

(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. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23302 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/32, 3/34, 3/22, 3/24, B01D 53/04, C01B 3/56, H01M 8/06 (74) Anwalt: WELLER, Erich, W.; Hospitalstrasse 8, 70174 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09125

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2000 (18.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 46 381.6 28. September 1999 (28.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG [DE/DE]; Hessbrühlstrasse 21C, 70565 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPECHT, Michael [DE/DE]; Schillerstrasse 27, 71111 Waldenbuch (DE). BANDI, Andreas [DE/DE]; Hohenheimer Strasse 71a, 70184 Stuttgart (DE). BAUMGART, Frank [DE/DE]; Vogelsangstrasse 82, 72160 Horb (DE). WEIMER, Thomas [DE/DE]; Weimarerstrasse 10, 71065 Sindelfingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

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.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING A HYDROGEN OR SYNTHESIS GAS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG EINES WASSERSTOFF- ODER SYNTHESEGASES UND VERWENDUNG DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a method and to a device for producing a carbon dioxide low, hydrogen-rich gas or a conditioned synthesis gas from carbonaceous feedstock by pyrolysis and/or steam reforming reaction. According to the invention, the pyrolysis and/or the steam reforming reaction of the carbonaceous feedstock is carried out in the presence of an exothermic CO₂-binding absorbing material in such a manner that any carbon dioxide produced is completely or partially in a controlled manner separated from the product gas produced, thereby providing it in the form of a carbon dioxide low, hydrogen-rich gas or a conditioned synthesis gas. In a second process step, the absorbing material is periodically regenerated by a thermal desorption reaction while releasing CO₂. The invention also relates to the use of the method and device for the stationary or mobile production of a hydrogen gas for stationary and mobile fuel cell systems or of a conditioned synthesis gas for example for the methanol synthesis.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines kohlendioxidarmen, wasserstoffreichen Gases oder eines konditionierten Synthesegases aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff unter Anwendung einer Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktion. Erfindungsgemäss wird die Pyrolyse und/oder die Dampfreformierung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs in Gegenwart eines exotherm CO₂-bindenden Absorbmaterials derart durchgeführt, dass gebildetes Kohlendioxid vollständig oder kontrolliert partiell vom erzeugten Produktgas abgetrennt wird, das dadurch als kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas oder konditioniertes Synthesegas bereitsteht. In einem zweiten Prozessschritt wird das Absorbmaterial periodisch durch eine thermische Desorptionsreaktion unter CO₂-Freisetzung regeneriert. Verwendung z.B. zur stationären und mobilen Erzeugung eines Wasserstoffgases für stationäre und mobile Brennstoffzellensysteme oder eines konditionierten Synthesegases beispielsweise zur Methanolsynthese.



WO 01/23302 A1

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG EINES WASSERSTOFF-ODER SYNTHESGASES
UND VERWENDUNG DERSELBEN

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines kohlendioxidarmen, wasserstoffreichen Gases oder eines konditionierten Synthesegases aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff unter Anwendung einer Pyrolyse- und/oder einer Dampfreformierungsreaktion sowie auf eine Verwendung einer derartigen Vorrichtung.

Mit solchen Verfahren und Vorrichtungen lassen sich beispielsweise regenerative oder fossile Energieträger umsetzen, um Wasserstoffgas zu gewinnen, das als umweltfreundlicher Brennstoff in mobilen und stationären Anwendungen, wie Brennstoffzellenfahrzeugen und Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken, verwendet werden kann, oder um Sekundärenergieträger, wie Methanol, aus biogenen Einsatzstoffen (Biomasse) über die Zwischenstufe des Synthesegases zu erzeugen.

Zur Gewinnung von wasserstoffreichem Gas sind Dampfreformierungsanlagen bekannt, in denen in einem Reformierungsreaktor Methanol, Benzin, Erdgas oder ein ähnlicher kohlenstoffhaltiger Einsatzstoff unter Einsatz von Wasserdampf endotherm reformiert wird. Aus dem Produktgas kann über eine in den Re-

formierungsreaktor integrierte oder diesem nachgeschaltete Wasserstoffabtrennmembran selektiv Wasserstoff abgetrennt werden. Zusätzlich oder alternativ dazu kann über eine sogenannte CO-Shiftstufe das Produktgas des Reformierungsreaktors über die Wassergas-Gleichgewichtsreaktion von Kohlenmonoxid gereinigt werden. Eine Verminderung des CO-Gehaltes kann auch durch eine partielle CO-Oxidation oder eine CO-Methanisierung erfolgen. Die CO-Shiftreaktion erfolgt typischerweise bei etwas niedrigeren Temperaturen von z.B. bis zu 700°C an geeigneten Katalysatormaterialien, wie z.B. Cu/ZnO oder Fe/Cr-Oxiden. Die Gasreinigung bzw. Gaskonditionierung zur Erzielung eines kohlenmonoxidarmen, wasserstoffreichen Gases kann auch aus einer zweistufigen CO-Shiftreaktion mit einer Hochtemperatur-Shiftstufe und einer Niedertemperatur bestehen. Die endotherme Dampfreformierung wird typischerweise bei Temperaturen von z.B. 600°C bis 900°C mit einem geeigneten, z.B. nickelhaltigen Katalysatormaterial durchgeführt. Die Wasserstoffherzeugung aus Methanol ist neuerdings besonders für den Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen von Interesse und erfolgt z.B. an Cu/ZnO-Katalysatoren auch schon bei niedrigen Temperaturen zwischen etwa 200°C und 300°C. Ausreichend niedrige CO-Konzentrationen sind insbesondere zur Anwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, wie PEM-Brennstoffzellen, erforderlich. Bei Bedarf kann vom CO-gereinigten Produktgas reiner Wasserstoff z.B. durch einen Druckwechseladsorptionsprozeß (PSA) abgetrennt werden, wobei das Restgas (Retentat) zur indirekten Beheizung des Dampfreformierungsreaktors dienen kann.

In der Veröffentlichung J.A. Cole und R.K. Lyon, Practical Applications of Unmixed Combustion, Beitrag Nr. 97F-114, Proc. of the 1997 Fall Meeting of the Combustion Institute, California ist ein sogenannter UMC(Unmixed Combustion)-Prozeß beschrieben, der zur Dampfreformierung von z.B. Methan in einem Dreischrittprozeß unter Einsatz eines Nickelkatalysators und optional von Calciumoxid verwendet werden kann. In einem ersten Prozeßschritt erfolgt die eigentliche Methanreformie-

rung bei einer Temperatur von ca. 700°C am heißen Nickelkatalysator, der auf einen keramischen Träger aufgebracht ist, wobei im Fall des zusätzlichen Einsatzes von Calciumoxid dieses zusätzlich Wärme bereitstellt, indem es unter Umwandlung in Calciumcarbonat CO_2 exotherm bindet, d.h. chemisch absorbiert. In einem zweiten Prozeßschritt wird der durch die endotherme Reformierung abgekühlte Nickelkatalysator unter Luftzufuhr oxidiert und dadurch auf eine Temperatur von ca. 850°C aufgeheizt. Gleichzeitig kann gebildetes Calciumcarbonat unter CO_2 -Freisetzung wieder in Calciumoxid (CaO) calciniert werden, was dem Desorptionsvorgang des CaO/CaCO_3 -Systems entspricht. In einem dritten Prozeßschritt wird durch Methanzufuhr das aufgeheizte Nickeloxid wieder zu metallischem Nickel reduziert, wonach der aufgeheizte Nickelkatalysator wieder zur Verwendung in der Reformierungsreaktion zur Verfügung steht.

