

(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  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

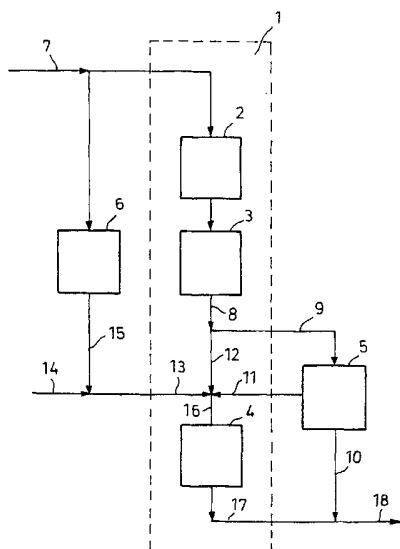
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/17935 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 29/151, B01J 8/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06488
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 2000 (08.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 42 559.0 7. September 1999 (07.09.1999) DE  
199 51 137.3 23. Oktober 1999 (23.10.1999) DE  
100 00 280.3 7. Januar 2000 (07.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KRUPP UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, D-44141 Dortmund (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÄHNISCH, Hans-Joachim [DE/DE]; Bömelburgstrasse 10, D-44227 Dortmund (DE).
- (74) Anwälte: MEINKE, Julius usw.; Rosa-Luxemburg-Strasse 18, D-44141 Dortmund (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, IN, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR SYNTHESISING METHANOL FROM HYDROGEN, CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE UNDER PRESSURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR METHANOLSYNTHESE AUS WASSERSTOFF, KOHLENMONOXID UND KOHLENDIOXID UNTER DRUCK



(57) Abstract: The invention relates to a method and an installation for synthesising methanol from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide under pressure, in particular, in order to increase the yields of methods which are already used. According to said method, desulphurized natural gas is supplied to a reformer and the resultant synthesis gas is subjected to a methanol synthesis. With this method the invention aims to expand the known method to such an extent, that the identified disadvantages are overcome, additional equipment can be fitted to the existing installations quickly and easily and a foreign synthesis gas can be used. To this end, a side stream from the synthesis gas stream is supplied to a methanol pre-reactor once the synthesis gas has passed through the reformer, the methanol produced in the pre-reactor is supplied to the methanol stream which has been produced from the methanol synthesis of the main stream and a synthesis gas stream which has not been converted in the methanol pre-reactor is resupplied to the main stream before the latter undergoes the methanol synthesis. At the same time, an additional synthesis gas is delivered to the resupply area, in order to compensate for the amount which has been lost.

(57) Zusammenfassung: Mit einem Verfahren sowie einer Anlage zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck, insbesondere zur Steigerung der Ausbeute bereits eingesetzter Verfahren, wobei entschwefel-

tes Erdgas einem Reformer und nachfolgend das Synthesegas einer Methanolsynthese aufgegeben wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der das bekannte Verfahren dahingehend erweitert wird, daß die bekanntgewordenen Nachteile überwunden werden, eine günstige Nachrüstbarkeit bestehender Anlagen geschaffen wird und Fremd-Synthesegas eingesetzt werden kann. Dies wird verfahrensmäßig dadurch erreicht, daß nach Durchlaufen des Reformers aus dem Synthesegasstrom ein Seitenstrom einem Methanol-Vorreaktor zugeführt wird, das im Vorreaktor erzeugte Methanol dem die Methanolsynthese des Hauptstromes verlassenden Methanolstrom zugeführt wird und ein im Methanol-Vorreaktor nicht umgesetzter Synthesegasstrom dem Hauptstrom vor der Methanolsynthese wieder zugeführt wird, wobei im Bereich dieser Zuführung gleichzeitig ein den entstandenen Verlust ausgleichendes zusätzliches Synthesegas aufgegeben wird.

WO 01/17935 A1



**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

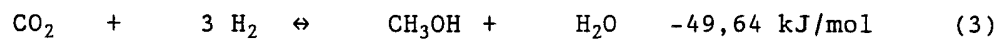
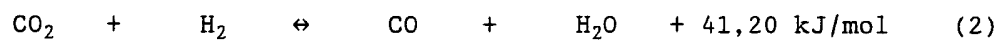
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

"Verfahren und Anlage zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck"

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck, insbesondere zur Steigerung der Ausbeute bereits eingesetzter Verfahren, wobei entschwefeltes Erdgas einem Reformier und nachfolgend das Synthesegas einer Methanolsynthese aufgegeben wird.

Es sind eine Reihe von Anlagen bzw. Verfahren zur katalytischen Methanolsynthese bekannt, wobei für die Fülle der Lösungen hier als Beispiel die Schriften DE-21 17 060, DE-25 29 591, DE-32 20 995, DE-35 18 362, US-29 04 575 und DE-41 00 632 genannt seien.

