



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 002 769 T2** 2007.02.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 613 551 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 002 769.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2004/003160**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 723 213.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/087566**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.03.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.10.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.01.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 3/16** (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

200300499	01.04.2003	DK
200300532	07.04.2003	DK

(73) Patentinhaber:

Haldor Topsoe A/S, Lyngby, DK

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**NIELSEN, Erik, Poul, DK-3480 Fredensborg, DK;
HANSEN, Bogild, John, DK-2100 Copenhagen,
DK; SCHIODT, Christian, Niels, DK-2700 Bronshøj,
DK**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WASSERSTOFFFREICHEN STROMS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserstoffreichen Stroms durch die Reformierung von Dimethylether, und stellt ein leichtes Verfahren zur Verfügung, um die Kapazität von Wasserstoffanlagen auf Kraftstoffbasis zu erhöhen.

[0002] Wasserstoffanlagen können Kraftstoffe einsetzen, wie Erdgas, flüssige Kohlenwasserstoffe oder feste Kraftstoffe wie Kohle oder Biomasse. In diesen Anlagen findet die Wasserstofferzeugung in vier aufeinanderfolgenden Verfahren statt – Einsatzstoffreinigung gefolgt von einem Dampfreformieren (oder Vergasung), Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) und Reinigung. Diese Verfahren sind des Weiteren in Kirk-Othmer und Ullmann beschrieben.

[0003] Die Zersetzung von DME zu Wasserstoff schreitet in einer zweistufigen Reaktion fort. In einer ersten Reaktion wird der Ether zu Methanol hydratisiert, durch die Reaktion:



[0004] Die Hydratisierung kann entweder in gasförmiger oder flüssiger Phase stattfinden. Methanol, welches während der Hydratisierung von DME erzeugt wird, wird in einer zweiten Stufe zu Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff zersetzt:



[0005] Diese Reaktion kann sowohl in der Gas- als auch der Flüssigphase stattfinden. Die Reaktion (1) schreitet in der Anwesenheit von schwachen Säuren mit einer sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit fort und die Reaktion ist gegenüber Methanol thermodynamisch ungünstig. Die Methanolzersetzung durch die obigen Reaktionen (2) und (3) ist dafür bekannt, dass sie durch einen festen Katalysator katalysiert werden kann, der normalerweise auf Kupfer, Zink und Aluminiumoxiden basiert. Thermodynamisch wird sie durch hohe Temperatur, niedrigen Druck und einen hohen Dampfgehalt begünstigt.

[0006] Es wurde des Weiteren beobachtet, dass die Gesamtreaktion von DME gegenüber wasserstoffreichen Gas:



mit angemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und mit einer hohen Erzeugnisausbeute und Selektivität für die Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden fortschreitet, wenn die Gleichgewichtsbegrenzungen der DME Hydratisierungsreaktion (1) überwunden werden, indem erzeugtes Methanol getrennt wird, während es sich durch die Reaktion von Methanol zu Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden gemäß der obigen Reaktionen (2) und (3) bildet.

[0007] Die WGS Reaktion wird durch die folgende Gleichung beschrieben:



[0008] Es ist eine leicht exotherme Reaktion, die zur Herstellung von mehr Wasserstoff verwendet wird. Bekannte WGS Katalysatoren in industriellen High-Temperature-Shift (HTS) Anwendungen sind Hochtemperaturkatalysatoren, welche Chrom-getragen sind und auf Eisen basieren, und welche manchmal mit Kupfer beschleunigt werden. Der Betriebsbereich für HTS liegt normalerweise bei 340–360 °C Einlasstemperatur und mit Ausgangstemperaturen, die ungefähr 100 °C höher sind. Der Betriebsbereich der Einlasstemperatur für die Low-Temperature-Shift (LTS) Katalysatoren liegt zwischen 200 °C (oder 20 °C oberhalb des Taupunktes des Gases): Die Einlasstemperaturen sollten so niedrig wie möglich gehalten werden. Weitere Details bezüglich der Katalysatoren für Shiftreaktionen und Betriebstemperaturen sind in Catalyst Handbook, 2. Ausgabe Manson Publishing Ltd., England 1996 angegeben.