Des weiteren ist zur Dampfreformierung von Methan ein sogenannter sorptionsunterstützter Reaktionsprozeß (SERP-Prozeß) bekannt, bei dem die Reformierungsreaktion von Methan in Gegenwart eines Kaliumcarbonat/Hydrotalcit-Systems als CO_2 -Adsorbens bei Temperaturen von 300°C bis 500°C und einem Druck von ca. 10 atm abläuft, siehe J.R. Hufton et al., Adsorption-Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production, AIChE Journal Band 45 Nr. 2, Seite 248, 1999. Die Regeneration des Adsorbens, welches das CO_2 während der Reformierungsreaktion chemisorbiert, erfolgt durch eine Druckwechseladsorption (PSA) bzw. eine Erniedrigung des CO_2 -Partialdrucks.

Es ist bekannt, durch Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe und nachfolgende Dampfreformierung Synthesegas, d.h. ein Gas, welches Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid enthält, zu gewinnen, das dann in gewünschter Weise weiterverarbeitet werden kann, z.B. zur Wasserstofferzeugung oder zur Synthese eines anderen Brennstoffs, wie Methanol. Speziell zur Methanolsynthese ist ein Synthesegas mit nur geringem Anteil an inerten Gaskomponenten und mit einem hohen Wasser-

stoffanteil erforderlich, wobei ein H_2/CO -Verhältnis größer als zwei optimal ist, da dann auf einen Shiftreaktor verzichtet werden kann. Bei der Vergasung von Biomasse entsteht bedingt durch die stöchiometrische Zusammensetzung stets ein Gas mit einem demgegenüber geringeren Wasserstoffgehalt bzw. einem zu hohen Kohlenstoffgehalt in Form von CO_2 , so daß dieses aus dem erzeugten Produktgas abgetrennt werden muß.

Bei einem in der Patentschrift DE 197 55 693 C1 beschriebenen Verfahren wird ein organischer Einsatzstoff in einem Pyrolysereaktor umgesetzt und das dadurch gewonnene Produktgas einer Dampfreformierung unterzogen. Als Katalysatoren für die Dampfreformierung werden z.B. Dolomit, Calcit oder ein Nickelmaterial verwendet. Der Pyrolyserückstand, d.h. Pyrolysekoks, wird zusammen mit einem inerten Wärmeträgermedium einer Feuerung zugeführt und dort unter Aufheizung des Wärmeträgermediums verbrannt. Das dadurch aufgeheizte Wärmeträgermedium wird wieder in den Pyrolysereaktor rückgespeist. Ein ähnliches Verfahren zur Synthesegaserzeugung aus Biomasse, wie es in der Veröffentlichung M.A. Paisley und G. Farris, Development and Commercialization of a Biomass Gasification/ Power Generation System, Proc. 2nd Biomass Conference of the Americas, Portland/Oregon, 1995, Seite 553 beschrieben ist, verwendet zwei getrennte, miteinander gekoppelte zirkulierende Wirbelschichtreaktoren. Im einen Reaktor wird die Biomasse unter Zugabe von Wasserdampf und eines erhitzten inerten Wärmeträgers, wie Sand, in die flüchtigen Komponenten und Pyrolysekoks überführt. Der Pyrolysekoks wird zusammen mit dem Wärmeträger abgetrennt und im anderen Reaktor unter Luftzutritt verbrannt. Der Wärmeträger nimmt die entstehende Wärme auf und wird wieder in den Pyrolyse/Vergasungs-Reaktor rückgeführt.

Als ein weiterer Verfahrensprozeß speziell zur Umsetzung kohlenartiger, fester Einsatzstoffe, insbesondere von Kohle selbst, in ein wasserstoffhaltiges Gas ist deren Vergasung in Anwesenheit von Wasserdampf bekannt. In einer als CO_2 -

Akzeptorprozeß bekannten Variante der Kohlevergasung wird ein exotherm CO_2 -bindendes Absorbermaterial eingesetzt, um durch CO_2 -Bindung die nötige Vergasungswärme bereitzustellen und ein Produktgas zu erzeugen, das vor allem Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthält, siehe die Patentschrift US 4.191.540 und den Zeitschriftenaufsatz R. F. Oetman, Stand des OCR/AGA-Kohlevergasungsprogrammes, gas wärme international Band 23 Nr. 8, Seite 301, August 1974.

In der Patentschrift US 4.353.713 ist ein Vergasungsverfahren für einen kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff beschrieben, bei dem ein CaO/CaCO_3 -System zur Wärmebereitstellung eingesetzt wird. Der Einsatzstoff wird durch Inkontaktbringen mit heißem CaO , z.B. in Form von Dolomit, einer Vergasung unterzogen, wobei die benötigte Wärme durch exotherme Bindung eines Teils des entstehenden CO_2 durch das CaO unter Umwandlung desselben in CaCO_3 bereitgestellt wird. Der verbliebene Rückstand wird dann verbrannt, wobei gleichzeitig CaCO_3 unter CO_2 -Freisetzung zu CaO rückgewandelt wird. Das wiedergewonnene CaO wird wieder der Pyrolyse zugeführt. Das Rohproduktgas wird einer Gasreinigungsstufe zugeführt, die unter anderem das noch im Rohproduktgas enthaltene CO_2 abtrennt, das dann wenigstens teilweise wieder zur Pyrolyse- und Reformierungsstufe rückgeführt wird.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung der eingangs genannten Art sowie einer vorteilhaften Verwendung derselben zugrunde, mit denen ein kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas oder ein für eine gewünschte Verwendung konditioniertes Synthesegas mit relativ geringem Aufwand effektiv aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff durch Pyrolyse und/oder Dampfreformierung erzeugt werden kann.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 9 sowie einer Verwendung mit den Merkmalen des Anspruchs 15 oder 16.

Beim Verfahren nach Anspruch 1 erfolgt die Umsetzung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs in einem ersten Prozeßschritt in Gegenwart eines exotherm CO_2 -bindenden Absorbermaterials mit einer speziellen Prozeßführung derart, daß entstehendes CO_2 entweder vollständig oder aber kontrolliert partiell durch die Wirkung des Absorbermaterials vom erzeugten Produktgas abgetrennt wird. Dadurch steht bereits ausgangs der Pyrolyse und/oder Dampfreformierung ein kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas oder ein konditioniertes Synthesegas mit gewünschtem CO_2 -Anteil für eine weitere Verwendung zur Verfügung, ohne daß hierzu ein zusätzlicher CO_2 -Abtrennprozeß nachgeschaltet werden muß. Mit anderen Worten kann das gewünschte Produktgas in einer "Eintopfreaktion" ohne nachgeschaltete Gasreinigungsprozesse schon am Ausgang der zur Umsetzung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs verwendeten Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit bereitgestellt werden. In dieser Eintopfreaktion läßt sich die vollständige oder kontrolliert partielle CO_2 -Abtrennung bei der Pyrolyse und/oder Dampfreformierung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffes mit einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes der Dampfreformierungs- und der Shiftreaktion und einer Einkopplung der Reaktionswärme aus der exothermen CO_2 -Absorption kombinieren. In einem zweiten Prozeßschritt wird das Absorbermaterial durch eine thermische Desorptionsreaktion unter Freisetzung des zuvor gebundenen CO_2 regeneriert, das dadurch vom Produktgas getrennt bleibt und bei Bedarf einer gewünschten Nutzung zugeführt werden kann. Vorzugsweise erfolgt die thermische Desorptionsreaktion durch direkte Beheizung in einem Abgasstrom einer Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes, bei dem es sich insbesondere um den kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff handeln kann, oder durch indirekte Beheizung über einen Wärmeübertrager, wobei der letztgenannte Fall besonders zur Bereitstellung von reinem CO_2 geeignet ist.

Vorteilhaft verwendbare, exotherm CO₂-bindende Absorbermaterialien sind im Anspruch 2 angegeben.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren beinhaltet der erste Prozeßschritt eine Dampfreformierung mit vollständiger CO₂-Abtrennung durch das Absorbermaterial, wodurch ein im wesentlichen CO₂-freies, wasserstoffreiches Gas als Produktgas bereitgestellt wird. Die Dampfreformierung erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen etwa 200°C und etwa 900°C in einem adiabatischen Reaktor, wobei der Energiebedarf der Dampfreformierung durch die exotherme CO₂-Bindung an das Absorbermaterial aufgebracht wird.

Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren wird das durch die Pyrolyse und/oder die Dampfreformierung gebildete CO₂ in kontrollierter, d.h. steuer- oder regelbarer Weise nur partiell durch das Absorbermaterial gebunden und damit abgetrennt. Die Einstellung der CO₂-Abtrennung erfolgt derart, daß im Produktgas ein bestimmter, gewünschter CO₂-Anteil und damit über die Shiftreaktion auch ein gewünschter CO-Anteil verbleibt, wie er für ein konditioniertes Synthesegas gefordert wird, beispielsweise zur Methanolsynthese.

Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Verfahren beinhaltet der erste Prozeßschritt zum einen eine Pyrolyse des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs und zum anderen eine Dampfreformierung des gebildeten Pyrolyseproduktgases. Mindestens einer der beiden Prozesse läuft in Gegenwart des exotherm CO₂-bindenden Absorbermaterials ab, so daß das gebildete CO₂ vollständig oder kontrolliert partiell abgetrennt werden kann. Die beiden Reaktionsprozesse können hierbei auch gemeinsam in einem einzigen Reaktor ablaufen.

Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Verfahren erfolgt die Regeneration des Absorbermaterials im zweiten Prozeßschritt im Rahmen einer Verbrennung von Pyrolysekoks, die in Gegenwart des Absorbermaterials durchgeführt wird. Das Absor-

bermaterial dient dabei sowohl als chemischer Wärmeerzeuger bei der Pyrolyse und gegebenenfalls auch bei einer zusätzlichen Dampfreformierung wie auch als Wärmeträger zum Transport wenigstens eines Teils der Verbrennungswärme aus der Pyrolysekoksverbrennung zum Pyrolyseprozeß und gegebenenfalls zum Reformierungsprozeß.

Bei einem nach Anspruch 7 weitergebildeten Verfahren wird im ersten Prozeßschritt ein kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas erzeugt, das dann einem Methanisierungsprozeß zur CO-Reinigung unterworfen wird. Die CO-Reinigung durch Methanisierung ist im vorliegenden Fall deshalb problemlos möglich, weil das Produktgas keinen für die Methanisierung störenden, zu hohen CO₂-Anteil enthält. Mit dem so weitergebildeten Verfahren kann insbesondere ein ausreichend von Kohlenmonoxid gereinigtes Wasserstoffgas zur Speisung von Brennstoffzellen bereitgestellt werden.

Bei einem nach Anspruch 8 weitergebildeten Verfahren wird im Kaltstartfall Wasser flüssig oder dampfförmig in den Pyrolyse- bzw. Dampfreformierungs-Reaktionsraum injiziert, wodurch das Absorbermaterial unter Bildung von Hydroxiden hydratisiert wird. Durch die zugehörige Hydratisierungsenthalpie kann der Reaktionsraum rasch aufgeheizt und damit auf die zur Durchführung der Pyrolyse bzw. Dampfreformierung erforderliche Temperatur gebracht werden. Das Wasser kann im Überschuß gleichzeitig mit dem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff oder aber vor Zugabe des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffes injiziert werden.

Die Vorrichtung nach Anspruch 9 eignet sich insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, indem sie eine entsprechende Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit, eine Desorptionseinrichtung und geeignete Prozeßeinstellmittel umfaßt, welche die CO₂-Abtrennung durch das exotherm CO₂-bindende Absorbermaterial so ein-

stellen, daß diese vollständig oder definiert partiell auf einen vorgegebenen CO₂-Konzentrationsollwert erfolgt.

Eine nach Anspruch 10 weitergebildete Vorrichtung umfaßt wenigstens zwei parallele Reaktoreinheiten, die alternierend im Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsbetrieb einerseits und im Desorptionsbetrieb andererseits betrieben werden. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Produktgaserzeugung.

Bei einer nach Anspruch 11 weitergebildeten Vorrichtung beinhaltet die Desorptionseinrichtung eine Desorptionsreaktoreinheit und geeignete Mittel, um ihr zu regenerierendes Absorbermaterial von der Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit zuzuführen und regeneriertes Absorbermaterial wieder zurückzuspeisen. Auch mit einem solchen Absorbermaterial-Kreislauf läßt sich eine kontinuierliche Produktgaserzeugung realisieren. In einer weiteren Ausgestaltung umfaßt diese Vorrichtung gemäß Anspruch 12 eine Pyrolysereaktoreinheit und eine davon getrennte Dampfreformierungsreaktoreinheit, und die Desorptionsreaktoreinheit ist von einer Pyrolysekoksverbrennungseinheit gebildet. Das Absorbermaterial wird im Kreislauf zwischen der Pyrolysereaktoreinheit und/oder der Dampfreformierungsreaktoreinheit einerseits und der Pyrolysekoksverbrennungseinheit andererseits geführt.

Bei einer nach Anspruch 13 weitergebildeten Vorrichtung sind der Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit Mittel zur selektiven Wasserstoffabtrennung zugeordnet, wodurch unmittelbar ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Produktgas erhalten werden kann. Die Wasserstoffabtrennmittel können in die Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit integriert oder dieser nachgeschaltet sein. In einer weiteren Ausgestaltung dieser Vorrichtung sind gemäß Anspruch 14 Mittel zur Zuführung des Retentats aus der Wasserstoffabtrennung zur thermischen Desorptionsreaktion vorgesehen, wo das Retentat als Brenngas verwendet werden kann.

Bei einer in Anspruch 15 angegebenen Verwendung wird die erfindungsgemäße Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 dazu genutzt, mit dem erzeugten wasserstoffreichen Produktgas ein Brennstoffzellensystem zu speisen. Gleichzeitig wird das Anodenabgas des Brennstoffzellensystems einer Desorptionsreaktoreinheit, in welcher das exotherm CO_2 -bindende Absorbermaterial regeneriert wird, als Brenngas zugeführt.

Bei einer in Anspruch 16 angegebenen Verwendung wird eine erfindungsgemäße Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 für ein MCFC-Brennstoffzellensystem genutzt, wobei das während der thermischen Desorption des Absorbermaterials freigesetzte CO_2 direkt einer Luftelektrode des Brennstoffzellensystems zugeführt wird. Dadurch kann die ansonsten für MCFC-Brennstoffzellensysteme notwendige CO_2 -Rezyklierung entfallen.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm für die Erzeugung eines im wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden, CO_2 -freien Gases in einer Eintopfreaktion aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff,

Fig. 2 ein schematisches Blockdiagramm der Erzeugung eines Synthesegases mit definierter CO_2 - und CO -Konzentration in einer Eintopfreaktion aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff mit nachgeschalteter Methanolsynthese,

Fig. 3 ein schematisches Blockdiagramm einer zur Durchführung der Gaserzeugungsverfahren gemäß den Fig. 1 und 2 geeigneten Vorrichtung mit zwei parallelen, im Wechselbetrieb arbeitenden Reaktoreinheiten,

Fig. 4 ein schematisches Blockschaltbild einer Vorrichtung entsprechend Fig. 3 zur Wasserstofferzeugung und

Fig. 5 ein schematisches Blockdiagramm einer zur Durchführung der Gaserzeugungsverfahren gemäß den Fig. 1 und 2 geeigneten Vorrichtung mit Absorbermaterial-Kreislauf.