Normalerweise wird eine Methanolerzeugungsanlage im Verbund mit einer Anlage zur Erzeugung von Synthesegas betrieben, wobei beide Anlagen so dimensioniert werden, daß das erzeugte Synthesegas die Anforderungen des methanolerzeugenden Katalysators des Synthesegaskreislaufes genau abdeckt und insbesondere stöchiometrisch bezogen auf die folgenden Reaktionen zusammengesetzt ist, wobei nur zwei davon linear abhängig voneinander sind:



Nach diesen Reaktionsgleichungen gilt für ein stöchiometrisches Synthesegas:

$$\zeta = \frac{c_{\text{H}_2} - c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}} + c_{\text{CO}_2}} = 2 \quad (4)$$

wobei  $c_i$  Gaskonzentrationen der betreffenden Ausgangsstoffe auf Mol-Basis sind.

Ein solches Synthesegas wird üblicherweise in einem Primärreformer allein oder zusammen mit einem Sekundärreformer oder in ähnlichen Gaserzeugungsanlagen einstraßig hergestellt.

Eine solche Anlage ist nur schwer nachrüstbar, wenn es gilt, bestehende Produktionskapazitäten zu erweitern. Im allgemeinen muß in einem solchen Fall eine weitere Anlage nach dem Muster der Altanlage gebaut werden und Synergieeffekte beider Anlagen sind nicht zu erwarten. Problematisch ist weiterhin die Einbindung von Fremd-Synthesegas, was nach Stilllegungen anderer Anlagen in größeren Werken

oft billig zur Verfügung steht, aber aufgrund anderer Gaszusammensetzungen, meist aufgrund eines zu großen Anteils kohlenstoffhaltiger Verbindungen ("C-Anteil"), nicht ohne aufwendige, weitere Aufarbeitung zur Methanolerzeugung genutzt werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, das bekannte Verfahren dahingehend zu erweitern, daß die bekanntgewordenen Nachteile überwunden werden, eine günstige Nachrüstbarkeit bestehender Anlagen geschaffen wird und Fremd-Synthesegas eingesetzt werden kann.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß nach Durchlaufen des Reformers aus dem Synthesegasstrom ein Seitenstrom einem Methanol-Vorreaktor zugeführt wird, das im Vorreaktor erzeugte Methanol dem die Methanolsynthese des Hauptstromes verlassenden Methanolstrom zugeführt und ein im Methanol-Vorreaktor nicht umgesetzter Synthesegasstrom dem Hauptstrom vor der Methanolsynthese wieder zugeführt wird, wobei im Bereich dieser Zuführung gleichzeitig ein den entstandenen Verlust ausgleichendes zusätzliches Synthesegas aufgegeben wird.

Der zum Einsatz kommende Methanol-Vorreaktor sowie die üblichen Vorrichtungen zum Konditionieren des Synthesegases

sowie des Auskondensierens und Abscheidens von erzeugtem Methanol können nachgerüstet werden, wobei eine Vergrößerung der Produktionskapazität von bis zu 57% bezogen auf die Kapazität der Altanlage auf diese Weise erreichbar ist. Natürlich ist dieses Konzept nicht auf die Nachrüstung von Altanlagen beschränkt, sondern kann auch bei der Neukonzeption vorteilhaft berücksichtigt werden.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. Dabei kann vorgesehen sein, daß als zusätzliches Synthesegas ein Fremd-Synthesegasstrom aus einer getrennten Synthesegasquelle oder ein dem Erdgaseinsatzstrom als Bypass entnommenes, über einen Autothermreformer geleitetes oder aus einer anderen Synthesegaserzeugung stammendes Synthesegas eingesetzt wird.

Das Fremdsynthesegas kann dabei einem kombinierten autothermen Reformier (auch als "CAR" bezeichnet) oder einem Reaktor zur partiellen Oxidation entstammen, der nachgerüstet werden kann und erheblich günstiger baut als die üblicherweise zur Erzeugung des Synthesegases mit exakt passender Gaszusammensetzung verwendeten Apparate. In diesem Fall ergibt sich auch die Möglichkeit, einen Teil des Abgases der Methanol-Erzeugungsanlage, der ansonsten nur noch als Feuerungsgas nutzbar wäre, als weiteres Einsatzgas in einem autothermen Reformier oder einem kombinierten auto-

thermen Reformer mitzuverwenden.

Vorteilhaft kann dabei sein, wenn das den Verlust ausgleichende, dem Haupt-Synthesegasstrom vor der Methanolsynthese zugeführte Zusatz-Synthesegas einem kombinierten Autotherm-reformer und/oder einem Reaktor zur partiellen Oxidation oder einer anderen Synthesegaserzeugung entnommen wird, wie dies die Erfindung ebenfalls vorsieht.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die Abwärme, die bei der Abkühlung des Methanolsynthesegasgemisches aus dem Methanol-Vorreaktor abzuführen ist, dazu genutzt werden, eine Absorptionskältemaschine zu betreiben. Die erzeugte Kälte wird dazu benutzt, das aus den Reformern austretende Synthesegas vor seiner Verdichtung abzukühlen und somit Kompressionsenergie einzusparen.