[0009] Zusätzlich zu diesen Katalysatoren hat Haldor Topsøe A/S einen Medium-Temperature-Shift Katalysator vermarktet, welcher auf Cu basiert und geeignet ist, bei Temperaturen von bis zu 310 °C betrieben zu werden. Verschiedene Verkäufer bieten Schwefeltolerante Katalysatoren für auf der Vergasung basierende Anla-

gen an. Diese Anlagen werden jedoch nicht weit verbreitet für die Wasserstoffherstellung eingesetzt.

[0010] DME wird in einem Maßstab von mehr als 100.000 Tonnen/Jahr hergestellt. Grundsätzlich wird DME heute durch die Hydratisierung von aus Erdgas abgeleiteten Methanol erzeugt und wird hauptsächlich als ein Aerosoltreibgas eingesetzt.

[0011] Man hat jedoch herausgefunden, dass DME ein ausgezeichneter Dieselmotorbrennstoff wie auch ein Gasturbinenbrennstoff ist. Es kann auch als ein LPG Ersatz verwendet werden, so dass man sich vorstellen kann, dass es in sehr großen Anlagen erzeugt wird, an Orten an denen Erdgas billig ist, siehe zum Beispiel I. Dybkjaer, J.B. Hansen „Large-Scale Production of Alternative Synthetic Fuels from Natural Gas“, Studies in Surface Science and Catalyst, Band 107, Seite 99, 1997 und D. Romani, C. Scozzesi, H. Holm-Larsen, L. Piovesan: „Large-Scale Production of Fuel DME from Natural Gas“, Second international Oil, Gas & Petrochemical Congress, Teheran, Mai 2000 bezüglich Details der Anwendung von DME, Herstellungstechnologie und Wirtschaftlichkeit.

[0012] In der Zukunft erwartet man, dass DME in großen Mengen erhältlich sein wird und zu einem Preis, der auf einer Energiebasis deutlich geringer ist als der Ölpreis.

[0013] In den letzten Jahren gab es viele Untersuchungen der Dampfreformierung von Methanol zur Herstellung von Wasserstoff und insbesondere Wasserstoff für Brennstoffzellen. Der Nachteil des Dampfreformierungsverfahrens ist, dass die Reaktionswärme durch eine Wand zugeführt werden muss und dass die Geräte als solche sperrig sind.

[0014] Das EP Patent Nr. 754649, welches hier durch Bezugnahme aufgenommen wird, offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines wasserstoffreichen Gases, wobei Dimethylether mit Dampf in Anwesenheit eines festen Säureetherhydrolysekatalysators reagiert wird, und eines Methanolzersetzungskatalysators.

[0015] US-A-5626794 offenbart ein Verfahren zum Hydroshiften von Dimethylether, d.h. der Reaktion von Dimethylether mit Wasser. Um diese Reaktion zu katalysieren, wird ein Kupfer- oder Nickelkatalysator verwendet. Die Reaktionszone kann zusätzlich einen Wassergas-Shiftkatalysator enthalten, welcher ein Übergangsmetall der ersten Reihe enthält. Es ist auch möglich, dass ein getrennter (nachgeschalteter) Wassergas-Shiftbereich vorhanden ist.

[0016] Katalysatoren für die Dampfreformierung von Methanol bei niedriger Temperatur basieren auf Kupfer oder gegebenenfalls auf Edelmetallen. Einige Firmen, zum Beispiel Haldor Topsøe A/S bieten kommerzielle Erzeugnisse an.

[0017] Es ist ein Gegenstand der Erfindung, ein Shiftverfahren zur Herstellung eines wasserstoffreichen Stroms aus Dimethylether unter Einsatz von Katalysatoren bereitzustellen, die in der Lage sind, in einem breiten Temperaturbereich betrieben zu werden.

[0018] Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines wasserstoffreichen Stroms bereitgestellt, umfassend das in Kontaktbringen eines Verfahrensgases, welches Kohlenstoffmonoxid und Wasser enthält, wobei das Verfahrensgas des Weiteren Dimethylether oder eine Dimethylether/Methanolmischung einschließt, während wenigstens einer Shift-Stufe in Anwesenheit eines Etherhydratisierungskatalysators gewählt aus der Gruppe der festen Säuren und eines Methanolzersetzungskatalysators umfassend Kupfer, Zink und Aluminium und/oder Chrom.

