

(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
5. Juni 2014 (05.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/082702 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/34 (2006.01) **C01B 3/56** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003257
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2013 (29.10.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 023 334.5
29. November 2012 (29.11.2012) DE
- (71) Anmelder: **LINDE AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Klosterhofstr. 1, D-80331 München (DE).
- (72) Erfinder: **LANG, Martin**; Rechpacherstr. 18, D-80689 München (DE). **SCHWARZHUBER, Josef**; Gartenstrasse 3, D-85283 Wolnzach (DE). **HIRSCH, Alexander**; Seestrasse 24a, D-86938 Schondorf (DE).
- (74) Anwalt: **LINDE AG**; Legal Services Intellectual Property, Dr.-Carl-von-Linde-Str. 6-14, D-82049 Pullach (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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)

(54) Title: METHOD FOR OPERATING A STEAM REFORMING SYSTEM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER DAMPFREFORMIERUNGSANLAGE

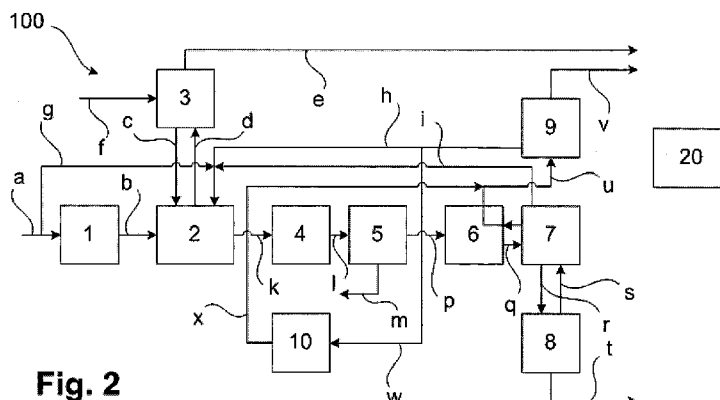


Fig. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for operating a steam reforming system (100) in which a hydrocarbon-rich feed is reacted with steam into a syngas using at least one steam reforming reactor (2), a hydrogen-rich fraction is obtained from the syngas by separating carbon dioxide and carbon monoxide using at least one preparation unit (4 - 7), and a residual gas is separated from the hydrogen-rich fraction using at least one pressure-change adsorption system (9). In the process, at least one recycle compressor (10) is used, by means of which carbon dioxide separated from the syngas is at least partly mixed with the hydrocarbon-rich feed in a first operating mode. According to the invention, the residual gas separated in the pressure-change adsorption system (9) is at least partly mixed with the hydrogen-rich fraction upstream of the pressure-change adsorption system (9) in a second operating mode using the same recycle compressor (10). The invention likewise relates to a system (10) which is designed to carry out a corresponding method.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/082702 A1



Es wird ein Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage (100), in der mit wenigstens einem Dampfreformierreaktor (2) ein kohlenwasserstoffreicher Einsatz mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umgesetzt wird, mit wenigstens einer Aufbereitungseinheit (4 -7), aus dem Synthesegas durch Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eine wasserstoffreiche Fraktion gewonnen wird, und mit wenigstens einer Druckwechseladsorptionsanlage (9) aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Restgas abgetrennt wird, vorgeschlagen. Hierbei wird wenigstens ein Recycleverdichter (10) verwendet, mit dem in einer ersten Betriebsart aus dem Synthesegas abgetrenntes Kohlendioxid zumindest teilweise dem kohlenwasserstoffreichen Einsatz beigemischt wird. Erfindungsgemäß wird in einer zweiten Betriebsart mit demselben Recycleverdichter (10) das in der Druckwechseladsorptionsanlage (9) abgetrennte Restgas zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage (9) beigemischt. Eine Anlage (10), die zur Durchführung eines entsprechenden Verfahrens eingerichtet ist, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung

Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage

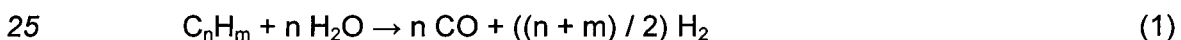
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage und eine Dampfreformierungsanlage, die für einen entsprechenden Betrieb eingerichtet ist.

5

Stand der Technik

Die Dampfreformierung ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas aus leichten Kohlenwasserstoffen. Bei der Dampfreformierung wird ein Kohlenwasserstoffeinsatz wie Erdgas, Flüssiggas oder Naphtha mit Wasserdampf in einem katalytischen Rohrreaktor, der nachfolgend kurz als "Dampfreformierreaktor" bezeichnet wird, endotherm zu Synthesegas umgesetzt. Prozesswärme und Rauchgaswärme werden dabei zur Dampferzeugung genutzt. Einzelheiten sind beispielsweise Kapitel 2 des Artikels "Gas Production" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (doi:10.1002/14356007.a12_169.pub2, elektronische Ausgabe 2007) zu entnehmen.