Die eingesparte Kompressionsenergie kann erfindungsgemäß dazu genutzt werden, das Fremd-Synthesegas bzw. das in nachgerüsteten Reformern erzeugte Zusatz-Synthesegas zu verdichten. Weiterhin kann die erzeugte Kälte dazu genutzt werden, mehr Methanol nach den Methanolreaktoren auszukondensieren. Wenn primär Investitionskosten gespart werden sollen und Energiekosten billig sind, kann es auch wirtschaftlich sein, auf die Abwärmenutzung zu verzichten und statt einer Absorptionskältemaschine eine konventionelle,

z.B. mit Ammoniak als Kältemittel betriebene Kältemaschine einzusetzen.

Bei der Mischung des Fremd-Synthesegases mit dem Synthesegas, welches aus dem Methanol-Vorreaktor nach Abscheidung des erzeugten Methanols erhalten wird, ist darauf zu achten, daß die erhaltene Mischung ungefähr der Zusammensetzung des ursprünglich abgezweigten Synthesegases entspricht, die Bedingungen für den vorhandenen Methanolkreislauf voll abdeckt und die ursprüngliche Synthese im Rahmen der Katalysatorbedingungen betrieben werden kann. Um dies zu gewährleisten, muß für die molaren Konzentrationen des Fremd-Synthesegases mindestens gelten:  $0,8 \leq \zeta \leq 4$ . Eine Verbesserung ergibt sich, wenn außerdem gilt:  $1 \leq \zeta \leq 2,5$ . Je größer der Anteil des abgezogenen Seitenstroms und des im Vorreaktor erzeugten Methanols ist, desto sorgfältiger ist darauf zu achten, daß die Kennziffer  $\zeta$  des Fremd-Synthesegases sich der Zahl 2 nähert.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß als zusätzliches Synthesegas eine Mischung aus  $H_2$  und  $CO_2$  eingesetzt wird, wobei das in der Mischung vorhandene  $CO_2$  dem Rauchgas einer Feuerung oder dem Abgas einer  $CO_2$ -Wäsche in einer Ammoniak-Anlage entstammt (Fig. 2).

Die Nutzung des aus einer Verbrennung stammenden  $CO_2$  im zu-

sätzlichen Synthesegas hat den großen Vorteil, daß dieses CO<sub>2</sub> nicht in die Atmosphäre abgegeben werden muß, sondern bestimmungsgemäß zur Synthese eingesetzt wird.

In Ausgestaltung ist dabei vorgesehen, daß das CO<sub>2</sub> aus einer Rauchgasreinigungsanlage einer Feuerung entstammt, beispielsweise der Feuerung des Primärreformers.

Diese Vorgehensweise hat den zusätzlichen Vorteil, daß das klimawirksame CO<sub>2</sub> in den Stoffkreislauf eingebracht wird, so daß beispielsweise eine "Treibhausgas-Emissionsabgabe" nicht mehr hierfür bezahlt werden müßte, was die Verfahrensweise erheblich preiswerter gestaltet.

Neben der Nutzung des CO<sub>2</sub> aus einer Verbrennung kann das CO<sub>2</sub> auch aus der CO<sub>2</sub>-Wäsche einer NH<sub>3</sub>-Anlage entstammen, wobei in der weiteren Beschreibung eine derartige Ammoniak-Anlage nicht näher erläutert wird.

Zur Lösung obiger Aufgabe sieht die Erfindung auch eine Anlage zur Methanolsynthese, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche vor, mit einer Erdgaszuführleitung zu einem Reformier und einer nachgeschalteten Methanolsynthese, wobei sich eine solche Anlage erfindungsgemäß auszeichnet durch

- eine Abzweigleitung für einen Seitenstrom des den Sekun-

- därreformer verlassenden Synthesegases,
- einen Methanol-Vorreaktor im Seitenstrom,
  - eine Methanolzuführleitung zum die Methanolsynthese verlassenden Methanol-Hauptstrom,
  - eine nicht umgesetztes Synthesegas aus dem Methanol-Vorreaktor in den Synthesegas-Hauptstrom vor der Methanolsynthese leitende Rückführleitung sowie
  - eine Zuführleitung vor der Methanolsynthese zur Zuführung von Verluste ausgleichendem Synthesegas.

In weiterer Ausgestaltung zeichnet sich eine erfindungsgemäße Anlage dadurch aus, daß parallel zum Reformers ein Autothermreformer geschaltet ist, wobei das verlassende Synthesegas wenigstens zum Teil als Verluste ausgleichendes Synthesegas eingesetzt wird.