[0019] Das Verfahren kann durchgeführt werden durch Zugabe von Dimethylether oder einer Dimethylether/Methanolmischung zu dem Einsatzstrom zu einem Wassergasshiftreaktor enthaltend einen festen Säurekatalysator und einen Katalysator auf Cu-Basis umfassend Zink, Aluminium und/oder Chrom und welches zu einer katalytischen Hydratisierung von Dimethylether und der katalytischen Zersetzung von Methanol zusammen mit der Wassergasshiftreaktion führt. In dem isothermen Fall gleicht die Wärme, die von der exothermen Wassergasshiftreaktion freigegeben wird, die Wärme aus, die für die endothermische Dampfreformierung von Dimethylether verwendet wird. Die sensible Wärme in den Einsatzströmen kann des Weiteren in dem Verfahren verwendet werden, wobei eine beträchtlich größere Menge an Dimethylether Dampf-reformiert werden kann.

[0020] Das kohlenstoffmonoxidhaltige Gas kann zum Beispiel ein Synthesegas sein.

[0021] Dimethylether, Methanol und Wasser können in dem Verfahren in Dampfform eingesetzt werden. Wasser und Methanol können auch in flüssiger Form verwendet werden.

[0022] Die in dem Verfahren der Erfindung verwendeten Katalysatoren sind in der Lage, sowohl bei niedrigen Temperaturen (zum Beispiel bei 200 °C) als auch bei Temperaturen oberhalb 350 °C betrieben zu werden.

[0023] Unter Verwendung dieser Katalysatoren in dem Verfahren kann die Wasserstoffherstellung aus dieser Einheit um bis zu 100 % erhöht werden. Alternativ kann das Verfahren verwendet werden, um die Last auf dem Reformierbereich zu verringern. Eine Kapazitätserhöhung der Ammoniakanlagen wird auch bereitgestellt, indem das Verfahren der Erfindung in solch eine Anlage eingesetzt wird. Die gesamte endotherme Dimethyletherreaktion zu H₂-reichen Gas:



gewinnt die notwendige Reaktionswärme aus der Eigenwärme in dem Gas, wie auch aus der Reaktionswärme von der WGS Reaktion. Die Katalysatoren, die bei dem Verfahren der Erfindung eingesetzt werden, tolerieren die maximale Einlasstemperatur und sind auch bei viel geringerer Temperatur aktiv, die in erster Linie wünschgemäß bestimmt wird, um die Dimethyletherauslasskonzentration so niedrig wie möglich zu halten (typischerweise in dem Temperaturbereich von 240–320 °C).

[0024] Die Erfindung ist auf eine Wasserstoffanlage mit jedem Maßstab anwendbar. Zusätzlich bestätigt die Erfindung, dass sie teilweise zu dem Zweck des Peak Shavings von kombinierten Zykluskraftanlagen auf Vergasungsbasis oder in Kraftstoffverarbeiten geeignet ist, z.B. durch Einspritzen von DME und wahlweise einer (flüssigen) Methanolwassermischung in den Shiftreaktor.

[0025] Das kohlenstoffmonoxidhaltige Gas zum Beispiel ein Synthesegas von einem Reformierverfahren sein. Beispiele der Reformierverfahren sind Dampfreformierverfahren und autotherme Reformierverfahren.

[0026] Die Zeichnung stellt eine spezifische Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung dar. Das Synthesegas **1** wird in einen Shiftbereich **2** eingespritzt. Ein Strom aus Dimethylether oder ein Dimethylether/Methanolmischung **3** und Wasser **4** werden auch in den Shiftbereich **2** eingeführt, in welchem die Shift-Stufe auftritt. Wasser **4** kann als Dampf oder als Flüssigkeit zugegeben werden. Die Shiftreaktion enthält einen Katalysator mit einer Aktivität für die Hydratisierung von Ether zu Methanol, und einen Katalysator für beide die Shiftumwandlungsreaktion von Kohlenstoffmonoxid und die Dampfreformierungsreaktion von Methanol. Die für die endotherme Methanolhydrolyse und die Dampfreformierungsreaktionen von Methanol notwendige Wärme wird von der Wärme bereitgestellt, welche in der Shiftumwandlungsreaktion erhalten wird. Das Erzeugnis ist ein Wasserstoff reicher Strom **5**.

