

(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
20. Mai 2010 (20.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/054948 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10J 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/064471

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. November 2009 (02.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08168940.8 12. November 2008 (12.11.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WECK, Alexander**
[DE/DE]; Buttstädter Str. 9, 67251 Freinsheim (DE).
SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstr. 4,
67434 Neustadt (DE). **STEINER, Jochen** [DE/DE]; Mär-
kerwaldstraße 28, 67625 Bensheim (DE).

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörsch-
ler Wichmann LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstr.
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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2010/054948 A2

(54) **Title:** COAL GASIFICATION WITH INTEGRATED CATALYSIS

(54) **Bezeichnung:** KOHLVERGASUNG MIT INTEGRIERTER KATALYSE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing synthesis gas comprising the steps of: A) forming synthesis gas by gasifying organic substances, B) converting the synthesis gas from step A), and C) possibly purifying the converted synthesis gas from step B), wherein at least one volatile transition metal compound is added to the method in at least one of the steps A) and B).

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Synthesegas umfassend die Schritte A) Bildung von Synthesegas durch Vergasung organischer Stoffe, B) Konvertierung des Synthesegases aus Schritt A) und C) gegebenenfalls Reinigung des konvertierten Synthesegases aus Schritt B), wobei dem Verfahren in mindestens einem der Schritte A) und B) mindestens eine flüchtige Übergangsmetallverbindung zugegeben wird.

Kohlevergasung mit integrierter Katalyse

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas unter Zugabe von flüchtigen Übergangsmetallverbindungen durch Vergasung organischer Stoffe und anschließender Konvertierung des Synthesegases.

10 Die Bildung von Synthesegas durch Vergasung von organischen Stoffen ist in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Überblick von solchen Vergasungsverfahren unter Bildung von Synthesegas ist in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry; Kapitel „Gasproduction“, Ziffern 1.5 bis 1.5.2 (Seiten 18-20) sowie 4.3 bis 5.1.6 (Seiten 59-82), „On-line-Ausgabe“, 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KG aA, Weinheim, beschrieben.

15 Das bei der Vergasung organischer Stoffe anfallende Synthesegas weist ein Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis (H_2/CO -Verhältnis) auf, dass für den Einsatz in den meisten weiteren Synthesereaktionen ungeeignet ist. Üblicherweise werden bei der Vergasung organischer Stoffe Synthesegase mit einem H_2/CO -Verhältnis von 3 : 1 bis
20 0,8 : 1 gewonnen. Zur Gewinnung von Synthesegas mit einem höheren Wasserstoffanteil sind Konvertierungsanlagen bekannt, in denen das Konvertierungsgleichgewicht auf die Seite des Wasserstoffs verschoben wird. Unter Konvertierungsgleichgewicht versteht man die Gleichgewichtsreaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasser auf der einen Seite und Kohlendioxid und Wasserstoff auf der anderen Seite. Diese Reaktion
25 ist in Richtung Kohlendioxid und Wasserstoff schwach exotherm und wird auch als Wassergasreaktion bezeichnet.



30 In den bekannten Verfahren zur Synthesegasherstellung wird die Verschiebung des Konvertierungsgleichgewichts in einem der eigentlichen Vergasung nachgelagerten Verfahrensschritt durchgeführt. Diese Reaktion wird auch als CO-Shift-Reaktion oder Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bezeichnet. Die Konvertierung wird in Reaktoren durchgeführt, die fest eingebaute Katalysatoren enthalten.

35 Zur Durchführung der im Stand der Technik beschriebenen Konvertierungsreaktionen muss das Synthesegas daher zunächst aufwändigen Reinigungsschritten unterzogen werden, da die Nebenbestandteile die nachgelagerte Konvertierungsreaktion durch Ablagerungen kondensierbarer Nebenbestandteile oder durch Katalysatorvergiftung

2

beeinträchtigen. Dazu gehören die Abtrennung von Schwefelwasserstoff und der kondensierbaren Nebenbestandteile sowie die Entstaubung des Synthesegases. Dazu ist es notwendig, das austretende Synthesegas auf Temperaturen von unter 100°C abzukühlen, um die kondensierbaren Nebenbestandteile abzutrennen. Die Entstaubung erfolgt meist durch eine vorgelagerte Trockenentstaubung gefolgt von einer Nassentstaubung.