Fig. 1 illustriert eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, als eine Eintopfreaktion, nachfolgend auch R/CA-Prozeß (Reformierungs- und CO_2 -Absorptions-Prozeß) genannt, mit vollständiger CO_2 -Abtrennung zur Erzeugung eines im wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden Produktgases, das als Brennstoff eines Brennstoffzellensystems oder anderweitig als Kraftstoff verwendet werden kann. Als Einsatzstoff kann, wie angegeben, Methanol, Benzin, Erdgas oder Biomasse, aber auch ein anderer kohlenstoffhaltiger Einsatzstoff dienen. Außer dem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff wird in jeweils benötigter Menge Wasser eingesetzt. Der R/CA-Prozeß beinhaltet charakteristischerweise eine endotherme Dampfreformierung des Einsatzstoffes in Kombination mit einer vollständigen CO_2 -Abtrennung durch die Wirkung eines exotherm CO_2 -bindenden Absorbermaterials. Als derartiges Absorbermaterial eignen sich insbesondere Metalloxide vom Typ M_xO_y oder Metalloxocarbonate vom Typ $\text{M}_x\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$, wobei M ein Metall bezeichnet, z.B. Mg, Ca, Sr, Ba, La, Mn oder Y, und x, y, und z in üblicher Weise geeignete ganze Zahlen bezeichnen. Weitere geeignete Materialien sind Hydrotalcit sowie weitere komplexe Carbonatverbindungen mit strukturerhaltender Matrix, z.B. vom Typ $(\text{M}^{2+})_x(\text{M}^{3+})_y(\text{OH})_z\text{CO}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder Mischungen der genannten Materialien. Die Absorbermaterialien für den R/CA-Prozeß können zusammen mit geeigneten Reaktionskatalysatoren, z.B. sauerstoff- und hochtemperaturresistenten Katalysatoren wie MgO oder Katalysatoren auf Ni-, Fe-, Zn- oder Cr-Basis, die mit Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) stabilisiert sein können, verwendet werden, z.B. in Form von Mischungen aus Absorber- und Katalysatorpellets oder in Form abwechselnder Be-

reiche von Absorber- und Katalysatormaterial oder in Form einer direkten Aufbringung des Katalysatormaterials auf das Absorbermaterial.

Der R/CA-Prozeß stellt den ersten Prozeßschritt des Wasserstofferzeugungsverfahrens dar, das als Hauptbestandteil eine Wasserdampfreformierungsreaktion mit gleichzeitiger CO_2 -Absorption bei Temperaturen im Bereich von 200°C bis 900°C , insbesondere von ca. 250°C bis 750°C , beinhaltet. Der Energiebedarf der endothermen Dampfreformierung wird durch die exotherme CO_2 -Absorption aufgebracht, z.B. im Fall der Verwendung von Calciumoxid als Absorptionsmittel von dessen Carbonatisierung zu CaCO_3 . Je nach Einsatzmaterial für die Reformierungsreaktion ist die Enthalpie der Gesamtreaktion im gesamten Temperaturbereich nahezu null oder leicht exotherm, so daß weder eine Beheizung, noch eine Kühlung des Reaktors notwendig ist und folglich ein einfacher adiabatischer Reaktor eingesetzt werden kann. Es versteht sich, daß bei Bedarf zusätzlich zur Reformierung eine exotherme Umsetzung, insbesondere eine partielle Oxidation des Einsatzstoffes unter Sauerstoffzufuhr vorgesehen sein kann, wenn eine autotherme Umsetzung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffes angestrebt wird. Um den Reaktionsraum im Kaltstartfall rasch auf Betriebstemperatur zu bringen, kann dem Reaktionsraum auch direkt Wasser zugegeben werden, wobei in diesem Fall eine Hydratisierung des Absorbermaterials unter Bildung von Hydroxiden stattfindet, so daß die zugehörige Hydratisierungsenthalpie zur raschen Aufheizung des Reaktionsraums verwendet werden kann.

In einem zweiten Prozeßschritt wird dann das eingesetzte Absorbermaterial periodisch wieder durch thermische Desorption regeneriert, beispielsweise das genannte CaCO_3 durch Calcinierung wieder in CaO umgewandelt, wobei das zuvor gebundene CO_2 wieder freigesetzt wird. Die Desorptionstemperatur liegt in Abhängigkeit vom verwendeten Absorbermaterial typischerweise im Bereich zwischen 300°C und 1200°C . Das CO_2 -haltige

Abgas aus der Desorptionsreaktion kann einer geeigneten Verwendung zugeführt werden, z.B. zur Speisung einer Luftelektrode eines Brennstoffzellensystems vom MCFC-Typ, d.h. mit Alkalicarbonat-Schmelzelektrolyt, wodurch eine ansonsten für dieses System vorgesehene CO_2 -Rezyklierung entfallen kann. Im Fall von Brennstoffzellenanwendungen kann zudem vorgesehen sein, das Brennstoffzellenanodenabgas als Brenngas für die thermische Desorption des Absorbermaterials einzusetzen. Wenn das im R/CA-Prozeß erzeugte Produktgas einer selektiven Wasserstoffabtrennung z.B. über eine integrierte oder nachgeschaltete Pd-Wasserstoffabtrennmembran unterzogen wird, kann auch das Retentat dieser Wasserstoffabtrennung als Brenngas für die thermische Desorption des Absorbermaterials genutzt werden. Eine Integration der Wasserstoffabtrennmembran in die den R/CA-Prozeß durchführende Reaktoreinheit ermöglicht eine zusätzliche Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten des zu erzeugenden Wasserstoffs.

Fig. 2 illustriert eine weitere Anwendung des R/CA-Prozesses, und zwar zur Erzeugung eines konditionierten Synthesegases aus Biomasse, Erdgas oder einem anderen geeigneten kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff. In diesem Fall wird durch entsprechende Einstellung der Prozeßparameter insbesondere dafür gesorgt, daß nicht das gesamte entstehende CO_2 in der zugehörigen Umsetzungsreaktoreinheit durch das exotherm CO_2 -bindende Absorbermaterial abgetrennt wird, sondern ein bestimmter, definierter CO_2 -Anteil im Produktgas verbleibt, das somit ein konditioniertes Synthesegas darstellt, das hauptsächlich aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff besteht. Im gezeigten Beispiel wird die Zusammensetzung des Synthesegases so eingestellt, daß sie für eine anschließend durchgeführte Synthese von Methanol optimal ist, das dann z.B. als Kraftstoff genutzt werden kann. Die im Vergleich zum Verfahren von Fig. 1 nur partielle CO_2 -Abtrennung und vermehrte CO-Bildung wird insbesondere dadurch bewirkt, daß nur eine geringere Menge des Absorbermaterials eingesetzt und dem Umsetzungsreaktor gegebenenfalls zusätzlich Wärme zugeführt

wird. Speziell läßt sich durch entsprechende Prozeßsteuerung ein für die Methanolsynthese optimales H_2/CO -Verhältnis einstellen.

In beiden gezeigten Verfahrensbeispielen kann im Umsetzungsreaktor für den R/CA-Prozeß bei Bedarf ein geeignetes Temperaturprofil eingestellt werden, z.B. eine höhere Eintrittstemperatur mit der Folge eines hohen Umsatzes an zugeführtem Einsatzstoff bei relativ geringer CO_2 -Absorption und eine niedrigere Austrittstemperatur mit höherer CO_2 -Absorption, wobei aus kinetischen Gründen die Absorptionstemperatur ca. $150^\circ C$ unterhalb der Gleichgewichtstemperatur gewählt werden kann.

Verfahrenstechnisch sind zwei Varianten für die Erzeugung des gewünschten Prozeßgases und die erforderliche Regenerierung des Absorbermaterials möglich. Eine erste Variante stellt der sogenannte Wechselbetrieb dar, wie er in Fig. 3 veranschaulicht ist. Hierzu werden zwei gleichartige Reaktoreinheiten R1, R2 parallel verwendet, in denen das Absorbermaterial z.B. in einem Festbett fixiert bleibt und die alternierend im Reformierungsbetrieb und Desorptionsbetrieb gefahren werden. Der jeweils im Reformierungsbetrieb arbeitende, den R/CA-Prozeß durchführende Reaktor R1 wird mit dem Einsatzstoff und Wasser gespeist und auf einer geeigneten Reformierungstemperatur T_1 gehalten, um für eine gewisse Zeitdauer t_1 die Reformierung des Einsatzstoffs unter vollständiger oder kontrolliert partieller CO_2 -Abtrennung durch das Absorbermaterial durchzuführen. Der jeweils andere Reaktor R2 wird mit einem Brennstoff, z.B. dem auch zur Reformierung verwendeten Einsatzstoff, und Sauerstoff, z.B. aus einem Luftstrom, gespeist. Durch die Verbrennung des Brennstoffs wird der Reaktor R2 auf eine ausreichend hohe Desorptionstemperatur T_2 gebracht, so daß für eine gewisse Zeitspanne t_2 das im vorangegangenen Reformierungsbetrieb gebundene CO_2 unter Rückwandlung des Absorbermaterials wieder freigesetzt wird. Sobald

diese CO₂-Desorption beendet ist, steht die Reaktoreinheit R2 wieder für den R/CA-Prozeß zur Verfügung.