Dem aufgereinigten, insbesondere entschwefelten Kohlenwasserstoffeinsatz wird zunächst überhitzter Prozessdampf entsprechend dem für die Reformierreaktionen erforderlichen Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis zugemischt. Das erhaltene Kohlenwasserstoff/Dampf-Gemisch wird aufgeheizt und auf die mit Katalysator gefüllten und von außen befeuerten Rohre des Dampfreformierreaktors verteilt. Beim Durchströmen der Rohre reagiert es entsprechend den folgenden Reaktionen:



Um den Methangehalt im Synthesegas zu minimieren, die Wasserstoffausbeute zu maximieren und die Bildung von elementarem Kohlenstoff und dessen Ablagerung auf dem Katalysator zu vermeiden, wird der Dampfreformierreaktor im praktischen Betrieb mit einem höheren Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis als theoretisch erforderlich betrieben.

30

Der eigentlichen Dampfreformierung folgen in der Regel mehrere Aufbereitungsschritte, die zur Gewinnung mehr oder weniger reiner Endprodukte aus dem Synthesegas dienen. Das Synthesegas wird dabei zunächst abgekühlt. Es folgt ein erster Schritt zur Entfernung von Kohlendioxid in einer Kohlendioxidabtrenneinheit.

- 5 In dieser wird ein Teil des Kohlendioxids, beispielsweise mit Methanol und/oder Diethanolamin, ausgewaschen. Weiteres Kohlendioxid kann beispielsweise durch anschließende Temperaturwechseladsorption entfernt werden.

- 10 Es folgt in der Regel eine kryogene Trennung des Synthesegases in eine wasserstoffreiche und eine kohlenmonoxidreiche Fraktion. Letztere kann verdichtet und an der Anlagengrenze abgegeben werden.

- 15 Die wasserstoffreiche Fraktion enthält nach der kryogenen Trennung noch Verunreinigungen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und leichte Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Propan, Ethylen und Propylen. Diese können in einer Druckwechseladsorptionsanlage unter Erhalt von sogenanntem Rest- bzw. Tailgas abgetrennt werden, so dass aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Wasserstoffprodukt, vorzugsweise reiner Wasserstoff, erhalten werden kann.

- 20 Da die Wärmebilanz für die oben angegebenen Hauptreaktionen (1) – (3) endotherm ist, muss die benötigte Wärme durch externe Feuerung zugeführt werden. Als Brenngas kann unter anderem das Restgas aus der Druckwechseladsorptionsanlage sowie Heizgas von der Anlagengrenze verwendet werden.

- 25 Der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Zusammensetzung des Synthesegases ist beispielsweise in der WO 2005/040704 A2 tabellarisch zusammengefasst. Entsprechende Verfahren sind auch in der WO 03/086965 A1, der EP 1 544 166 A2 und der EP 0 790 212 A1 offenbart.

- 30 Abhängig vom gewünschten Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis im Synthesegas kann beispielsweise eine Kohlendioxidfraktion aus der Kohlendioxidabtrenneinheit über einen sogenannten Recycleverdichter zurückgeführt und dem Kohlenwasserstoffeinsatz zugemischt werden. Bei einer Anlage mit Erdgaseinsatz kann bei vollständiger Rückführung der abgetrennten
35 Kohlendioxidfraktion und in Abhängigkeit von weiteren Randbedingungen ein

Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis von ca. 2,5 eingestellt werden. Wird noch weniger Wasserstoff benötigt, kann zusätzlich Kohlendioxid von der Anlagengrenze importiert werden, um das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis weiter zu senken.

5

Ist ein höheres Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis gewünscht, kann die Rückführung der Kohlendioxidfraktion bis auf Null reduziert werden. Dadurch kann das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis bis auf ca. 4,1 gesteigert werden. Soll noch mehr Wasserstoff produziert werden, kann die Anlage mit

10

veränderten Parametern (z.B. höherem Dampfanteil) betrieben werden, was sich jedoch direkt auf die Anlagengröße und damit auf die Investitionskosten auswirkt. Alternativ dazu kann eine Seitenstromshift bzw. ein eigener Shiftstrang installiert werden, was jedoch ebenfalls zu einer Erhöhung der Investitionssumme führt.

15

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es daher, eine Möglichkeit zu schaffen, mit einer Dampfreformierungsanlage ohne beträchtlichen Zusatzaufwand ein entsprechend wasserstoffreiches Synthesegas herzustellen.

Offenbarung der Erfindung

20

Die Erfindung schlägt vor diesem Hintergrund ein Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage und eine Dampfreformierungsanlage, die für einen entsprechenden Betrieb eingerichtet ist, mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vor. Bevorzugte Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der

25

Unteransprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

30

Die Erfindung geht von einem Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage aus, in der mit wenigstens einem Dampfreformierreaktor ein kohlenwasserstoffreicher Einsatz mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umgesetzt wird, mit wenigstens einer Aufbereitungseinheit aus dem Synthesegas durch Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eine wasserstoffreiche Fraktion gewonnen wird, und mit wenigstens einer Druckwechseladsorptionsanlage aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Restgas

35

abgetrennt wird.