Nebenbestandteile sind zum Beispiel schmelzflüssige und kondensierbare Bestandteile, wie kondensierbare aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und anorganische Stoffe, wie Asche, Wasser, sowie nicht kondensierbare aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid und nicht umgesetzter Restkohlenstoff.

Die notwendigen Reinigungsschritte sind technisch und wirtschaftlich aufwändig, so dass die Investitionskosten für die Synthesegasreinigungsanlage dabei oft die Kosten der eigentlichen Vergasungsanlage bei weitem überschreiten (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry; Kapitel „Gasproduction“, Ziffern 1.5 bis 1.5.2 (Seiten 18-20), 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KG aA, Weinheim). Auch die nachgelagerte Konvertierung von Synthesegas ist technisch und wirtschaftlich aufwändig und verursacht erhebliche Kosten.

Zur Durchführung der nachgelagerten Konvertierungsreaktion muss das gereinigte Synthesegas zudem wieder aufgeheizt werden. Der gesamte Verfahrenszyklus umfasst daher die Schritte Erhitzen für die Vergasungsreaktion, Abkühlen für die Reinigung und anschließend erneutes Erhitzen für die Konvertierungsreaktion. Mit diesen Temperaturwechseln ist notwendigerweise ein Energieverlust verbunden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von $\geq 1 : 1$, das technisch und wirtschaftlich einfach durchführbar ist und die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwindet und ohne zwischengelagerte Abkühlungs- und Reinigungsschritte auskommt.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas umfassend die Schritte

35

- A) Bildung von Synthesegas durch Vergasung organischer Stoffe,
- B) Konvertierung des Synthesegases aus Schritt A) und

C) gegebenenfalls Reinigung des konvertierten Synthesegases aus Schritt B),

5 wobei dem Verfahren in mindestens einem der Schritte A) und/oder B) mindestens eine flüchtige Übergangsmetallverbindung zugegeben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik. Das erfindungsgemäße Verfahren ist technisch und wirtschaftlich einfach durchführbar und kommt ohne zwischengelagerte Abkühlungs- und
10 Reinigungsschritte aus. Während in dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren die Konvertierung des Synthesegases erst nach aufwendigen Reinigungsschritten in einem nachgelagerten Reaktor mit einem fest eingebauten Katalysator durchgeführt wird, erfolgt die Katalysatorbildung im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt A) und/oder B) in situ aus einer flüchtigen Übergangsmetallverbindung, so dass aufwendige
15 zwischengelagerte Reinigungsschritte eingespart werden. Die Konvertierungsreaktion kann daher direkt im Anschluss an die Bildung des Synthesegases durchgeführt werden.

20 Nachfolgend werden die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben.

Schritt A)

25 In Schritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle vergasbaren organischen Stoffe eingesetzt werden. Beispielhaft seien fossile Brennstoffe, wie Braunkohle, Steinkohle (Fettkohle, Esskohle, Anthrazitkohle, Koks), Pechkohle, Shungitkohle, Wealdenkohle, Erdöl, Erdölrückstände und Erdgas, nachwachsende Biomasse wie Holz und Torf genannt. Es ist auch möglich Abfall und Müll in die Vergasungsreaktion einzusetzen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als organischer Stoff Braunkohle, Steinkohle (Fettkohle, Esskohle, Anthrazitkohle, Koks), Pechkohle, Shungitkohle und Wealdenkohle eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Braun- und Steinkohlen.

35 Die in Schritt A) durchgeführte Vergasung des organischen Stoffs zur Bildung von Synthesegas kann in jedem beliebigen Vergasungsreaktor erfolgen. Vergasungsreaktoren werden auch als Vergaser bezeichnet. Diese sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise können Flugstromvergaser wie der Shell-, Texaco- oder Prenflo-Vergaser einge-

4

setzt werden. Weiter können Wirbelschichtvergaser wie der Winkler-Vergaser eingesetzt werden, in denen fein verteilte Feststoffe wie Braunkohle vergast werden. Ferner sind der Lurgi-Festbettvergaser zur Kohlevergasung und der Koppers-Totzek-Vergaser oder Vergaser die nach der Steamreforming-Technology arbeiten geeignet.

