

Verfahren für die Herstellung von CO und/oder H₂ im Wechselbetrieb zwischen zwei Betriebsarten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas im Wechselspiel einer endothermen Reaktion, elektrischem Beheizen und einer exothermen Reaktion.

- 5 Bedingt durch den verstärkten Ausbau regenerativer Energien entsteht ein fluktuierendes Energieangebot im Stromnetz. In Phasen günstiger Strompreise ergibt sich für den Betrieb von Reaktoren zur Durchführung endothermer Reaktionen, bevorzugt für die Herstellung von Synthesegas, die Möglichkeit eines wirtschaftlichen und ökonomisch sinnvollen Betriebs unter Ausnutzung der regenerativen Energien, wenn diese elektrisch beheizt werden.
- 10 In Phasen, in welchen keine regenerativ erzeugte elektrische Energie verfügbar ist, muss dann eine andere Form der Energieversorgung der endothermen Reaktionen gewählt werden.

Konventionell erfolgt die Herstellung von Synthesegas mittels der Dampfreformierung von Methan. Aufgrund des hohen Wärmebedarfs der beteiligten Reaktionen erfolgt deren Durchführung in von außen beheizten Reformerröhren. Charakteristisch für dieses Verfahren ist

15 die Limitierung durch das Reaktionsgleichgewicht, eine Wärmetransportlimitierung und vor allem die Druck- und Temperaturlimitierung der eingesetzten Reformerröhren (nickelbasierte Stähle). Temperatur- und druckseitig resultiert daraus eine Limitierung auf maximal 900 °C bei ca. 20 bis 40 bar.

Ein alternatives Verfahren ist die autotherme Reformierung. Hierbei wird ein Teil des Brennstoffs

20 durch Zugabe von Sauerstoff innerhalb des Reformers verbrannt, so dass das Reaktionsgas aufgeheizt wird und die ablaufenden endothermen Reaktionen mit Wärme versorgt werden.

Im Stand der Technik sind einige Vorschläge für eine interne Heizung von chemischen Reaktoren bekannt geworden. So beschreiben beispielsweise Zhang et al., International Journal of Hydrogen Energy 2007, 32, 3870-3879 die Simulation und experimentelle Analyse eines co-axialen,

25 zylindrischen Methan-Dampfreformers unter Verwendung eines elektrisch beheizten Alunit-Katalysators (EHAC).

Hinsichtlich eines Wechselbetriebes beschreiben DE 10 2007 022 723 A1 beziehungsweise US 2010/0305221 ein Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Synthesegas, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mehrere unterschiedliche Betriebszustände aufweist, die im

30 Wesentlichen aus dem im Wechsel zueinander stehenden (i) Tagesbetrieb und (ii) Nachtbetrieb bestehen, wobei der Tagesbetrieb (i) hauptsächlich die trockene Reformierung und das Steamreforming unter der Zuführung von regenerativer Energie und der Nachtbetrieb (ii)

hauptsächlich die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen umfasst und wobei das hergestellte Synthesegas zur Herstellung von Wertprodukten verwendet wird.

US 2007/003478 A1 offenbart die Herstellung von Synthesegas mit einer Kombination von Dampfreformierungs- und Oxidationschemie. Das Verfahren beinhaltet die Verwendung von Feststoffen, um den Kohlenwasserstoff-Feed aufzuheizen und das gasförmige Produkt abzukühlen. Gemäß dieser Veröffentlichung kann Wärme dadurch konserviert werden, dass der Gasfluss von Feed- und Produktgasen intervallmäßig umgekehrt wird.

WO 2007/042279 A1 beschäftigt sich mit einem Reformersystem mit einem Reformer zum chemischen Umsetzen eines kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffes in ein wasserstoffgasreiches Reformatgas, sowie elektrischen Heizmitteln, mittels welchen dem Reformer Wärmeenergie zum Herstellen einer für die Umsetzung erforderlichen Reaktionstemperatur zuführbar ist, wobei das Reformersystem weiterhin einen Kondensator aufweist, der die elektrischen Heizmittel mit elektrischem Strom versorgen kann.

WO 2004/071947 A2/ US 2006/0207178 A1 betreffen ein System zur Herstellung von Wasserstoff, umfassend einen Reformer zur Generierung von Wasserstoff aus einem Kohlenwasserstoff-Treibstoff, einen Kompressor zur Komprimierung des erzeugten Wasserstoffs, eine erneuerbare Energiequelle zur Umwandlung einer erneuerbaren Ressource in elektrische Energie zum Antrieb des Kompressors und eine Speichervorrichtung zur Speicherung des Wasserstoffs von dem Kompressor.