In derartigen Verfahren kann, wie eingangs erläutert, ein Verdichter, hier als Recycleverdichter bezeichnet, verwendet werden, mit dem in einer ersten Betriebsart aus dem Synthesegas abgetrenntes Kohlendioxid zumindest teilweise dem

5 kohlenwasserstoffreichen Einsatz beigemischt wird. Das aus dem Synthesegas abgetrennte Kohlendioxid kann einer Kohlendioxidabtrenneinrichtung entnommen werden, insbesondere einem sogenannten Kohlendioxidwäscher. Ein derartiges Verfahren ist aus der WO 2005/040704 A2 bekannt.

10 Erfindungsgemäß ist nun vorgesehen, dass in einer zweiten Betriebsart mit dem Recycleverdichter das in der Druckwechseladsorptionsanlage abgetrennte Restgas zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage beigemischt wird.

15 In der vorliegenden Anmeldung werden Stoffe und Stoffgemische in einer Anlage bzw. einem Verfahren, beispielsweise ein Kohlenwasserstoffeinsatz und ein hieraus gewonnenes Synthesegas, als "Ströme" und "Fraktionen" bezeichnet. Ein Strom wird üblicherweise als Fluid in einer hierfür eingerichteten Leitung geführt. Eine Fraktion bezeichnet einen aus einem Ausgangsgemisch abgetrennten Anteil eines

20 Ausgangsgemischs. Eine Fraktion kann einen Strom bilden, wenn sie entsprechend geführt wird. Ein Strom kann umgekehrt beispielsweise zur Bereitstellung eines Ausgangsgemischs dienen, aus welchem eine Fraktion abgetrennt werden kann.

Ein Strom oder eine Fraktion kann "reich" oder "arm" an einer oder an mehreren

25 enthaltenen Komponenten, z.B. Wasserstoff, sein, wobei "reich" für einen Anteil von mehr als 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99%, 99,5% oder 99,9% und "arm" für einen Anteil von weniger als 25%, 20%, 15%, 10%, 5%, 1%, 0,5% oder 0,1%, jeweils bezogen auf eine Gewichts- oder Volumenbasis, stehen kann.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht durch einfache und kostengünstige Maßnahmen eine Erhöhung des Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnisses des in der Dampfreformierungsanlage hergestellten Synthesegases. Auf den Einsatz einer sogenannten Shift, also die Verwendung einer zusätzlichen Anlage, mittels derer eine Kohlenmonoxid- bzw. Wassergas-Shiftreaktion zumindest eines Teils

35 des im Synthesegas enthaltenen Kohlenmonoxids durchgeführt werden kann, kann

verzichtet werden. Auch eine herkömmlicherweise erforderliche starke Erhöhung des Dampfanteils im Dampfreformierreaktor, der zusätzliche Energie erfordert, ist nicht erforderlich. Dies ermöglicht die Erhöhung der maximalen Wasserstoffausbeute einer entsprechenden Anlage ohne signifikante Erhöhung der Investitionskosten.

5

Erfindungsgemäß wird, mit anderen Worten, der Recycleverdichter, der üblicherweise für eine Verringerung des Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnisses eingesetzt wird, jedoch im umgekehrten Fall nicht im Betrieb ist, dazu verwendet, einen Teil des Restgases aus der Druckwechseladsorptionsanlage vor diese zurückzuführen und damit die Wasserstoffausbeute der Anlage zu erhöhen. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht darauf, dass die typischerweise eingesetzten

10

Druckwechseladsorptionsanlagen nur eine Wasserstoffausbeute von ca. 90% erzielen. Die restlichen 10% Wasserstoff landen im Restgas. Durch die Rückführung eines Teils des Restgases und Einspeisung stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage wird der darin enthaltende Wasserstoff beispielsweise einer dort angeordneten kryogenen Trenneinheit zugeführt, so dass die Wasserstoffausbeute entsprechend steigt. Das Restgas enthält gegenüber einer Druckwechselanlage ohne Rückführung weniger Wasserstoff. Damit wird entsprechend weniger Wasserstoff der Feuerung des Reformers zugeführt.

15

20

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen kann das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis signifikant erhöht werden, ohne dass der Rest der Anlage größer ausgelegt werden müsste. Bei Verwendung von Erdgas als kohlenwasserstoffreichem Einsatz kann dieser Wert bis auf ca. 4,8 gesteigert werden. Dies entspricht einer Ausbeuteerhöhung durch die Rückführung um ca. 5 – 10%. Dies bedeutet, dass der Anlage insgesamt entweder eine größere Menge eines Wasserstoffprodukts entnommen oder die Anlagenlast entsprechend reduziert werden kann: Bei einer gleichbleibenden Menge der in die Druckwechseladsorptionsanlage eingespeisten wasserstoffreichen Fraktion (und damit einer gleichbleibenden Menge des Kohlenmonoxidprodukts) erhöht sich entsprechend die Menge des entnehmbaren Wasserstoffprodukts. Ist dies nicht gewünscht, kann aufgrund der Erhöhung des Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnisses unter entsprechender Reduzierung des Kohlenmonoxidprodukts der Durchsatz reduziert werden.