Nach der Erfindung kann auch eine Rauchgaswäsche für das den Primärreformer verlassende Rauchgas sowie eine  $\text{CO}_2$ -Zuführleitung zur Bereitstellung des Fremd- bzw. Zusatzgases sowie eine Zuführleitung zur Zuführung von Fremd- $\text{H}_2$  (Fig. 2) vorgesehen sein, wobei es zweckmäßig sein kann, eine Zuführleitung zur Zuführung von Fremd- $\text{CO}_2$  aus einer  $\text{CO}_2$ -Wäsche in der  $\text{NH}_3$ -Anlage sowie eine Zuführleitung zur Zuführung von Fremd- $\text{H}_2$  einzusetzen, wie dies in Ausgestaltung nach der Erfindung ebenfalls vorgesehen ist.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Beschreibung sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in stark vereinfachter Weise in

Fig. 1 ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Anlage sowie in den

Fig. 2 und 3 abgewandelte Beispiele des Blockschaltbildes in vergleichbarer Darstellung.

Als Beispiel dient hier die Beschreibung der Nachrüstbarkeit einer Anlage 1, wobei gleichzeitig die Verfahrensfunktionsweise mit beschrieben wird:

Eine bereits in Betrieb befindliche Anlage 1 zur Produktion von Methanol, die aus einem Primärreformer 2, einem Sekundärreformer 3 und einer Methanolsynthese 4 besteht, wird mit einem Methanol-Vorreaktor 5 und einem autothermen Reformers 6 nachgerüstet. Als Einsatzstoff dient entschwefeltes Erdgas 7, das sowohl in den Primärreformer 2 als auch in den autothermen Reformers 6 geleitet wird, wobei noch weitere Einsatzstoffe, die hier nicht dargestellt sind, wie z.B. Wasserdampf und Sauerstoff, hinzukommen. Im Primärreformer 2 wird daraus rohes Synthesegas hergestellt, das im

wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und nicht umgesetztem Wasserdampf und Erdgas besteht. Im Sekundärreformer 3 wird mit Sauerstoff das restliche Erdgas zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Die Bedingungen im Primärreformer 2 und im Sekundärreformer 3 werden dabei so eingestellt, daß ein stöchiometrisches Synthesegas 8 gemäß den Gleichungen (1) bis (4) erzeugt wird. Hiervon wird der Seitenstrom 9 abgezweigt und dem Methanol-Vorreaktor 5 zugeführt. Ein Teil dieses Synthesegases wird im Methanol-Vorreaktor 5 umgesetzt, auskondensiert, abgeschieden und als Zusatz-Methanol 10 abgeführt. Das verbleibende unterstöchiometrische Synthesegas 11 wird dem ursprünglichen Synthesegas-Hauptstrom 12 wieder zugemischt.

Um die Entstehung eines unterstöchiometrischen Gemisches zu vermeiden, wird das überstöchiometrische Synthesegas 13 ebenfalls dem Synthesegas-Hauptstrom 12 zugemischt. Dieses überstöchiometrische Synthesegas 13 besteht seinerseits aus Fremd-Synthesegas 14 und/oder Zusatz-Synthesegas 15, das eigens zu diesem Zweck in dem nachgerüsteten autothermen Reformers 6 erzeugt worden ist, wobei der autotherme Reformer 6 nur als Beispiel zu verstehen ist.

Mit den beiden Zumischungen zum Synthesegas-Hauptstrom 12 wird das stöchiometrische Synthesegas 16 gebildet, welches eine dem stöchiometrischen Synthesegas 8 äquivalente Zusam-

mensetzung aufweist. Damit wird in herkömmlicher Weise in der Alt-Methanolsynthese 4 Methanol 17 erzeugt, das zusammen mit dem Zusatz-Methanol 10 das neue Produkt-Methanol 18 bildet.

In Abwandlung zur Anlage nach Fig. 1 zeigt Fig. 2 eine Anlage, bei der der Leitung 14, die das Fremdsynthesegas zuführt, über eine Leitung 19  $\text{CO}_2$  und über eine Leitung 20 Fremd- $\text{H}_2$  zugeführt wird. Das  $\text{CO}_2$  der Leitung 19 stammt aus einer Rauchgaswäsche 21, die das Rauchgas über die Leitung 22 aus dem Primärreformer 2 zugeführt bekommt. Die Rauchgaswäsche 21 reinigt das Rauchgas, führt das  $\text{CO}_2$  der Leitung 19 und das Abgas einem nur symbolisch angedeuteten Schornstein 23 zu. Erkennbar ist dieses Abgas  $\text{CO}_2$ -frei.