[0027] Der für die Shift- und Methanolzersetzungsverfahren geeignete Katalysator enthält Kupfer, Zink, Aluminium und/oder Chrom und der Etherhydratisierungskatalysator ist eine feste Säure. Der Dimethylether-Hydratisierungskatalysator umfasst zeolithisches Material, Aluminiumsilikat, Siliziumdioxidaluminiumoxid und Aluminiumoxid und deren Mischungen. Vorzugsweise umfasst der Hydratisierungskatalysator saure Zeolite, besonders bevorzugt ZSM-5 in der H-Form. Ein geeigneter kristalliner Aluminosilikatzeolit ZSM-5, welcher für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist vollständig in dem U.S. Patent Nr. 3,702,886 beschrieben, welche hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0028] Der DME Hydratisierungskatalysator kann physikalisch mit dem Methanolzersetzungskatalysator vermischt werden, welcher zum Beispiel auf vorzugsweise Cu-Zn-Aluminiumoxid, wie MDK-20 von Haldor Topsøe A/S, in einem Gewichtsverhältnis von zwischen 1:5 und 5:1 vermischt werden. Die Katalysatoren können daher in dem DME Reaktor als eine physikalische Mischung oder als ein beschichtetes Bett eingefügt werden, mit abwechselnd DME Hydratisierungs- und Methanolzersetzungskatalysatorteilchen. Es ist bevorzugt, ein Festbett der Katalysatorzusammensetzungen einzusetzen, umfassend kombinierte Methanolbildung, Wassergasshift und Methanoldehydratisierungsaktivität. Solche Katalysatoren können z.B. durch Coausfällung des katalytisch aktiven Materials gemäß bekannter Katalyseherstellungsverfahren hergestellt werden, welche in der Literatur beschrieben sind.

[0029] Vor dem Kontakt mit dem Einsatzgas, werden die Katalysatoren in ihre aktive Form gebracht, welche für den Hydratisierungskatalysator die Wasserstoffform ist, erhalten durch Ionenaustausch des Katalysators mit einer Protonendonatlösung. Der Methanolzersetzungskatalysator wird herkömmlicher Weise durch das in Kontaktbringen des Katalysators mit einem Reduktionsgas aktiviert.

[0030] Die Verwendung dieses Katalysators führt zu einer Zunahme der Kapazität und der Katalysator ist sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch bei Temperaturen oberhalb von 350 °C aktiv.

[0031] Geeignete Formen des Katalysators sind Extrudate, Pellets, Granulate und dergleichen, welche herkömmlicher Weise in einem Festbett fester Katalysatorteilchen verwendet werden.

[0032] Der Shiftbereich kann eine einzelne Shift-Stufe oder eine Kombination von Shift-Stufe umfassen. Eine Ausführungsform der Erfindung stellt ein Verfahren bereit, wobei wenigstens eine Shift-Stufe bei einer mittleren Temperatur oder eine Shift-Stufe bei einer hohen Temperatur ist. Eine andere Ausführungsform der Erfindung umfasst ein Verfahren, wobei die Shift-Stufe bei einer mittleren oder hohen Temperatur von einer Shift-Stufe bei einer niedrigen Temperatur gefolgt wird. Andere Kombinationen von Shift-Stufe sind auch möglich und werden von dem Verfahren der Erfindung umfasst.

[0033] Der Synthesegasstrom kann von verschiedenen Quellen erhalten werden, z.B. einem dampfreformierten Gas, einem sekundären Reformer, einem autothermen Reformer, oder einem vorgeschalteten Vorreformer.