25

30

Ein erfindungsgemäßes Verfahren umfasst vorteilhafterweise, die Dampfreformierungsanlage in Abhängigkeit von einem gewünschten Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis in der ersten oder in der zweiten Betriebsart – Einspeisung des abgetrennten Kohlendioxids stromauf des Dampfreformierreaktors einerseits oder des abgetrennten Restgases stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage andererseits – zu betreiben. Ein entsprechendes Verfahren kann daher sehr einfach an die jeweils vorliegenden Produktanforderungen angepasst werden.

Vorteilhafterweise wird immer dann die zweite Betriebsart – Einspeisung des abgetrennten Restgases stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage – gewählt, wenn das gewünschte Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis wenigstens 4,0 beträgt. Solche und höhere Werte können in herkömmlichen Anlagen nur mit beträchtlichem Zusatzaufwand erreicht werden.

Die in die Druckwechseladsorptionsanlage eingespeiste wasserstoffreiche Fraktion weist typischerweise einen Wasserstoffgehalt von wenigstens 85 Mol-%, insbesondere wenigstens 95 Mol-% auf. Aus dieser wird in der Druckwechseladsorptionsanlage ein Tail- bzw. Restgas abgetrennt, das typischerweise zumindest 2 bis 50 Mol-% Kohlenmonoxid, 0 bis 5 Mol-% Kohlendioxid, 30 bis 90 Mol-% Wasserstoff und 0 bis 20 Mol-% leichte Kohlenwasserstoffe aufweist. Die Werte hängen stark von der jeweiligen Konfiguration einer verwendeten Kohlenmonoxidabtrenneinheit ab.

Insbesondere wird in einem entsprechenden Verfahren als kohlenwasserstoffreicher Einsatz Erdgas verwendet, weil sich hierdurch das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis besonders effektiv steigern lässt. Erdgase bestehen bekanntermaßen hauptsächlich aus Methan. Dieses ermöglicht aufgrund seines günstigen Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnisses von 4 zu 1 eine besonders hohe Ausbeute an Wasserstoff. Auch andere Einsätze mit entsprechenden Gehalten leichter, gasförmiger Kohlenwasserstoffe können Verwendung finden.

Die erfindungsgemäße Dampfreformierungsanlage ist zur Durchführung eines entsprechenden Verfahrens eingerichtet. Sie weist wenigstens einen Dampfreformierreaktor, der dafür eingerichtet ist, einen kohlenwasserstoffreichen Einsatz mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umzusetzen, wenigstens eine

Aufbereitungseinheit, die dafür eingerichtet ist, aus dem Synthesegas durch Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eine wasserstoffreiche Fraktion zu gewinnen, und wenigstens eine Druckwechseladsorptionsanlage, die dafür eingerichtet ist, aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Restgas abzutrennen, auf. Sie umfasst ferner

5 wenigstens ein Recycleverdichter, der dafür eingerichtet ist, in einer ersten Betriebsart aus dem Synthesegas abgetrenntes Kohlendioxid zumindest teilweise dem kohlenwasserstoffreichen Einsatz und in einer zweiten Betriebsart das in der Druckwechseladsorptionsanlage abgetrennte Restgas zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage

10 beizumischen. Die Anlage profitiert von den zuvor erläuterten Vorteilen, so dass auf diese ausdrücklich verwiesen werden kann.

Vorteilhafterweise umfasst eine solche Dampfpreformierungsanlage ferner zumindest eine Steuereinheit, die dafür eingerichtet ist, die Dampfpreformierungsanlage von der

15 ersten Betriebsart in die zweite Betriebsart umzustellen. Dies erfolgt vorteilhafterweise vollautomatisch durch eine entsprechende Benutzervorgabe, so dass die Anlage besonders einfach zu bedienen ist.

Die Dampfpreformierungsanlage umfasst als wenigstens eine Aufbereitungseinheit

20 vorteilhafterweise wenigstens eine Kohlendioxidabtrenneinheit, wenigstens eine Temperaturwechseladsorptionsanlage und/oder wenigstens eine kryogene Trenneinheit.

Die Erfindung und weitere Aspekte der Erfindung werden nachfolgend unter

25 Bezugnahme auf die beigefügten Figuren weiter erläutert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt schematisch eine Dampfpreformierungsanlage gemäß einer bevorzugten

30 Ausführungsform der Erfindung in einer ersten Betriebsart.

Figur 2 zeigt schematisch eine Dampfpreformierungsanlage gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einer zweiten Betriebsart.

In den Figuren tragen einander entsprechende Elemente identische Bezugszeichen. Auf eine wiederholte Erläuterung wird dabei verzichtet.

Ausführungsformen der Erfindung

5

Figur 1 zeigt schematisch eine Dampfreformierungsanlage gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einer ersten Betriebsart. Die Dampfreformierungsanlage ist insgesamt mit 100 bezeichnet.

10 Der Anlage 100 kann über eine Leitung a ein kohlenwasserstoffreicher Einsatz zugeführt werden. Zur Aufreinigung, insbesondere Entschwefelung, des kohlenwasserstoffreichen Einsatzes ist eine Aufreinigungseinrichtung 1 vorgesehen.

