen Stand der Technik wird das Einsatzgas anschließend indirekt, mittels eines oder mehrerer Wärmetauscher (**11**) auf ca. 650°C erhitzt. Der sich anschließende Hauptreformierungsschritt (**14**) kann grundsätzlich in einem Dampfreformer oder einem autothermen Reformer durchgeführt werden. Wenn ein ATR verwendet wird, wird vor dem Eintritt in die

Hauptreformierungszone dem Einsatzgas (**12**) Wasserstoff (**13***) hinzugefügt und/oder zusätzlich Zündbrenner vorgesehen.

[0032] Das Einsatzgas wird dann durch einen im Kopf des ATR befindlichen Brenner in den Reformer eingeleitet. Ferner werden dem ATR Dampf und Sauerstoff als Reaktionspartner zugeführt. Das aus dem Brenner in den oberen Raum des Reformers austretende Gasgemisch zündet nach Wasserstoffzugabe selbsttätig, ansonsten wird die Zündung durch einen nicht bildlich dargestellten Zündbrenner bewirkt. Die durch Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff gewonnene Wärmeenergie ermöglicht die im Reformer katalytisch durchgeführte Umsetzung des Einsatzgases zu Synthesegas, das als Strom (**17**) den Reformer zur weiteren Behandlung verlässt.

Erfindungsgemäßes Verfahren

[0033] [Fig. 2](#) stellt ein Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Hier erfolgt die Gaserwärmung vor dem Eintritt in die Hauptreformierungszone durch eine stromabwärts von der Vorreformierungszone (**8'**) angeordnete Partialoxidation (**18**) unter Zugabe einer unterstöchiometrischen Menge Sauerstoffs (**16'**). Im Brenner des nachgeschalteten ATR (**14'**) kommt es zur Selbstentzündung nach Zugabe von weiterem Sauerstoff (**16****), ohne dass es einer weiteren Aufheizung des Einsatzgases (**12'**) durch Wärmetauscher oder gefeuerte Heizer oder der Anwesenheit eines Zündbrenners bedarf.

Erfindungsgemäßes Verfahren, weitere bevorzugte Ausgestaltung

[0034] [Fig. 3](#) stellt ein Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, bei die Erwärmung durch Partialoxidation und die zur Aufbereitung gehörende Vorreformierung des Einsatzgases zur Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in Methan in einem gemeinsamen Reaktor (**19**) durchgeführt wird.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0035] Mit der Erfindung wird ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen wie Erdgas oder verdampftes Naphtha zur Verfügung gestellt, das besonders günstig hinsichtlich Investitions- und Energie- bzw. Rohstoffkosten ist.

Bezugszeichenliste

1, 1', 1''	Einsatzgas
2, 2', 2''	Gaserwärmung durch indirekte Wärmeübertragung
3, 3', 3''	Einsatzgas
4, 4', 4''	Entschwefelung

5, 5', 5"	Einsatzgas
6, 6', 6"	Gaserwärmung durch indirekte Wärmeübertragung
7, 7', 7"	Einsatzgas
8, 8', 8"	Vorreformierung
9, 9', 9"	Wasserdampf
10, 10', 10"	Einsatzgas
11	Gaserwärmung durch indirekte Wärmeübertragung
12, 12', 12"	Einsatzgas
13*	Wasserstoff, nur eingesetzt bei Dampfreformierung mittels Autothermreaktor
14, 14', 14"	Dampfreformierung
15, 15', 15"	Wasserdampf
16', 16"	Sauerstoff
16*, 16*', 16*"	Sauerstoff, nur eingesetzt bei autothermer Reformierung
17, 17', 17"	Synthesegas
18	Gaserwärmung durch Partialoxidation
19	Gaserwärmung durch Partialoxidation und Vorreformierung