Durch die im wesentlichen vollständige CO₂-Abtrennung schon im Rahmen des R/CA-Prozesses eignet sich das dadurch gelieferte Produktgas bei Bedarf auch für eine direkte CO-Reinigung mittels Methanisierung, ohne daß dieser eine separate CO₂-Abtrennstufe vorgeschaltet werden muß. Damit kann beispielsweise den Brennstoffzellen eines Brennstoffzellensystems ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Brenngas zur Verfügung gestellt werden, das ausreichend von störendem Kohlenmonoxid gereinigt ist. Die Methanisierung läuft hierbei ohne Behinderung durch einen zu hohen CO₂-Anteil im Produktgas ab, da das Produktgas bereits inhärent im wesentlichen von CO₂ frei ist.

Eine etwas detailliertere Systemauslegung für diesen Wechselbetrieb ist in Fig. 4 für den Fall der Wasserstoffherzeugung dargestellt. Dabei ist der Reformierungsreaktionspfad mit Reaktortemperaturen von typischerweise bis etwa 750°C mit durchgezogenen Linien und der Absorbermaterial-Regenerationspfad mit Reaktortemperaturen von typischerweise etwa 1000°C mit gestrichelten Linien symbolisiert. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, werden der zugeführte Einsatzstoff (Brennstoff) über einen nicht gezeigten Wärmeübertrager sowie das Reaktionswasser ebenfalls über einen Wärmeübertrager W1 vorgeheizt und dem jeweils reformierenden Reaktor zugeführt. Bei Einsatz von CaO als Absorbermaterial entsteht im reformierenden Reaktor CaCO₃, das anschließend in einem Abgasstrom bei ca. 1000°C regeneriert wird. Zur Bereitstellung dieses heißen Abgasstroms wird der Brennstoff mit Luft, die über einen weiteren Wärmeübertrager W2 vorgeheizt wird, in einem Brenner B1 verbrannt. Nach Aufheizung des jeweils im Desorptionsbetrieb gefahrenen Reaktors wird das Verbrennungsabgas über den luft erhitzenden Wärmeübertrager W2 abgeführt. Der im reformierenden Reaktor in einer Eintopfreaktion erzeugte Wasserstoff wird über den wassererhitzenden Wärmeübertrager W1

geleitet und dann der gewünschten Nutzung zugeführt. Es versteht sich, daß bei Verwendung anderer Absorbermaterialien die genannten Reaktortemperaturen gegebenenfalls geeignet zu modifizieren sind. Die beiden Reaktoren R1, R2 beinhalten je ein Feinfilter F1, F2 zur Abtrennung des erzeugten Produktgases vom Absorbermaterial. Bei Bedarf kann dieses Filter F1, F2 durch eine Wasserstoffabtrennmembran ersetzt werden, um dem Reaktionsgleichgewicht neben CO_2 auch Wasserstoff zu entziehen und es damit praktisch vollständig zur Produktseite hin zu verschieben. Alternativ kann eine Wasserstoffabtrennstufe den beiden Reaktoren R1, R2 nachgeschaltet sein. Das Retentat der Wasserstoffabtrennung kann wieder in die Reaktoren R1, R2 zurückgeführt oder aber im Brenner B1 genutzt werden.

Als Alternative des erläuterten Wechselbetriebs mit wenigstens zwei parallelen, gleichartigen Reaktoreinheiten kann ein Wechselbetrieb einer einzigen Reaktoreinheit vorgesehen sein, wenn auf eine kontinuierliche Produktgaserzeugung verzichtet werden kann. Bei dieser Vorgehensweise kann dann ein geeigneter Zwischenspeicher für erzeugtes Produktgas oder eine elektrische Zwischenspeicherung der erzeugten Energie in Form einer Batterie eingesetzt werden, um die Zeiträume zu überbrücken, in welchen die Reaktoreinheit im Desorptionsbetrieb gefahren wird.

Als zweite Variante kann die Produktgaserzeugung und Absorbermaterialregenerierung mit Hilfe eines Absorbermaterial-Kreislaufs kontinuierlich erfolgen. Dies ist in Fig. 5 illustriert. Hierbei werden zwei unterschiedliche Reaktoreinheiten R3, R4 verwendet, von denen die eine speziell zur Durchführung des R/CA-Prozesses und die andere speziell zur Durchführung der CO_2 -Desorption ausgelegt sind, d.h. jede der beiden Reaktoreinheiten R3, R4 wird mit gleichbleibender Funktion und somit im allgemeinen gleichbleibenden Prozeßparametern betrieben. So wird der in Fig. 5 obere Reaktor R3 stets mit dem zu reformierenden Einsatzstoff und Wasser gespeist und im

Reformierungsbetrieb gefahren, während der in Fig. 5 untere Reaktor R4 mit Brennstoff und Sauerstoff gespeist und im Desorptionsbetrieb gefahren wird. Im Gegensatz zur Anordnung von Fig. 3 ist das Absorbermaterial im Beispiel von Fig. 5 nicht in den Reaktoreinheiten R3, R4 fixiert, sondern kann durch entsprechende herkömmliche Mittel zwischen den beiden Reaktoreinheiten R3, R4 im Kreislauf transportiert werden. Nicht mehr weiter CO₂-aufnahmefähiges Absorbermaterial, z.B. in Metallcarbonatform (MC), wird vom reformierenden Reaktor R3 zum Desorptionsreaktor R4 transportiert, während umgekehrt im Desorptionsreaktor R4 von CO₂-befreites Absorbermaterial, z.B. in Metalloxidform (MO), wieder in den Reformierungsreaktor R3 rückgespeist wird.

Bei allen oben erläuterten Verfahrensvarianten kann die thermische Desorption bei Bedarf nicht nur, wie angegeben, durch direkte Beheizung des zu regenerierenden Absorbermaterials in einem heißen Verbrennungsabgas erfolgen, sondern alternativ auch durch eine indirekte Beheizung unter Einsatz eines entsprechenden Wärmeübertragers. In diesem Fall wird das frei werdende CO₂ nicht mit dem aufheizenden Abgas vermischt, sondern bleibt davon getrennt, so daß sich diese Prozeßführung der thermischen Desorption besonders dafür eignet, reines CO₂ als ein Nebenprodukt zu gewinnen.

Anstelle der Reformierungsreaktion oder aber vorzugsweise dieser vorgeschaltet kann das erfindungsgemäße Verfahren auch eine Pyrolysereaktion mit integrierter vollständiger bzw. kontrolliert partieller CO₂-Abtrennung umfassen, insbesondere zur Erzeugung eines kohlendioxidarmen, wasserstoffreichen Gases oder eines konditionierten Synthesegases durch Biomassevergasung. Dazu kann irgendeines der eingangs erwähnten herkömmlichen Pyrolyseverfahren entsprechend modifiziert werden. Diese Modifikation umfaßt das Einbringen von exotherm CO₂-bindendem Absorbermaterial in einer Menge bzw. einem Materialfluß, die/der geeignet ist, die gewünschte vollständige oder kontrolliert partielle CO₂-Abtrennung zu bewirken. Eine

der Pyrolyse und gegebenenfalls der damit kombinierten Dampf-reformierung nachgeschaltete, separate herkömmliche CO₂-Abtrennung kann entfallen.