Ein Dampfreformierreaktor 2 ist dafür eingerichtet, den aufgereinigten und über eine
15 Leitung b eingespeisten kohlenwasserstoffreichen Einsatz mit Wasserdampf, der aus einem Dampfsystem 3 über eine Leitung c zugeführt wird, zu einem Synthesegas umzusetzen. In dem Dampfreformierreaktor 2 und der nachfolgenden Kühleinrichtung 4 (siehe unten) anfallendes Kondensat kann über eine Leitung d in das Dampfsystem 3 zurückgeführt werden. Das Dampfsystem 3 kann auch zur Bereitstellung von
20 Exportdampf über eine Leitung e eingerichtet sein. Es kann über eine Leitung f mit vorzugsweise demineralisiertem Wasser gespeist werden.

Der Dampfreformierreaktor 2 kann mit einem Teil des kohlenwasserstoffreichen Einsatzes, der stromauf der Aufreinigungseinrichtung 1 über eine Leitung g abgezweigt
25 werden kann, befeuert werden. Als Brennstoff können ferner über die Leitungen h und i unten erläuterte weitere brennbare Gase bereitgestellt werden.

In dem Dampfreformierreaktor 2 erhaltenes Synthesegas kann über eine Leitung k in die Kühleinrichtung 4 eingespeist werden. Anschließend kann es über eine Leitung l
30 einer Kohlendioxidabtrenneinrichtung 5 zugeführt werden. In dieser kann ein erster Teil des in dem Synthesegas enthaltenen Kohlendioxids, beispielsweise mit Methanol und/oder Diethanolamin, ausgewaschen werden. Das entsprechend ausgewaschene Kohlendioxid kann über eine Leitung m an die Atmosphäre abgeblasen oder für eine Weiterverarbeitung abgegeben werden.

35

Insbesondere kann das ausgewaschene Kohlendioxid jedoch zumindest zum Teil über eine Leitung n einem Recycleverdichter 10 zugeführt werden, wodurch der im Rahmen dieser Erfindung als "erste Betriebsart" bezeichnete Betrieb der Anlage realisiert werden kann. Das in dem Recycleverdichter 10 verdichtete Kohlendioxid wird hierbei
5 über eine Leitung o zumindest teilweise dem kohlenwasserstoffreichen Einsatz in der Leitung b beigemischt. Hierdurch kann das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Mengenverhältnis im Synthesegas und entsprechend auch das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis verringert werden.

- 10 Das von einem Teil des Kohlendioxids befreite Synthesegas kann über eine Leitung p in eine Temperaturwechseladsorptionsanlage 6 eingespeist werden, die zur Abtrennung des restlichen Kohlendioxids aus dem Synthesegas dient.

- Anschließend wird das weiter aufbereitete Synthesegas über eine Leitung q einer
15 kryogenen Trenneinheit 7 zugeführt, in der es in eine wasserstoffreiche Fraktion und eine kohlenmonoxidreiche Fraktion getrennt werden kann. Der Betrieb entsprechender kryogener Trenneinheiten 7 ist allgemein bekannt.

- Die Kühleinrichtung 4, die Kohlendioxidabtrenneinrichtung 5, die
20 Temperaturwechseladsorptionsanlage 6 und die kryogene Trenneinheit 7 dienen damit insgesamt der Gewinnung einer wasserstoffreichen Fraktion aus den Synthesegas durch Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Sie werden im Rahmen dieser Anmeldung insgesamt als "Aufbereitungseinheiten" 4 – 7 bezeichnet.

- 25 Die kohlenmonoxidreiche Fraktion kann über eine Leitung r in einen Kohlenmonoxidverdichter 8 eingespeist werden. Sie wird zum Teil über eine Leitung s in die kryogene Trenneinheit 7 zurückgespeist und zu einem weiteren Teil über eine Leitung t an der Anlagengrenze als Produkt abgegeben.

- 30 Die wasserstoffreiche Fraktion kann über eine Leitung u in eine Druckwechseladsorptionsanlage 9 eingespeist und dort weiter aufgereinigt werden. Ein in der Druckwechseladsorptionsanlage 9 erhaltenes Wasserstoffprodukt kann über eine Leitung v an der Anlagengrenze abgegeben werden. In der Druckwechseladsorptionsanlage 9 erhaltenes sogenanntes Tail- oder Restgas kann
35 beispielsweise zur Befeuerung des Dampfreformierreaktors 2 über die Leitung h

verwendet werden. Bei dem Strom in Leitung i handelt es sich um eine Mischung leichter Kohlenwasserstoffe (sogenanntes Brenngas), die in der kryogenen Trenneinheit 7 abgetrennt wird.

- 5 Figur 2 zeigt schematisch die Dampfreformierungsanlage 100 gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einer zweiten Betriebsart.