5

Bevorzugte Vergasertypen sind Flugstrom-Vergaser wie Shell-, Siemens-, Texaco- oder Prenflo-Vergaser.

10 Die Vergasung des organischen Stoffes erfolgt unter bekannten, dem Fachmann geläufigen Bedingungen (Schritt A) innerhalb der Vergasungszone des Vergasungsreaktors. Als Vergasungszone wird der Teil des Reaktors bezeichnet, in dem die Bildung von Synthesegas aus den zu vergasenden organischen Stoffen innerhalb des Vergasungsreaktors erfolgt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Zugabe von mindestens einer flüchtigen Übergangsmetallverbindung durchgeführt. Die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindung kann dabei in Schritt A) erfolgen. Geeignete flüchtige Übergangsmetallverbindungen sind Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in Schritt A) einen Katalysator ausbilden, der die Wassergas-Shift-Reaktion katalysiert (Wassergas-Shift-aktiver Katalysator (WGS-Katalysator)). Der WGS-Katalysator wird bevorzugt in
20 fein partikulärer Form gebildet. Bevorzugt weisen die entstehenden Katalysatorpartikel Größen von kleiner als 50 μm auf. Unter flüchtigen Übergangsmetallverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen zu verstehen, die unter den Reaktionstemperaturen in Schritt A) in gasförmigem Aggregatzustand vorliegen. Geeignete Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise Übergangsmetallcarbonyle
25 der Gruppen V bis VIII des Periodensystems der Elemente, also Carbonyle von Vanadium, Niob, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, oder deren Mischungen.

30 Bevorzugte Übergangsmetallcarbonyle sind Vanadiumhexacarbonyl $\text{V}(\text{CO})_6$, Chromhexacarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Molybdänhexacarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})_6$, Wolframhexacarbonyl $\text{W}(\text{CO})_6$, Dimangandecacarbonyl $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Dieisennonacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Trieisendodecacarbonyl $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Rutheniumpentacarbonyl $\text{Ru}(\text{CO})_5$, Trirutheniumdodecacarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, Hexarutheniumhexadecacarbonyl
35 $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}$, Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Tetracobaltdodecacarbonyl $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, Hexacobalthexadecacarbonyl $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, Nickeltetracarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder deren Mischungen.

Besonders bevorzugt sind Übergangsmetallcarbonyle des Eisens, wie Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Dieisennonacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Trieisendodecacarbonyl $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und deren Mischungen. Insbesondere bevorzugt ist Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

5 Die flüchtigen Übergangsmetallverbindungen bilden unter den Reaktionsbedingungen in Schritt A) einen WGS-Katalysator aus. Unter WGS-Katalysatoren werden solche Verbindungen verstanden, die die Gleichgewichtsreaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff katalysieren. Solche Katalysatoren werden auch als CO-Shift-Katalysatoren oder Wassergas-Shift-Katalysatoren bezeichnet.
10 Es wird vermutet, dass unter den Reaktionsbedingungen in Schritt A) die Übergangsmetallverbindungen zu den entsprechenden elementaren Übergangsmetallen oder deren Oxiden umgesetzt werden, die die Wassergas-Shift-Reaktion katalysieren. Dabei fallen die WGS-Katalysatoren in feinpartikulärer Form an.

15 Schritt B)

In Schritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Schritt A) gebildete Synthesegas einer Konvertierung unterzogen. Dies erfolgt bevorzugt ohne zwischengelagerte Reinigungs- oder Aufarbeitungsschritte. In einer bevorzugten Ausführungsform
20 wird in Schritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens das in der Vergasungszone gebildete Synthesegas ohne zwischengelagerte Reinigungs- oder Aufarbeitungsschritte einer Konvertierungszone zugeführt, in der die Konvertierung von Kohlenmonoxid und Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff erfolgt. Gewünschtenfalls kann zwischen Vergasungszone und Konvertierungszone ein indirekter Wärmetauscher, bevorzugt zur Dampferzeugung, geschaltet sein. Die Konvertierungszone ist so ausgelegt,
25 dass angepasst an die Auslegung des Vergasers die Verweilzeiten des Synthesegases aus Schritt A) in der Konvertierungszone zwischen 0,1 bis 60 s eingestellt werden können. Bevorzugt sind Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 10 s.