Speziell eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Implementierung in eine Anlage zur Biomassevergasung, bei welcher der organische Einsatzstoff in einer zugehörigen Pyroly-sereaktoreinheit einer Pyrolyse unterzogen, das entstehende Pyrolysegas in einer integrierten oder separaten Dampfrefor-mierungsreaktoreinheit einer Dampfreformierung unterzogen und der Pyrolysekoks in einer Pyrolysekoksverbrennungseinheit verbrannt wird, um die entstehende Verbrennungswärme für die Dampfreformierung zu nutzen. In ein solches System wird nun das exotherm CO₂-bindende Absorbermaterial z.B. unter teil-weisem Ersatz eines herkömmlicherweise verwendeten Wärmeträ-gers eingesetzt. Die Regeneration des Absorbermaterials er-folgt vorzugsweise in der Pyrolysekoksverbrennungseinheit, so daß kein separater Desorptionsreaktor erforderlich ist. Rege-neriertes Absorbermaterial wird in die Pyrolysereaktoreinheit und/oder die Dampfreformierungsreaktoreinheit eingespeist. Während der Pyrolyse, z.B. bei einem Temperaturniveau von je nach Einsatzmaterial ca. 500°C, nimmt das Absorbermaterial gebildetes CO₂ unter Abgabe der exothermen Reaktionswärme auf, während es nach Einbringen in die Feuerung der Pyrolyse-koksverbrennungseinheit das zuvor aufgenommene CO₂ bei Tempe-raturen von z.B. etwa 1000°C wieder abspaltet. Je nach Anteil von Absorbermaterial einerseits und anderem, festem, inertem Wärmeträgermaterial wird die Feuerungswärme der Pyrolysekoks-verbrennungseinheit als fühlbare Wärme und als "chemische Wärme" in die Pyrolyse- bzw. Reformierungsreaktoreinheit ein-getragen. In der Dampfreformierungsreaktoreinheit bewirkt die direkte CO₂-Abtrennung eine entsprechende Verschiebung des Reformierungsgleichgewichtes zugunsten des Produktgases. Auch bei dieser Systemauslegung kann ein gewünschtes Temperatur-profil für den Pyrolyseaktor bzw. den kombinierten Pyroly-se- und Dampfreformierungsreaktor eingestellt werden, z.B. eine gegenüber der Eintrittstemperatur niedrigere Austritts-

temperatur. In der Dampfreformierungsreaktoreinheit kann zudem bei der Pyrolysegasreformierung auch eine katalytische Teercrackung, z.B. an Dolomit, erfolgen. Es sei angemerkt, daß neben dem Einbringen des Absorbermaterials in geeigneter Menge und der Einstellung entsprechender Prozeßbedingungen zur Gewährleistung der damit erzielbaren, integrierten chemischen CO₂-Absorption keine weiteren nennenswerten Modifikationen der bekannten Pyrolysesysteme bzw. kombinierten Pyrolyse-/Reformierungssysteme zur Implementierung der vorliegenden Erfindung erforderlich sind.

Wie sich aus der obigen Beschreibung einiger Ausführungsformen der Erfindung ergibt, lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung zahlreiche Vorteile erzielen, insbesondere in der Realisierung als reiner Reformierungsprozeß (R/CA-Prozeß) oder als kombinierter Pyrolyse- und Reformierungsprozeß (PR/CA-Prozeß), jeweils mit integrierter CO₂-Absorption durch das eingesetzte, chemisch exotherm CO₂-bindende Absorbermaterial dergestalt, daß das fertige, gewünschte Produktgas, d.h. ein ausreichend kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas oder ein konditioniertes Synthesegas, direkt in einer Eintopfreaktion am Ausgang der Pyrolyse- bzw. Reformierstufe bereitsteht. Die Erfindung ist besonders auch für Reformierungsprozesse in mobilen Anwendung geeignet und erlaubt unter anderem ein schnelles Aufheizen des R/CA-Reaktors beim Kaltstart, was besonders im Fahrzeugbetrieb von Bedeutung ist. Dies läßt sich durch eine Wasserinjektion in den Reaktor erreichen, die aufgrund der exothermen Hydratisierungsenthalpie des Absorbermaterials dafür sorgt, daß der Reaktor rasch seine normale Reformierungsbetriebstemperatur erreicht. Gut eignet sich die Erfindung auch für den stationären Einsatz zur Wasserstoff- bzw. Brenngaserzeugung für die Strom-/Wärmeerzeugung in Gasmotor- oder Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß viele der CO₂-Absorbermaterialien gleichzeitig katalytische Eigenschaften bezüglich der Shiftreaktion zeigen, z.B. Dolomit, und bei

Verwendung von basischem Metalloxid/-carbonat als Absorbermaterial Sauerstoffe, wie schwefelhaltige Gase etc., aus dem Rohgas entfernt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines kohlendioxidarmen, wasserstoffreichen Gases oder eines konditionierten Synthesegases aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff unter Anwendung einer Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktion, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß

- in einem ersten Prozeßschritt die Pyrolyse und/oder Dampfreformierung des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs in Gegenwart eines exotherm CO_2 -bindenden Absorbermaterials derart durchgeführt wird, daß gebildetes Kohlendioxid vollständig oder kontrolliert partiell durch das Absorbermaterial vom erzeugten Produktgas abgetrennt wird, das dadurch als kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas oder konditioniertes Synthesegas bereitsteht, und
- in einem zweiten Prozeßschritt das Absorbermaterial periodisch durch eine thermische Desorptionsreaktion unter CO_2 -Freisetzung regeneriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Absorbermaterial ein Metalloxid vom Typ M_xO_y oder Metalloxocarbonat vom Typ $\text{M}_x\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$, wobei M Mg, Ca, Sr, Ba, La, Mn oder Y bezeichnet und x, y, und z ganze Zahlen bezeichnen, oder Hydrotalcit oder eine komplexe Carbonatverbindung mit strukturerhaltender Matrix vom Typ $(\text{M}^{2+})_x(\text{M}^{3+})_y(\text{OH})_z\text{CO}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder eine Mischung der genannten Materialien verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der erste Prozeßschritt eine Dampfreformierung mit einer Temperatur von etwa 200°C bis etwa 900°C mit im wesentlichen vollständiger CO_2 -Abtrennung durch das Absorbermaterial zur Erzeugung eines im wesentlichen CO_2 -freien, wasserstoffreichen Gases beinhaltet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der erste Prozeßschritt eine kontrollierte partielle CO₂-Abtrennung durch das Absorbermaterial zur Erzeugung eines konditionierten Synthesegases mit einem vorgegebenen, für eine anschließende Synthesereaktion passenden CO₂-Anteil beinhaltet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der erste Prozeßschritt eine Pyrolyse des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffes und eine Dampfreformierung des Pyrolyseproduktgases beinhaltet, wobei die Pyrolyse und/oder die Dampfreformierung in Gegenwart des exotherm CO₂-bindenden Absorbermaterials erfolgen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Prozeßschritt eine Pyrolyse des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffes in Gegenwart des exotherm CO₂-bindenden Absorbermaterials erfolgt und der zweite Prozeßschritt eine Pyrolysekoksverbrennung beinhaltet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Prozeßschritt ein kohlendioxidarmes, wasserstoffreiches Gas erzeugt und dieses anschließend einem Methanisierungsprozeß zur CO-Reinigung unterworfen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Kaltstart Wasser im Überschuß oder vor Zugabe des kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffs in einen das CO₂-bindende Absorbermaterial enthaltenden Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungs-Reaktionsraum injiziert wird, bis der Reaktionsraum seine Betriebstemperatur erreicht.