- Die zweite Betriebsart, die in der Figur 2 dargestellt ist, unterscheidet sich von der ersten Betriebsart, welche in Figur 1 dargestellt ist, dadurch, dass mit dem Recycleverdichter 10 das in der Druckwechseladsorptionsanlage 9 abgetrennte Restgas
- 10 zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage 9 beigemischt wird. Hierzu werden die Leitungen w und x verwendet. Das aus dem Synthesegas abgetrennte Kohlendioxid wird weiterhin über die Leitung m abgezogen, jedoch nicht mehr dem Einsatz beigemischt. Die
- 15 Leitung h ist weiterhin vorhanden und wird zumindest zeitweise verwendet, da immer nur ein Teil des Restgases (z.B. 50%) vor die Druckwechseladsorptionsanlage 9 zurückgeführt wird, da es sonst zu einer Anreicherung von Verunreinigungen kommt. Der Rest wird weiterhin im Dampfreformierreaktor 2 verfeuert.
- 20 In beiden Figuren ist schematisch eine Steuereinheit 20 dargestellt, die dafür eingerichtet ist, die Dampfreformierungsanlage 100 von der ersten Betriebsart in die zweite Betriebsart umzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Dampfreformierungsanlage (100), in der mit wenigstens einem Dampfreformierreaktor (2) ein kohlenwasserstoffreicher Einsatz mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umgesetzt wird, mit wenigstens einer
5 Aufbereitungseinheit (4 – 7) aus dem Synthesegas durch Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eine wasserstoffreiche Fraktion gewonnen wird, und mit wenigstens einer Druckwechseladsorptionsanlage (9) aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Restgas abgetrennt wird, wobei wenigstens ein
10 Recycleverdichter (10) verwendet wird, mit dem in einer ersten Betriebsart aus dem Synthesegas abgetrenntes Kohlendioxid zumindest teilweise dem kohlenwasserstoffreichen Einsatz beigemischt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer zweiten Betriebsart mit demselben Recycleverdichter (10) das in der Druckwechseladsorptionsanlage (9) abgetrennte Restgas zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der Druckwechseladsorptionsanlage (9)
15 beigemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Dampfreformierungsanlage (100) in Abhängigkeit von einem gewünschten Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis in der ersten oder in der zweiten Betriebsart betrieben wird.
20
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Dampfreformierungsanlage (100) in der zweiten Betriebsart betrieben wird, wenn das gewünschte Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Produktmengenverhältnis wenigstens 4,0 beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die wasserstoffreiche Fraktion einen Wasserstoffgehalt von wenigstens 85 Mol-%, insbesondere wenigstens 95 Mol-% aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Restgas
30 zumindest 2 bis 50 Mol-% Kohlenmonoxid, 0 bis 5 Mol-% Kohlendioxid, 30 bis 90 Mol-% Wasserstoff und 0 bis 20 Mol-% leichter Kohlenwasserstoffe aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem als der kohlenwasserstoffreiche Einsatz Erdgas verwendet wird.

7. Dampfreformierungsanlage (100), die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet ist, mit wenigstens einen Dampf-
reformierreaktor (2), der dafür eingerichtet ist, einen kohlenwasserstoffreichen
5 Einsatz mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umzusetzen, wenigstens einer
Aufbereitungseinheit (4 – 7), die dafür eingerichtet ist, aus dem Synthesegas durch
Abtrennen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eine wasserstoffreiche Fraktion
zu gewinnen, und wenigstens einer Druckwechseladsorptionsanlage (9), die dafür
10 eingerichtet ist, aus der wasserstoffreichen Fraktion ein Restgas abzutrennen,
wobei wenigstens ein Recycleverdichter (10) vorgesehen ist, der dafür eingerichtet
ist, in einer ersten Betriebsart aus dem Synthesegas abgetrenntes Kohlendioxid
zumindest teilweise dem kohlenwasserstoffreichen Einsatz und in einer zweiten
Betriebsart das in der Druckwechseladsorptionsanlage (9) abgetrennte Restgas
15 zumindest teilweise der wasserstoffreichen Fraktion stromauf der
Druckwechseladsorptionsanlage (9) beizumischen.
8. Dampfreformierungsanlage (100) nach Anspruch 7, die ferner zumindest eine
Steuereinheit (20) aufweist, die dafür eingerichtet ist, die
20 Dampfreformierungsanlage (100) von der ersten Betriebsart in die zweite
Betriebsart umzustellen.
9. Dampfreformierungsanlage (100) nach Anspruch 7 oder 8, bei der die wenigstens
eine Aufbereitungseinheit (4 – 7) wenigstens eine Kohlendioxidabtrenneinheit (5),
wenigstens eine Temperaturwechseladsorptionsanlage (6) und/oder wenigstens
25 eine kryogene Trenneinheit (7) umfasst.