[0034] Eine besondere Ausführungsform der Erfindung umfasst ein Verfahren, wobei ein Kohlenwasserstoffstrom und Dampf zunächst vorreformiert werden, um Methan zu erhalten und anschließend wird der Dampf reformiert, um ein Gas enthaltend Kohlenstoffmonoxid zu erhalten, bevor es in der Shift-Stufe in dem Verfahren der Erfindung eintritt. Nach der Shiftreaktion wird der erzeugte Wasserstoff abgetrennt und nicht umgewandeltes Dimethylether wird zu dem Vorreformer oder der Shift-Stufe zurückgeführt.

[0035] Die Vorteile des Verfahrens der Erfindung werden in den folgenden Beispielen beschrieben.

BEISPIELE

[0036] Die folgenden Katalysatoren wurden in den Beispielen verwendet:

Katalysator A:	MK121 – Methanolsynthesekatalysatoren von Haldor Topsøe A/S umfassend Oxide von Kupfer, Zink und Aluminium.
Katalysator B:	ZSM-5, ein kristalliner Aluminosilikatzeolit beschrieben in U.S. Patent Nr. 3,702,886.

[0037] Beispiele 1–3 dienen zur Beschreibung des Umfangs der Erfindung unter Verwendung einer Mischung der oben genannten Katalysatoren. In diesen Beispielen wird gezeigt, wie die Wasserstofferzeugung wesentlich verbessert werden kann und mit hoher Effizienz.

Beispiel 1

[0038] 15 g Katalysator A wird mit 15 g des Katalysators B vermischt. Der Katalysator wird in verdünnten Wasserstoff (1-5 Vol.-%) bei 185 °C und einem Druck von 0,1 MPa reduziert. Nach der Reduktion des Katalysators wird ein Synthesegas umfassend 43,1 % Wasserstoff, 14,3 % Kohlenstoffmonoxid, 11,1 % Kohlenstoffdioxid und 31,5 % Stickstoff verwendet. Der Druck erhöht sich auf 2,5 MPa und die Temperatur wird auf 237 °C erhöht. Eine Mischung aus DME und Wasser in den Molarverhältnissen von bis 3 wird zusammen mit dem Synthesegas zugegeben. Der Trockengasfluss beträgt 50 NI je Stunde wohingegen der Fluss von DME und Wasser 6,8 NI/Stunde beträgt. Zusätzlich zu dem trockenen Synthesegas und der DME/Wassermischung werden 20,0 g je Stunde Wasser verdampft und zusammen mit anderen Bestandteilen zugegeben. Das Abgas wird nach der Kondensierung des restlichen Dampfes und des gebildeten Methanols analysiert. Bei diesen Bedingungen beträgt die CO Ausgangskonzentration 0,58 % und die CO₂ Ausgangskonzentration 22,2 %.

[0039] Bei diesen Bedingungen wird die Ausgangstemperatur mit 244 °C gemessen, unmittelbar nachdem das Katalysatorbett und der Flüssigflussausgang in dem Reaktor 15,1 g je Stunde mit Methanolkonzentration von 1,27 % wt/wt beträgt und nur Spuren an DME. Das Trockenausgangsgas enthält 0,035 Mol-% DME. Dies entspricht einer DME Umwandlung C (DME) von:

$$C(M) = (DME \text{ Fluss}_{\text{einlass}} - DME \text{ Fluss}_{\text{auslass}}) / DME \text{ Flusseinlass} \times 100 \% = 98,52 \%$$

[0040] Die Kohlenstoffmonoxidumwandlung wird als C(CO) berechnet:

$$C(\text{CO}) = (\text{CO Fluss}_{\text{einlass}} - \text{CO Fluss}_{\text{auslass}}) / \text{CO Flusseinlass} \times 100 \% = 94,35 \%$$

[0041] Die Produktivität von Wasserstoff wird als Prod (H₂) berechnet:

$$\text{Prod}(\text{H}_2) = (\text{Wasserstoff Fluss}_{\text{ausgang}} - \text{Wasserstoff Fluss}_{\text{einlass}}) / \text{Masse des Katalysators} = 547 \text{ NI H}_2/\text{kg/Std.}$$