In Fig. 3 ist die Alternative dargestellt, bei der über die Leitung 19a Fremd- $\text{CO}_2$  der Leitung 14 für das Fremdsynthesegas zugeführt wird, wobei dieses Fremd- $\text{CO}_2$  einer nicht näher dargestellten Ammoniak-Anlage, dort der  $\text{CO}_2$ -Wäsche, entstammt. Auch hier wird Fremd- $\text{H}_2$  über eine Leitung 20a dem System zugeführt.

Erkennbar sind insbesondere bei der Variante nach Fig. 2 völlig geschlossene  $\text{CO}_2$ -Kreisläufe möglich, d.h. diese Anlagen arbeiten so, daß kein  $\text{CO}_2$  der Umwelt zugeführt werden muß.

Der weiteren Veranschaulichung dient das folgende Zahlenbeispiel in Tabelle 1. Hierbei wird zugrundegelegt, daß eine Altanlage zur Produktion von 1000 t/Tag Methanol existiert, die in ihrer Kapazität um rund 35% erweitert werden soll.

Die Nummern beziehen sich auf die Bezugszeichen in Fig. 1:

Tabelle 1:

| Nummer            |          | 8     | 9     | 10  | 11    | 12    | 13    | 16    | 17   | 18   |
|-------------------|----------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Menge             | [kmol/h] | 5147  | 3119  | 453 | 1730  | 2028  | 1218  | 4975  | 1302 | 1755 |
|                   | [t/Tag]  | 1405  | 852   | 348 | 491   | 554   | 351   | 1396  | 1000 | 1348 |
| H <sub>2</sub>    | [kmol/h] | 3550  | 2151  | 0   | 1215  | 1398  | 832   | 3446  | 0    | 0    |
| CO                | [kmol/h] | 965   | 585   | 0   | 159   | 380   | 236   | 775   | 0    | 0    |
| CO <sub>2</sub>   | [kmol/h] | 509   | 309   | 0   | 280   | 201   | 141   | 621   | 0    | 0    |
| CH <sub>4</sub>   | [kmol/h] | 113   | 69    | 0   | 69    | 45    | 9     | 122   | 0    | 0    |
| N <sub>2</sub>    | [kmol/h] | 5     | 3     | 0   | 3     | 2     | 2     | 7     | 0    | 0    |
| H <sub>2</sub> O  | [kmol/h] | 5     | 3     | 0   | 2     | 2     | 0     | 4     | 0    | 0    |
| ζ                 | -        | 2,064 | 2,064 |     | 2,129 | 2,064 | 1,837 | 2,023 |      |      |
| CH <sub>3</sub> O | [kmol/h] | 0     | 0     | 453 | 1     | 0     | 0     | 1     | 1302 | 1755 |
| H                 | [t/Tag]  |       |       | 348 | 1     |       |       | 1     | 1000 | 1348 |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck, insbesondere zur Steigerung der Ausbeute bereits eingesetzter Verfahren, wobei entschwefeltes Erdgas einem Reformer und nachfolgend das Synthesegas einer Methanolsynthese aufgegeben wird, dadurch gekennzeichnet, daß nach Durchlaufen des Reformers aus dem Synthesegasstrom ein Seitenstrom einem Methanol-Vorreaktor zugeführt wird, das im Vorreaktor erzeugte Methanol dem die Methanolsynthese des Hauptstromes verlassenden Methanolstrom zugeführt und ein im Methanol-Vorreaktor nicht umgesetzter Synthesegasstrom dem Hauptstrom vor der Methanolsynthese wieder zugeführt wird, wobei im Bereich dieser Zuführung gleichzeitig ein den entstandenen Verlust ausgleichendes zusätzliches Synthesegas aufgegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliches Synthesegas ein Fremd-Synthesegasstrom aus einer getrennten Synthesegasquelle oder ein dem Erdgas-einsatzstrom als Bypass entnommenes, über einen Autotherm-reformer geleitetes oder aus einer anderen Synthesegaserzeugung stammendes Synthesegas eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das den Verlust ausgleichende, dem Haupt-Synthesegasstrom vor der Methanolsynthese zugeführte Zusatz-Synthesegas einem kombinierten Autothermreformer und/oder einem Reaktor zur partiellen Oxidation oder einer anderen Synthesegaserzeugung entnommen wird.
4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Abwärme des zusätzlichen Methanol-Vorreaktors zum Betrieb einer Absorptionskältemaschine eingesetzt wird, wobei die erzeugte Kälte zur Kühlung einer Synthesegaskompression eingesetzt wird und/oder nicht genutzte Kompressionsenergie zur Verdichtung von Fremdsynthesegas eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als zusätzliches Synthesegas eine Mischung aus  $H_2$  und  $CO_2$  eingesetzt wird, wobei das in der Mischung vorhandene  $CO_2$  dem Rauchgas einer Feuerung oder dem Abgas einer  $CO_2$ -Wäsche in einer Ammoniak-Anlage entstammt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

daß das CO<sub>2</sub> aus einer Rauchgasreinigungsanlage einer Feuerung entstammt, beispielsweise der Feuerung des Primärreformers.