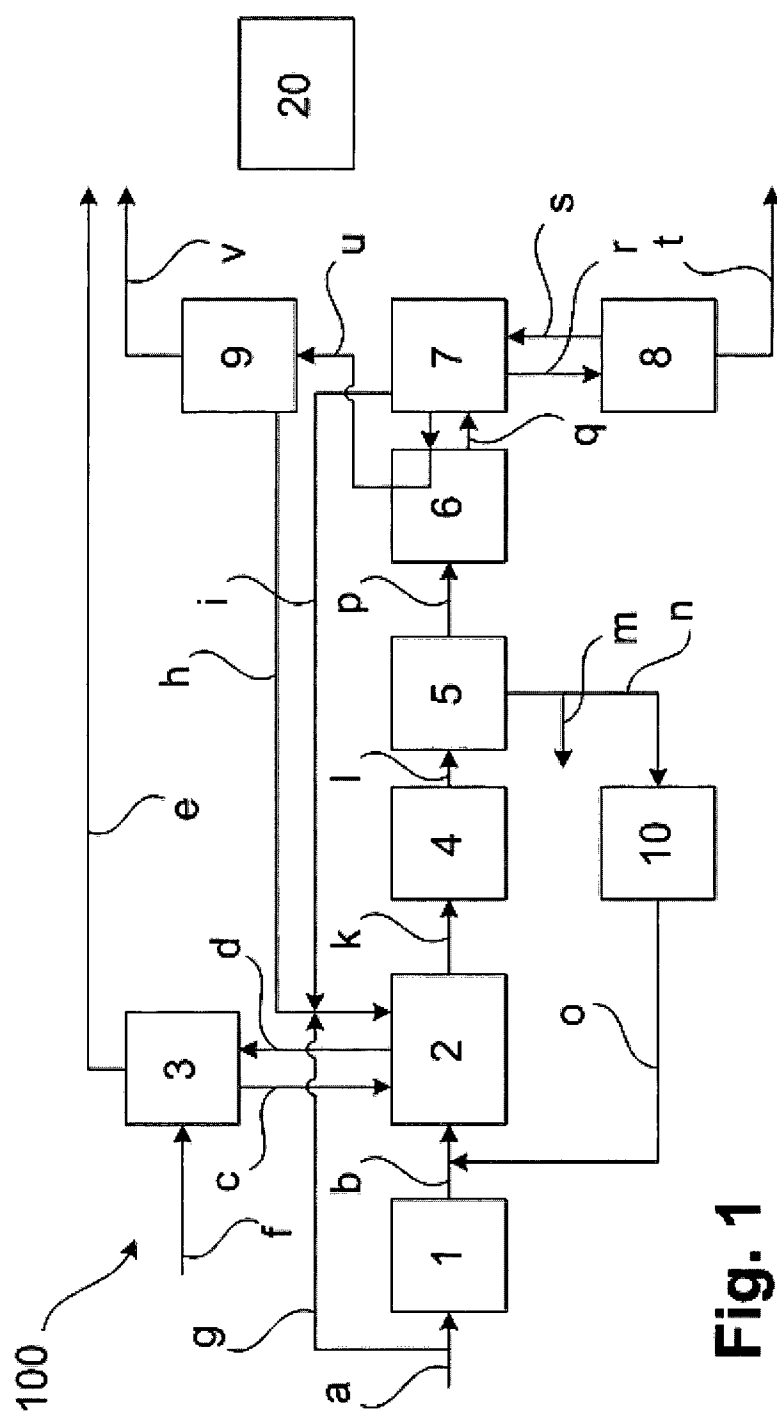


Fig. 1

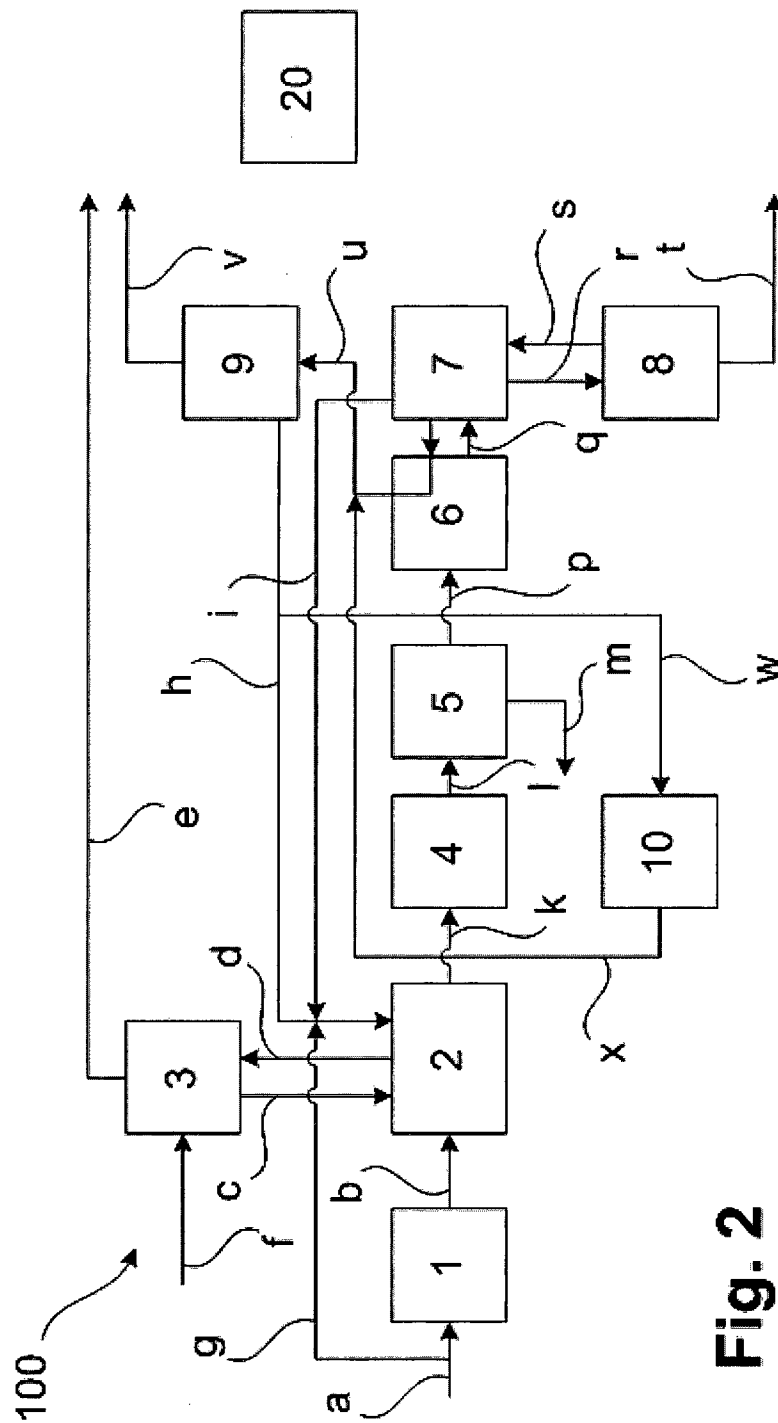


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/34 C01B3/56
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)
C01B

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, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 829 868 A1 (CHIYODA CORP [JP]) 18 October 2012 (2012-10-18) paragraph [0037] - paragraph [0039]; figure 1	1-9
A	----- US 2010/104499 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 29 April 2010 (2010-04-29) the whole document	1-9
A	----- US 4 553 981 A (FUDERER ANDRIJA [BE]) 19 November 1985 (1985-11-19) column 5, line 25 - line 42; figure	1-9
A	----- US 5 621 155 A (BENHAM CHARLES B [US] ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) figures 1,3,7-11	1-9
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2014

Date of mailing of the international search report

24/02/2014

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

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/003257

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/000545 A2 (AIR LIQUIDE [FR]; DARDE ARTHUR [FR]; MARTY PASCAL [FR]; HERNANDEZ ANTO) 4 January 2007 (2007-01-04) page 9, line 8 - page 10, line 7; figure 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2829868	A1	18-10-2012	AU 2012244041 A1 10-10-2013
			CA 2829868 A1 18-10-2012
			JP 2012218994 A 12-11-2012
			WO 2012140994 A1 18-10-2012

US 2010104499	A1	29-04-2010	NONE

US 4553981	A	19-11-1985	NONE

US 5621155	A	15-04-1997	US 5620670 A 15-04-1997
			US 5621155 A 15-04-1997
			US 5763716 A 09-06-1998

WO 2007000545	A2	04-01-2007	CN 101189183 A 28-05-2008
			EP 1890961 A2 27-02-2008
			JP 5038300 B2 03-10-2012
			JP 2008542188 A 27-11-2008
			KR 20080033233 A 16-04-2008
			US 2008308769 A1 18-12-2008