30 Die Konvertierungszone besitzt einen ersten Bereich, in den das rohe Synthesegas, das in Schritt A) gebildet wurde, eingeführt und konvertiert wird. Ferner besitzt die Konvertierungszone optional eine Wasser- bzw. Dampfzuführung, die so ausgebildet ist, dass das Wasser fein verteilt eingedüst werden kann. Die Wasser- bzw. Dampfzuführung befindet sich bevorzugt in der Vergasungszone, die Wasser- bzw. Dampfzuführungen können jedoch auch über die Konvertierungszone verteilt sein. Die Gesamtmenge des in den Vergaser und/oder in die Konvertierungszone eingesetzten
35 Wassers liegt zwischen 0,1 - 1 kg, bevorzugt zwischen 0,2 – 0,5 kg jeweils pro kg des in dem organischen Stoff vorhandenen Kohlenstoffs, der in den Vergaser eingesetzt

wird. Das Synthesegas und der Dampf, bzw. das eingedüστε Wasser strömen im Gleichstrom.

5 Die Konvertierungszone besitzt einen zweiten Bereich, in der das Gasgemisch weiter abgekühlt werden kann. Die Abkühlung erfolgt durch externe Kühlung oder durch Zuführung von Wasser oder Niedertemperaturdampf in diesen Bereich durch eine oder mehrere Zuführungen, wobei das Wasser bevorzugt eingedüst wird.

10 Die Konvertierungszone ist bevorzugt sehr einfach konstruiert und kann beispielsweise als einfaches Rohr ausgebildet sein.

15 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen Vergasungs- und Konvertierungszone in dem selben Reaktor, d.h. Schritt A) und Schritt B) werden nacheinander in dem selben Reaktor, bevorzugt in dem Vergasungsreaktor, durchgeführt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Zugabe von mindestens einer flüchtigen Übergangsmetallverbindung durchgeführt. Die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindungen kann dabei in Schritt B) anstelle der Zugabe einer Übergangsmetallverbindung in Schritt A) oder zusätzlich zu der Zugabe einer Übergangsmetallverbindung in Schritt A) erfolgen. Es ist auch möglich, dass die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindung nur in Schritt A) erfolgt. Geeignete flüchtige Übergangsmetallverbindungen sind Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in Schritt B) einen Katalysator ausbilden, der die Wassergas-Shift-Reaktion katalysiert. Der WGS-Katalysator wird bevorzugt in fein partikulärer Form gebildet. Bevorzugt sind die entstehenden Katalysatorpartikel kleiner als 50 µm. Unter flüchtigen Übergangsmetallverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen zu verstehen, die unter den Reaktionstemperaturen in Schritt B) einen WGS-Katalysator bilden. Geeignete Übergangsmetallverbindungen für die Zugabe in Schritt B) sind vorstehend unter Schritt A) beschrieben.

25
30

Schritt C)

35 Die WGS-Katalysatoren werden zusammen mit dem Synthesegas transportiert und können in Schritt C) gewünschtenfalls vom Synthesegas durch übliche, dem Fachmann bekannte Aufarbeitungs- und/oder Reinigungsschritte abgetrennt werden. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem der Wassergas-Shift-aktive Katalysator aus dem Vergasungsreaktor und/oder der Konvertierungszone ausgetragen wird und in Schritt

C) vom konvertierten Synthesegas abgetrennt wird. Entsprechende Reinigungsschritte sind beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry; Kapitel „Gasproduction“, Ziffern 1.5 bis 1.5.2 (Seiten 18-20) sowie 4.3 bis 5.1.6 (Seiten 59-82), „Online-Ausgabe“, 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KG aA, Weinheim, beschrieben.

5

Weitere Ausführungsformen

Bei der Verwendung von Eisencarbonylen werden dem Verfahren keine systemfremden Stoffe zugeführt, so dass bei der Vergasungsreaktion lediglich die für Vergasungsreaktionen üblichen festen Nebenprodukte, wie Asche und Schlacke anfallen. Somit werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform die festen Nebenprodukte nicht durch zusätzliche toxische Stoffe kontaminiert, so dass die festen Nebenprodukte problemlos entsorgt werden können. Darüber hinaus finden diese Nebenprodukte im Straßenbau, sowie als Beton- und Zementersatz Verwendung. Außerdem entsteht bei der Bildung des WGS-Katalysators aus den flüchtigen Übergangsmetallverbindungen Kohlenmonoxid, das in Schritt B) mit Wasser zu Wasserstoff umgesetzt wird.