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 4130718 A1 [\[0012\]](#)
- DE 3800862 A1 [\[0012\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Bd. 15, Gas Production [\[0003\]](#)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Bd. 15, Gas Production, Chap. 2.4.3., Fig. 9 und Chap. 7.1., Fig. 79 [\[0009\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus kohlenwasserstoffhaltigem Einsatzgas, umfassend eine Aufbereitung des Einsatzgases und, daran anschließend, einen Hauptreformierungsschritt des Einsatzgases zu einem Kohlenoxide und Wasserstoff umfassenden Synthesegas, durchgeführt in einer Hauptreformierungszone, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aufbereitung des Einsatzgases einen Vorreformierungsschritt in einer Vorreformierungszone zur mindestens teilweisen Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in Methan und eine vor der Einleitung in die Hauptreformierungszone durchgeführte Erwärmung des Einsatzgases durch exotherme katalytische Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe unter Partialoxidationsbedingungen und unter Zugabe einer kontrollierten Menge eines Oxidationsmittels umfasst.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung des Einsatzgases durch exotherme katalytische Partialoxidation und der Vorreformierungsschritt in einem gemeinsamen Reaktor durchgeführt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren für die exotherme katalytische Partialoxidation und für die Vorreformierung in mindestens einem gemeinsamen, vom Einsatzgas durchströmten Festbett gemischt vorliegen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptreformierungszone einen Dampfreformer (SMR) oder ein Autothermreformer (ATR) oder Kombinationen oder Verschaltungen beider umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei Anwesenheit eines Autothermreformers die Temperatur des Einsatzgases durch die exotherme katalytische Partialoxidation soweit angehoben wird, dass sich das Einsatzgas bei Eintritt in den Autothermreformer unter Zugabe zusätzlichen Sauerstoffs selbstentzündet.

6. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Luft, sauerstoffangereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der für die exotherme katalytische Partialoxidation eingesetzte Katalysator als Schüttung körnigen Feststoffs, als Monolith oder als Metallnetz vorliegt und mindestens ein Metall der Gruppen 8, 9 oder 10 (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Rhodium als Rhodiumdioxid, umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Einsatzgas vor der Durchführung der exothermen katalytischen Partialoxidation auf eine Temperatur von mindestens 250°C, bevorzugt mindestens 400°C, vorgewärmt wird.

9. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch katalytische Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe bewirkte Temperaturerhöhung des Einsatzgases durch die zugegebene Menge des Oxidationsmittels geregelt wird.

10. Aufbereitungsanordnung für zur Reformierung bestimmtes, kohlenwasserstoffhaltiges Einsatzgas, gekennzeichnet durch eine Zuleitung für das Einsatzgas, mindestens einen Festbettreaktor, mindestens eine Katalysatorzone für den Vorreformierungskatalysator, mindestens eine Katalysatorzone für den Partialoxidationskatalysator, mindestens eine Zufuhrleitung für das Oxidationsmittel, sowie eine Ableitung für das aufbereitete Einsatzgas zur Hauptreformierungszone.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