			WO 2007000545 A2 04-01-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B3/34 C01B3/56
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B

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, API Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 2 829 868 A1 (CHIYODA CORP [JP]) 18. Oktober 2012 (2012-10-18) Absatz [0037] - Absatz [0039]; Abbildung 1 -----	1-9
A	US 2010/104499 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 29. April 2010 (2010-04-29) das ganze Dokument -----	1-9
A	US 4 553 981 A (FUDERER ANDRIJA [BE]) 19. November 1985 (1985-11-19) Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 42; Abbildung -----	1-9
A	US 5 621 155 A (BENHAM CHARLES B [US] ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Abbildungen 1,3,7-11 ----- -/-	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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

13. Februar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2014

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

Van der Poel, Wim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/000545 A2 (AIR LIQUIDE [FR]; DARDE ARTHUR [FR]; MARTY PASCAL [FR]; HERNANDEZ ANTO) 4. Januar 2007 (2007-01-04) Seite 9, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 7; Abbildung 1 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA 2829868	A1	18-10-2012	AU 2012244041 A1 10-10-2013
			CA 2829868 A1 18-10-2012
			JP 2012218994 A 12-11-2012
			WO 2012140994 A1 18-10-2012
US 2010104499	A1	29-04-2010	KEINE
US 4553981	A	19-11-1985	KEINE
US 5621155	A	15-04-1997	US 5620670 A 15-04-1997
			US 5621155 A 15-04-1997
			US 5763716 A 09-06-1998
WO 2007000545	A2	04-01-2007	CN 101189183 A 28-05-2008
			EP 1890961 A2 27-02-2008
			JP 5038300 B2 03-10-2012
			JP 2008542188 A 27-11-2008
			KR 20080033233 A 16-04-2008
			US 2008308769 A1 18-12-2008
			WO 2007000545 A2 04-01-2007