Die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindungen erfolgt in mindestens einem der Schritte A) und/oder B). Die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindungen erfolgt dabei in Mengen von maximal 100 ppm, bevorzugt in Mengen von 0,1 – 80 ppm, besonders bevorzugt in Mengen von 1 – 50 ppm und insbesondere in Mengen von 1 – 20 ppm (jeweils bezogen auf das in Schritt A) gebildete Synthesegas). Erfolgt die Zugabe der Übergangsmetallverbindung in Schritt A) (Variante I) wird die flüchtige Übergangsmetallverbindung in den Vergasungsreaktor eingebracht. Die Art und Weise der Zugabe ist dabei nicht problematisch und richtet sich nach der Art des angewendeten Verfahrens. So kann die Zugabe, für den Fall dass gasförmige, organische Stoffe vergast werden, zusammen mit den gasförmigen Stoffen zugeführt werden. Für den Fall, dass flüssige oder feste organische Stoffe mit Hilfe eines Trägergases dem Reaktor zugeführt werden, ist es ebenfalls möglich, die flüchtige Übergangsmetallverbindung zusammen mit dem Trägergas dem Vergasungsreaktor zuzuführen. Für den Fall, dass flüssige oder feste organische Stoffe ohne Hilfe eines Trägergases dem Reaktor zugeführt werden, erfolgt die Zugabe der flüchtigen Übergangsmetallverbindung durch eine separate Zuleitung. Die separate Zuleitung der flüssigen Übergangsmetallverbindung ist selbstverständlich auch für den Fall des Einsatzes von gasförmigen organischen Stoffen oder flüssigen oder festen organischen Stoffen, die mit Hilfe eines Trägergases dem Reaktor zugeführt werden, möglich.

Es ist auch möglich, die flüchtige Übergangsmetallverbindung in Schritt B) zuzugeben (Variante II). Hierzu wird die flüchtige Übergangsmetallverbindung dem aus dem Reaktor austretenden Synthesegas zudosiert oder direkt in die Konvertierungszone eingespeist.

5

In einer dritten Variante (Variante III) wird in Schritt A) und in Schritt B) eine flüchtige Übergangsmetallverbindung zudosiert, wobei die Zugabe entsprechend der zu Variante I und II beschriebenen Methoden erfolgen kann.

10 Bevorzugt ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Variante I. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Übergangsmetallverbindung ein Eisencarbonyl eingesetzt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Eisenpentacarbonyl als Übergangsmetallverbindung eingesetzt. Bevorzugt wird das Eisencarbonyl gemäß Variante I dem Vergasungsreaktor in Schritt A)

15 zugegeben. Aus dem Eisencarbonyl bildet sich im Vergasungsreaktor ein WGS-Katalysator, der elementares Eisen und/oder Eisenoxide enthält. Der WGS-Katalysator fällt dabei in feinpartikulärer Form an, so dass er zusammen mit dem Synthesegase aus dem Vergasungsreaktor ausgetragen wird. Der im Vergaser generierte WGS-Katalysator wird anschließend zusammen mit dem Synthesegase in die vorstehend

20 beschriebene Konvertierungszone eingeleitet. Diese ist bevorzugt sehr einfach konstruiert und kann beispielsweise als einfaches Rohr ausgebildet sein. Der im Vergasungsreaktor generierte WGS-Katalysator katalysiert im Konvertierungsreaktor die Einstellung des Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion. Das Gleichgewicht liegt im Temperaturbereich des aus dem Vergaser ausströmenden Synthesegases, also bei

25 Temperaturen im Bereich von 1200 – 1600°C auf der Seite von Kohlenmonoxid und Wasser. Mit abnehmender Temperatur verlagert sich das Gleichgewicht auf die Seite von Kohlendioxid und Wasserstoff. Allerdings sinkt bei unkatalysierten Reaktionen mit abnehmender Temperatur auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, so dass ab Temperaturen unterhalb 800°C die Gleichgewichtseinstellung Verweilzeiten