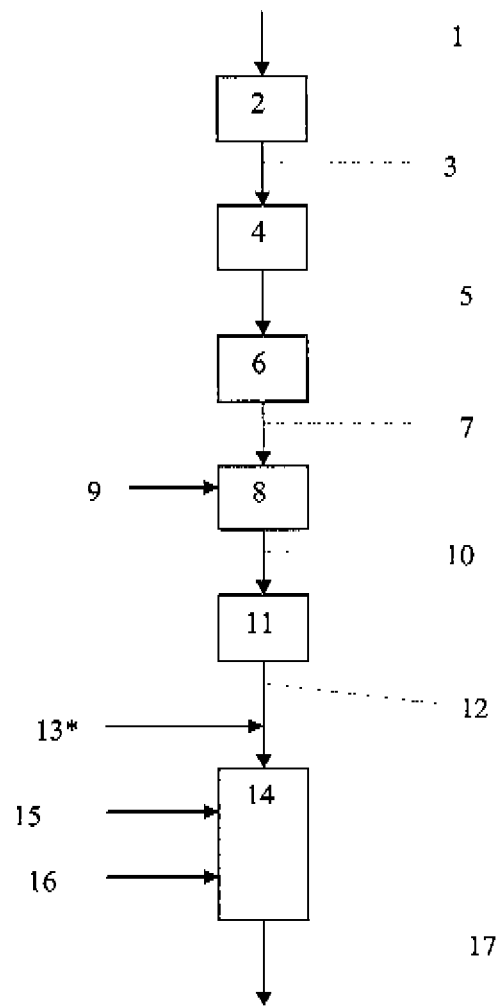


Fig. 1

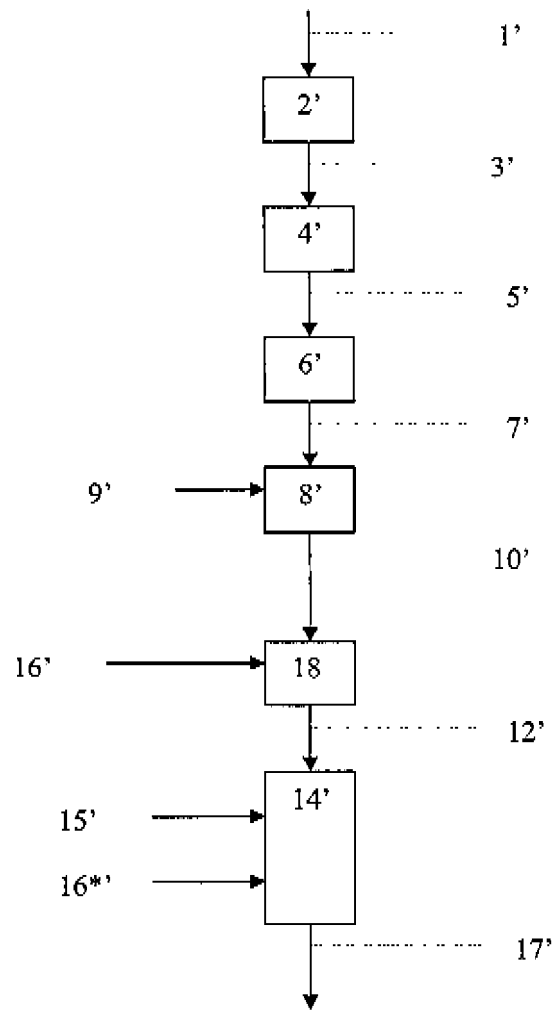


Fig. 2

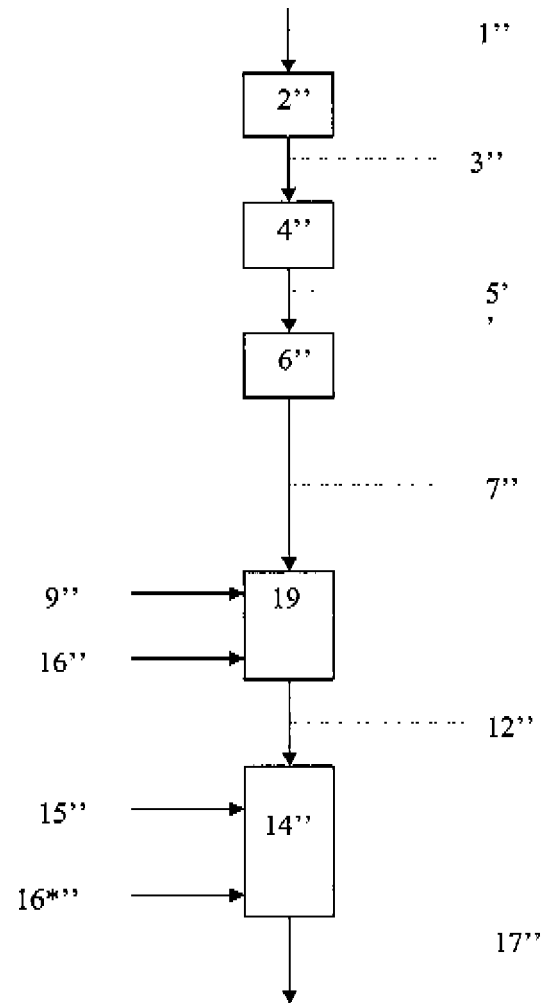


Fig. 3