7. Anlage zur Methanolsynthese, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche mit einer Erdgaszuführleitung zu einem Reformer und einer nachgeschalteten Methanolsynthese, gekennzeichnet durch

- eine Abzweigleitung (9) für einen Seitenstrom des den Sekundärreformer (3) verlassenden Synthesegases (8),
- einen Methanol-Vorreaktor (5) im Seitenstrom,
- eine Methanolzuführleitung (10) zum die Methanolsynthese (4) verlassenden Methanol-Hauptstrom (17),
- eine nicht umgesetztes Synthesegas aus dem Methanol-Vorreaktor (5) in den Synthesegas-Hauptstrom (12) vor der Methanolsynthese (4) leitende Rückführleitung (11) sowie
- eine Zuführleitung (13) vor der Methanolsynthese (4) zur Zuführung von Verluste ausgleichendem Synthesegas.

8. Anlage nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß parallel zum Reformer (2,3) ein Autothermreformer (6) geschaltet ist, wobei das verlassende Synthesegas (15) wenigstens zum Teil als Verluste ausgleichendes Synthesegas eingesetzt wird.

9. Anlage nach Anspruch 7 oder 8,

gekennzeichnet durch

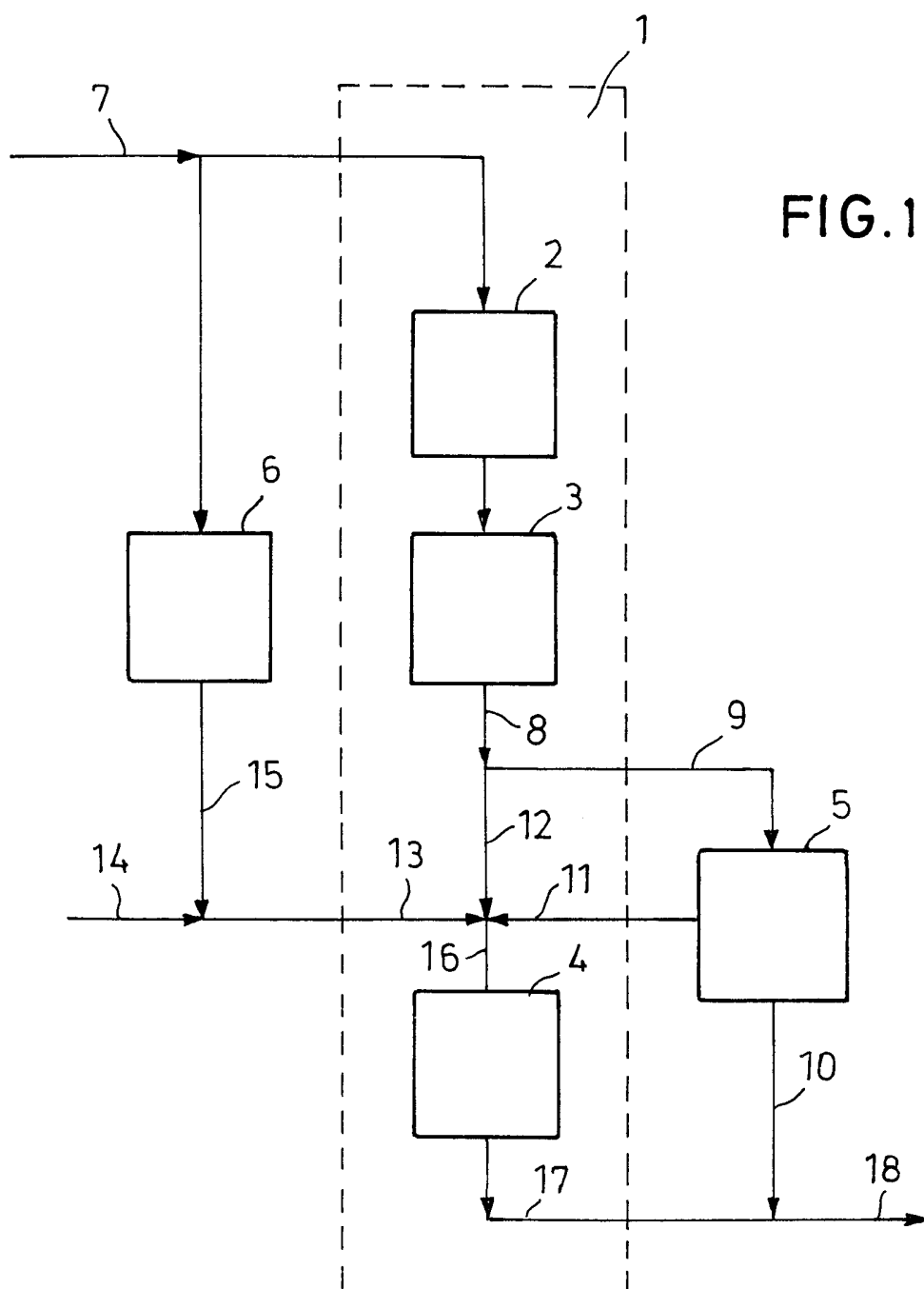
eine Rauchgaswäsche (21) für das den Primärreformer (2) verlassende Rauchgas sowie einer CO<sub>2</sub>-Zuführleitung (19) zur Bereitstellung des Fremd- bzw. Zusatzsynthesegases (14) sowie einer Zuführleitung (20) zur Zuführung von Fremd-H<sub>2</sub> (Fig. 2).