30 erfordert, die einen wirtschaftlichen Betrieb des Konvertierungsreaktors erschweren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren befindet sich der WGS-Katalysator in feinpartikulärer Form im Synthesegas verteilt. Dadurch stellt sich das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion auch bei Temperaturen kleiner 800°C in ausreichender

35 Geschwindigkeit ein. Das erfindungsgemäße Verfahren macht es möglich, das den WGS-Katalysator enthaltende Synthesegas im Konvertierungsreaktor so abzukühlen, dass innerhalb der Verweilzeitstrecke die Wassergas-Shift-Reaktions-Umsatzkurve der Kühlkurve folgt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird am Ausgang der Konvertierungszone das den WGS-Katalysator in feinpartikulärer Form enthaltende Synthesegas schnell auf Temperaturen $\leq 600^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dadurch wird die unerwünschte Konkurrenzreaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan weitgehend gehemmt, wobei die Einstellung des Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion durch die Anwesenheit des WGS-Katalysators noch in ausreichender Geschwindigkeit erfolgt. Nach dem Abkühlen des Synthesegases auf Temperaturen $\leq 600^{\circ}\text{C}$ erfolgt der weitere Umsatz innerhalb der Verweilzeitstrecke in der Art, dass die Gleichgewichtskurve der Wassergas-Shift-Reaktion der Kühlkurve folgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Synthesegas umfassend die Schritte
 - 5 A) Bildung von Synthesegas durch Vergasung organischer Stoffe,
 - B) Konvertierung des Synthesegases aus Schritt A) und
 - 10 C) gegebenenfalls Reinigung des konvertierten Synthesegases aus Schritt B),wobei dem Verfahren in mindestens einem der Schritte A) und B) mindestens eine flüchtige Übergangsmetallverbindung zugegeben wird.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Bildung von Synthesegas durch Kohlevergasung erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Übergangsmetallverbindung in Schritt A) zugegeben wird.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei aus der Übergangsmetallverbindung in mindestens einem der Schritte A) und/oder B) ein Wassergas-Shift-aktiver Katalysator in feinpartikulärer Form gebildet wird.
- 25 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die flüchtige Übergangsmetallverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Übergangsmetallcarbonyle.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Übergangsmetallverbindung ausgewählt ist aus mindestens einer Verbindung der Gruppe Vanadiumhexacarbonyl $V(CO)_6$, Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$, Molybdänhexacarbonyl $Mo(CO)_6$, Wolframhexacarbonyl $W(CO)_6$, Dimangandecacarbonyl $Mn_2(CO)_{10}$, Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$, Dieisennonacarbonyl $Fe_2(CO)_9$, Trieisendodecacarbonyl $Fe_3(CO)_{12}$, Rutheniumpentacarbonyl $Ru(CO)_5$, Trirutheniumdodecacarbonyl $Ru_3(CO)_{12}$, Hexarutheniumhexadecacarbonyl $Ru_6(CO)_{16}$, Dicobaltoctacarbonyl $Co_2(CO)_8$, Tetracobaltdodecacarbonyl $Co_4(CO)_{12}$, Hexacobalthexadecacarbonyl $Co_6(CO)_{16}$, Nickel-tetracarbonyl $Ni(CO)_4$ oder deren Mischungen.
- 35 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Übergangsmetallverbindung ausgewählt ist aus mindestens einer Verbindung der Gruppe Eisenpen-

11

tacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Dieisennonacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Trieisenodecacarbonyl $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

- 5 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die flüchtige Übergangsmetallverbindung Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Wassergas-Shift-aktive Katalysator in Schritt A) gebildet wird und mit dem Synthesegas in den Konvertierungsreaktor befördert wird.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt B) der Wassergas-Shift-aktive Katalysator das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion zu einem Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis von $\geq 1 : 1$ verschiebt.
- 15 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei Schritt B) bei Temperaturen im Bereich von 1200°C bis 180°C , vorzugsweise im Bereich von 600°C bis 180°C , durchgeführt wird.

20 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Wassergas-Shift-aktive Katalysator in Schritt C) vom konvertierten Synthesegas abgetrennt wird.