[0042] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 2 und 3

[0043] Beispiel 1 wurde in den Beispielen 2 und 3 wiederholt, mit der Ausnahme dass die Einlasstemperatur auf 278 °C und 318 °C erhöht wurde.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3
Einlasstemperatur (°C)	237	278	318
Auslasstemperatur (°C)	244	278	313
Trockener Einlassfluss (NI/h)	50	50	50
Einlass DME/Wasser (1:3 (NI/h)	6,8	6,8	6,8
Einlasssdampffluss (g/h)	20,0	20,0	20,0
Trockener Ausgangsfluss (NI/h)	69,6	70,0	69,7
Auslassflüssigkeitsfluss (g/h)	15,2	15,1	15,4
[MeOH] _{Ausgang} (Gew.-%/Gew.-%)	1,27	0,36	0,10
[CO] _{Ausgang} (Mol-%)	0,58	0,86	1,39
C (DME (%))	98,52	99,90	99,99
C (CO) (%)	94,35	91,57	86,4
Prod(H ₂) (NI/kg/h)	547	555	545

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserstoffreichen Stroms umfassend das in Kontaktbringen eines Verfahrensgases, welches Kohlenstoffmonoxid und Wasser enthält, wobei das Verfahrensgas des Weiteren Dimethylether oder eine Dimethylether/Methanolmischung einschließt, während wenigstens einer Shift-Stufe in Anwesenheit eines Etherhydratisierungskatalysators, welcher aus der Gruppe fester Säuren ausgewählt ist, und eines Methanolzersetzungskatalysators umfassend Kupfer, Zink und Aluminium und/oder Chrom.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Dimethylether-Hydratisierungskatalysator zeolitisches Material, Alumosilikat, Siliziumdioxid-Aluminiumoxid und Aluminiumoxid und deren Mischungen umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Dimethylether-Hydratisierungskatalysator ZSM-5 in seiner Wasserstoffform und/oder Verbindungen basierend auf Siliziumdioxid-Aluminiumoxid umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der wenigstens eine Shift-Stufe eine Shift-Stufe bei mittlerer Temperatur oder bei hoher Temperatur ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Shift-Stufe bei mittlerer Temperatur oder bei hoher Temperatur von einer Shift-Stufe bei niedriger Temperatur gefolgt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das kohlenstoffmonoxidhaltige Gas durch das Reformierung eines

Kohlenwasserstoffeinsatzgases erhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial vor der Reformierungstufe vorreformiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei unreakiertes Dimethylether von dem Effluenten der Shift-Stufe getrennt wird und zu der Vorreformierstufe oder der Shift-Stufe zurückgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Shift-Einlasstemperatur wenigstens 200 °C beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

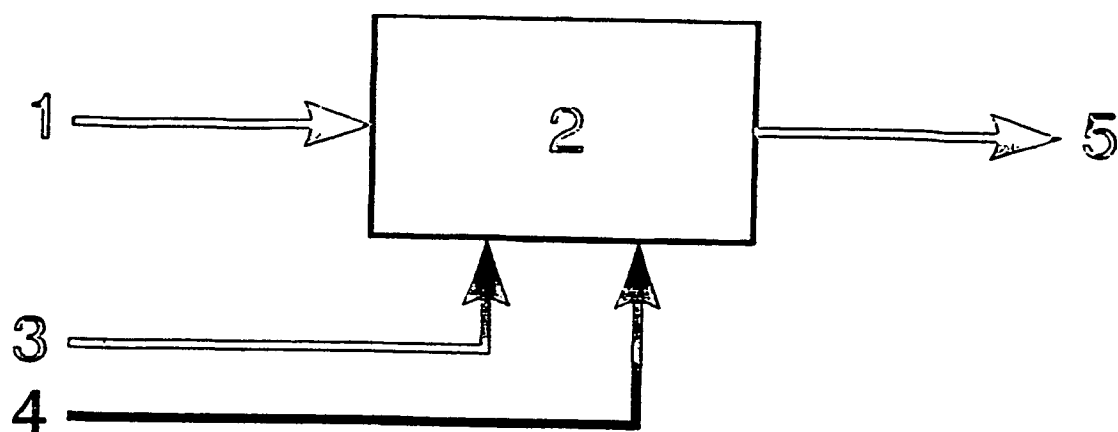


Figure 1