10. Anlage nach Anspruch 7 oder einem der folgenden,

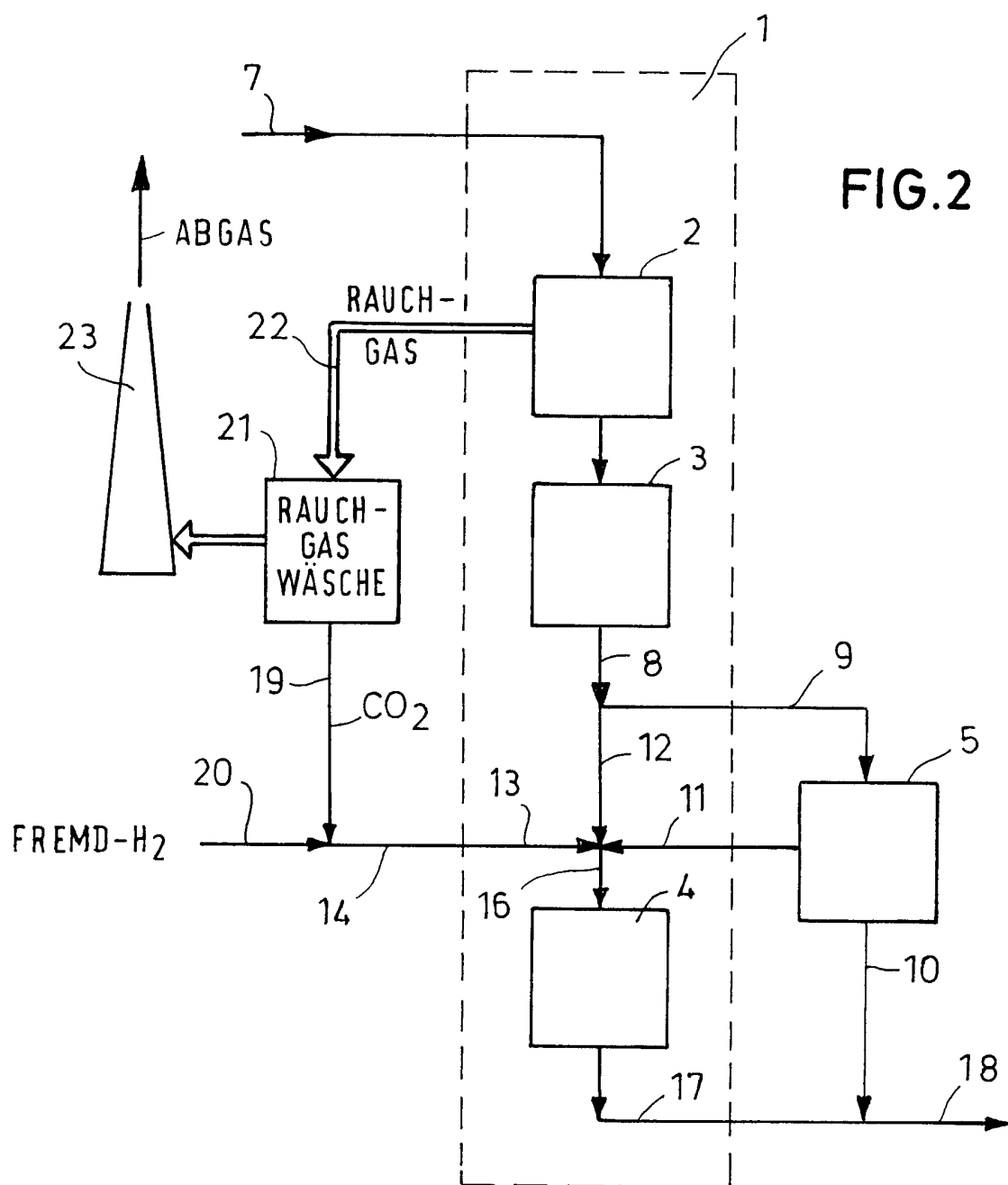
gekennzeichnet durch

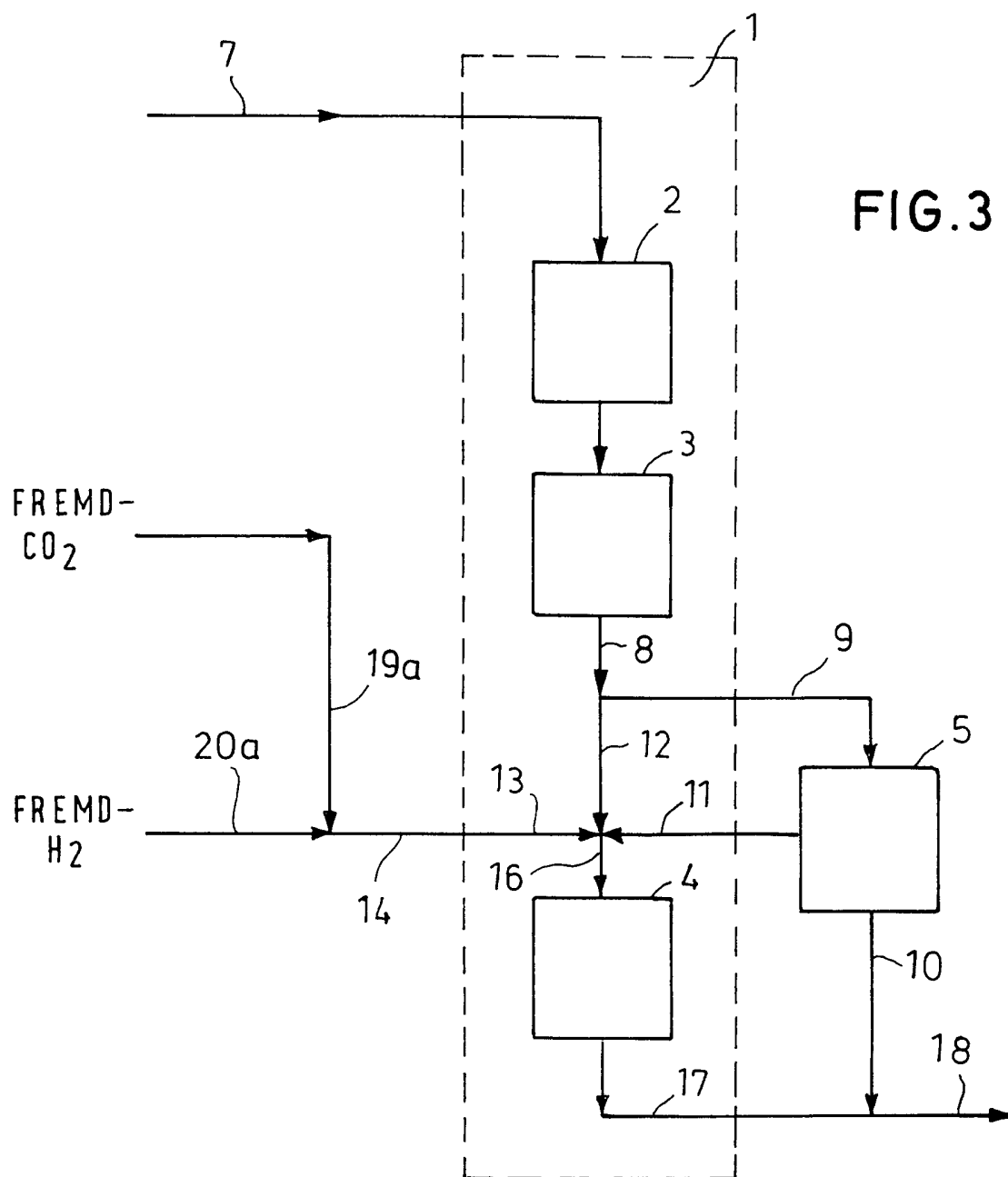
eine Zuführleitung (19a) zur Zuführung von Fremd-CO<sub>2</sub> aus einer CO<sub>2</sub>-Wäsche in der NH<sub>3</sub>-Anlage sowie einer Zuführleitung (20c) zur Zuführung von Fremd-H<sub>2</sub> (Fig. 3).

- 1 / 3 -



- 2 / 3 -





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06488

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C29/151 B01J8/04

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)

IPC 7 C07C B01J

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 practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                 | Relevant to claim No. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | DE 35 18 362 A (LINDE)<br>27 November 1986 (1986-11-27)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

30 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/06488

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 3518362      A                         | 27-11-1986          | NONE                       |                     |

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C29/151 B01J8/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | DE 35 18 362 A (LINDE)<br>27. November 1986 (1986-11-27)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----- | 1                  |

☐ 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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

## II rationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06488

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 3518362      A                                  | 27-11-1986                    | KEINE                             |                               |