9. Vorrichtung zur Erzeugung eines kohlendioxidarmen, wasserstoffreichen Gases oder eines konditionierten Synthesegases aus einem kohlenstoffhaltigen Einsatzstoff unter Anwen-

nung einer Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktion, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

g e k e n n z e i c h n e t d u r c h

- wenigstens eine Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit (R1, R2) zur Pyrolyse und/oder Dampfreformierung des Einsatzstoffes in Gegenwart eines exotherm CO₂-bindenden, Kohlendioxid vollständig oder kontrolliert partiell aus dem erzeugten Produktgas abtrennenden Absorbermaterials und
- eine Einrichtung zur periodischen thermischen Desorption des Absorbermaterials unter CO₂-Freisetzung.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß zwei parallele Reaktoreinheiten (R1, R2) vorgesehen sind, von denen alternierend die eine im Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsbetrieb und die andere im Desorptionsbetrieb arbeitet, in welchem durch die Desorptionseinrichtung die thermische Desorption des Absorbermaterials durchgeführt wird.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Desorptionseinrichtung eine Desorptionsreaktoreinheit (R4), Mittel zur Zuführung von zu regenerierendem Absorbermaterial von der Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit (R3) zur Desorptionsreaktoreinheit und Mittel zur Zuführung von regeneriertem Absorbermaterial zur Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit umfaßt.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß eine Pyrolysereaktoreinheit und eine in diese integrierte oder an diese angekoppelte Dampfreformierungsreaktoreinheit sowie eine die Desorptionsreaktoreinheit bildende Pyrolysekoksverbrennungseinheit vorgesehen sind, der zu regenerierendes Absorbermaterial aus der Pyrolysereaktoreinheit und/oder der Dampfreformierungsreaktoreinheit zugeführt und aus der regeneriertes Absorbermaterial zur Pyrolysereak-

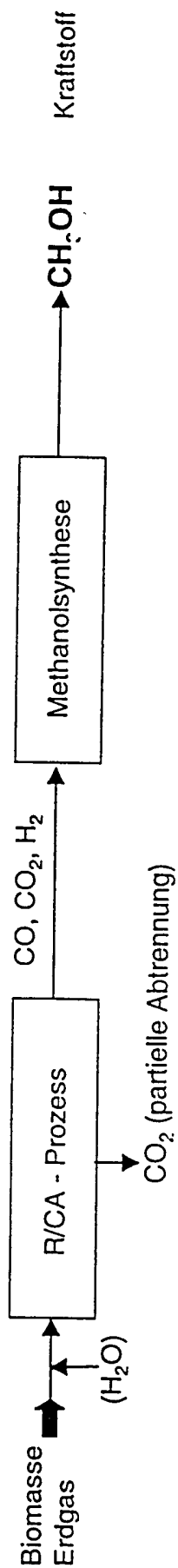
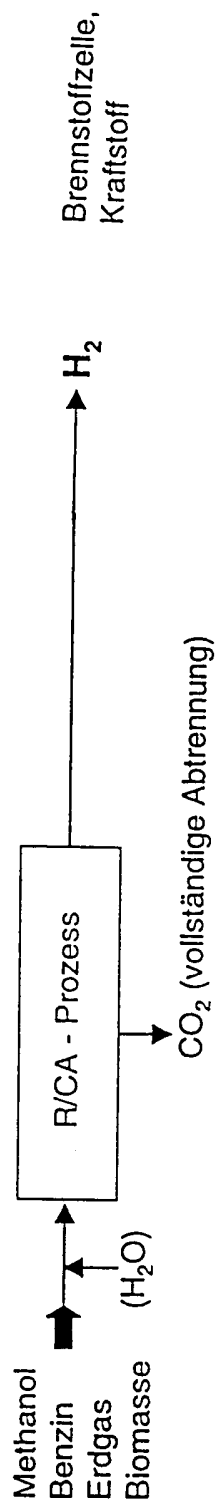
toreinheit und/oder zur Dampfreformierungsreaktoreinheit rückgeführt wird.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, weiter gekennzeichnet durch Mittel zur selektiven Wasserstoffabtrennung, die der Pyrolyse- und/oder Dampfreformierungsreaktoreinheit zugeordnet sind.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, weiter gekennzeichnet durch Mittel zur Zuführung des Retentats der selektiven Wasserstoffabtrennung als Brenngas zur thermischen Desorption des Absorbermaterials.

15. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 zur Speisung eines Brennstoffzellensystems mit erzeugtem kohlendioxidarmem, wasserstoffreichem Gas, wobei das Anodenabgas des Brennstoffzellensystems als Brenngas zur thermischen Desorption des Absorbermaterials dient.

16. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 für ein MCFC-Brennstoffzellensystem, wobei von der Desorptionseinrichtung aus dem Absorbermaterial freigesetztes Kohlendioxid einer Luftelektrode des Brennstoffzellensystems zugeführt wird.



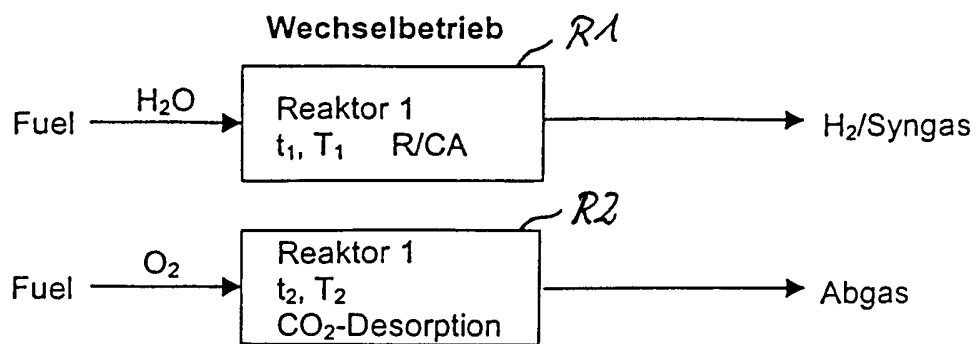


Fig. 3

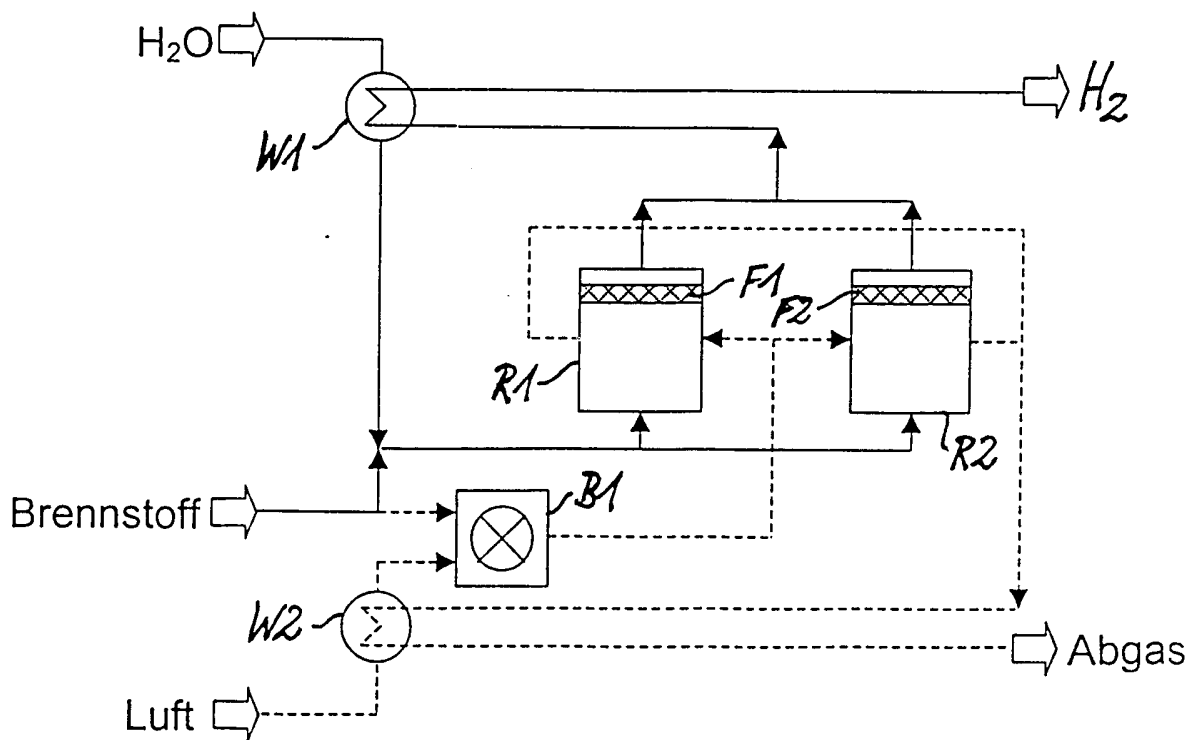
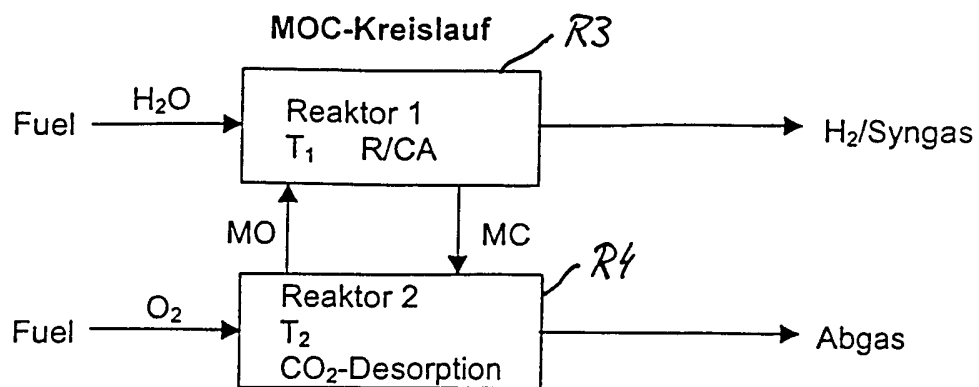


Fig. 4

*Fig. 5*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/32 C01B3/34 C01B3/22 C01B3/24 B01D53/04
C01B3/56 H01M8/06

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 C01B B01D H01M

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)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CARVILL ET AL: "Sorption-Enhanced Reaction Process" AICHE JOURNAL, vol. 42, no. 10, October 1996 (1996-10) - 31 October 1996 (1996-10-31), pages 2765-2771, XP000674846 page 2767, paragraph 4 ---	1-3, 9-11,13
X	HUFTON ET AL: "Sorption-Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production" AICHE JOURNAL, vol. 45, no. 2, February 1999 (1999-02) - 28 February 1999 (1999-02-28), pages 248-256, XP000978072 cited in the application the whole document --- -/--	9,10,13

☒ 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

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

Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09125

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 742 172 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 13 November 1996 (1996-11-13) page 4, line 29 -page 5, line 51 ----	1,9
A	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; Chem Technol Fuels Oils Zeitschrift, February 1976 (1976-02) BRUN-TSEKHOVOI ET AL: "Thermodynamics of methane conversion in presence of carbon dioxide absorbent" XP002157265 abstract ----	1,9
A	US 4 010 008 A (JO) 1 March 1977 (1977-03-01) column 4, line 29 -column 7, line 21 ----	7
A	US 4 061 475 A (MOLLER ET AL) 6 December 1977 (1977-12-06) column 3, line 29 -column 3, line 64 ----	7
A	US 5 079 103 A (SCHRAMM) 7 January 1992 (1992-01-07) column 2, line 10 -column 3, line 12 -----	16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. .nal Application No

PCT/EP 00/09125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 742172 A	13-11-1996	CA 2173423 A	11-10-1996
		CA 2173802 A	11-10-1996
		CA 2173809 A	11-10-1996
		CA 2173810 A	11-10-1996
		CA 2235928 A	11-10-1996
		DE 69604227 D	21-10-1999
		DE 69604227 T	11-05-2000
		DE 69604438 D	04-11-1999
		DE 69604438 T	18-05-2000
		DE 69609755 D	21-09-2000
		DE 69609755 T	28-12-2000
		DE 69610134 D	12-10-2000
		DE 69610134 T	11-01-2001
		EP 1006079 A	07-06-2000
		EP 0737648 A	16-10-1996
		EP 0737646 A	16-10-1996
		EP 0737647 A	16-10-1996
		ES 2140744 T	01-03-2000
		ES 2138770 T	16-01-2000
		SG 59973 A	22-02-1999
		SG 59974 A	22-02-1999
		SG 59976 A	22-02-1999
US 4010008 A	01-03-1977	NONE	
US 4061475 A	06-12-1977	DE 2432887 A	22-01-1976
		FR 2277878 A	06-02-1976
		GB 1499750 A	01-02-1978
		JP 1228216 C	19-09-1984
		JP 51031705 A	18-03-1976
		JP 58057473 B	20-12-1983
US 5079103 A	07-01-1992	DE 3913581 A	31-10-1990
		JP 2301968 A	14-12-1990

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/32 C01B3/34 C01B3/22 C01B3/24 B01D53/04
C01B3/56 H01M8/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01D H01M

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, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CARVILL ET AL: "Sorption-Enhanced Reaction Process" AICHE JOURNAL, Bd. 42, Nr. 10, Oktober 1996 (1996-10) - 31. Oktober 1996 (1996-10-31), Seiten 2765-2771, XP000674846 Seite 2767, Absatz 4 ---	1-3, 9-11,13
X	HUFTON ET AL: "Sorption-Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production" AICHE JOURNAL, Bd. 45, Nr. 2, Februar 1999 (1999-02) - 28. Februar 1999 (1999-02-28), Seiten 248-256, XP000978072 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/-	9,10,13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

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

Doolan, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 742 172 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 4, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 51 ---	1,9
A	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; Chem Technol Fuels Oils Zeitschrift, Februar 1976 (1976-02) BRUN-TSEKHOVOI ET AL: "Thermodynamics of methane conversion in presence of carbon dioxide absorbent" XP002157265 Zusammenfassung ---	1,9
A	US 4 010 008 A (JO) 1. März 1977 (1977-03-01) Spalte 4, Zeile 29 -Spalte 7, Zeile 21 ---	7
A	US 4 061 475 A (MOLLER ET AL) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) Spalte 3, Zeile 29 -Spalte 3, Zeile 64 ---	7
A	US 5 079 103 A (SCHRAMM) 7. Januar 1992 (1992-01-07) Spalte 2, Zeile 10 -Spalte 3, Zeile 12 -----	16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 742172	A	13-11-1996	CA	2173423 A	11-10-1996
			CA	2173802 A	11-10-1996
			CA	2173809 A	11-10-1996
			CA	2173810 A	11-10-1996
			CA	2235928 A	11-10-1996
			DE	69604227 D	21-10-1999
			DE	69604227 T	11-05-2000
			DE	69604438 D	04-11-1999
			DE	69604438 T	18-05-2000
			DE	69609755 D	21-09-2000
			DE	69609755 T	28-12-2000
			DE	69610134 D	12-10-2000
			DE	69610134 T	11-01-2001
			EP	1006079 A	07-06-2000
			EP	0737648 A	16-10-1996
			EP	0737646 A	16-10-1996
			EP	0737647 A	16-10-1996
			ES	2140744 T	01-03-2000
			ES	2138770 T	16-01-2000
			SG	59973 A	22-02-1999
			SG	59974 A	22-02-1999
			SG	59976 A	22-02-1999

US 4010008	A	01-03-1977	KEINE		

US 4061475	A	06-12-1977	DE	2432887 A	22-01-1976
			FR	2277878 A	06-02-1976
			GB	1499750 A	01-02-1978
			JP	1228216 C	19-09-1984
			JP	51031705 A	18-03-1976
			JP	58057473 B	20-12-1983

US 5079103	A	07-01-1992	DE	3913581 A	31-10-1990
			JP	2301968 A	14-12-1990