Aus dem zuvor Gesagten wird deutlich, dass eine ökonomisch sinnvolle Herstellung von Synthesegas unter Ausnutzung von regenerativen Energiequellen gewisse Anforderungen an die Verfahrensdurchführung und den hierin eingesetzten Reaktor stellen. Einerseits muss eine effiziente elektrische Beheizung des Reaktors, das heißt eine effiziente Wärmeversorgung der endothermen Reaktion realisiert werden. Andererseits sollte für Phasen, in denen keine regenerativ erzeugte Energie nutzbar ist, die Möglichkeit zur anderweitigen Beheizung des Reaktors vorliegen.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein solches Verfahren bereitzustellen. Insbesondere hat sie sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas anzugeben, welches für einen Wechselbetrieb zwischen zwei verschiedenen Betriebsweisen geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines Strömungsreaktors, welcher zur Reaktion eines Reaktanden umfassenden Fluids eingerichtet ist,

wobei der Reaktor mindestens eine Heizebene umfasst, welche mittels eines oder mehrerer Heizelemente elektrisch beheizt wird,

5 wobei die Heizebene von dem Fluid durchströmbar ist und

wobei an mindestens einem Heizelement ein Katalysator angeordnet ist und dort beheizbar ist;

- endotherme Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen, Wasser und/oder Wasserstoff in dem Strömungsreaktor, wobei als Produkt mindestens Kohlenmonoxid gebildet wird, unter
10 elektrischer Beheizung durch ein oder mehrere Heizelemente; und gleichzeitig

- exotherme Reaktion von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff als Edukten in dem Strömungsreaktor;

wobei die exotherme Reaktion eine Wärmemenge Q1 freisetzt, das elektrische Beheizen des Reaktors eine Wärmemenge Q2 freisetzt und die exotherme Reaktion und das elektrische Beheizen
15 des Reaktors so betrieben werden, dass die Summe aus Q1 und Q2 größer oder gleich der für eine Gleichgewichtsausbeute Y der endothermen Reaktion von $\geq 90\%$ benötigten Wärmemenge Q3 ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden verschiedene Wärmemengen betrachtet und miteinander in Beziehung gesetzt. Sie können, je nach Notwendigkeit, beispielsweise auf die Zeit oder auf die im Reaktor reagierende Stoffmenge referenziert werden. Die Wärmemenge Q1 wird bei der
20 exothermen Reaktion freigesetzt und trägt auf diese Weise zur Erwärmung der Reaktanden bei.

Die Wärmemenge Q2 ist die Wärmemenge, die durch das elektrische Beheizen des Reaktors freigesetzt wird. Insbesondere ist sie die Wärmemenge, die die Temperatur der im Reaktor befindlichen Reaktanden erhöht.

Die Wärmemenge Q3 wird berechnet. Hierzu eignen sich die im Bereich des
25 Chemieingenieurwesens hinlänglich bekannten Verfahren. Man betrachtet hierzu die endotherme Reaktion von CO₂ mit den anderen Edukten in der Zusammensetzung, welche im Reaktor vorliegt. Die für eine Gleichgewichtsausbeute Y von $\geq 90\%$ nötige Wärmemenge Q3 wird daraus abgeleitet.

Der Ausdruck "Gleichgewichtsausbeute Y der endothermen Reaktion von 90%" ist so zu verstehen, dass 90% der thermodynamisch maximal erreichbaren Ausbeute unter den gegebenen
30 Bedingungen erreicht werden. Beispielsweise kann eine Reaktion im Reaktor eine Ausbeute,

bezogen auf das eingesetzte Kohlendioxid, aufgrund thermodynamischer Begrenzungen von 58% erreichen. 90% von 58% entsprächen 52,2%, welche für den Bedarf an Wärme Q3 zugrunde gelegt werden.

- 5 Durch Steuerung der Anteile von elektrischer Beheizung und exothermer Reaktion wird nun dafür gesorgt, dass die Summe aus Q1 und Q2 mindestens Q3 entspricht. Vorzugsweise ist Q3 so gewählt, dass eine Gleichgewichtsausbeute $Y \geq 90\%$ bis $\leq 100\%$ und mehr bevorzugt $\geq 92\%$ bis $\leq 99,99\%$ erreicht wird.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung der Produkte, insbesondere von Synthesegas, in einem Reaktor, welcher sowohl autotherm als auch mittels zur Verfügung gestellter elektrischer Energie beheizt wird. Dabei können bevorzugt Methan mit Wasser bzw. CO₂ als Edukte eingesetzt werden. Die Reverse Water-Gas-Shift Reaktion stellt eine weitere Möglichkeit dar, um bevorzugt CO herzustellen. Für die Ausführung der Reaktionen sind, insbesondere am Austritt des Reaktors, hohe Temperaturen von $>> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ anzustreben, um Ausbeuten zu maximieren.

- 15 Eine autotherme Reaktionsführung ermöglicht den benötigten Energieeintrag insbesondere sehr endothermer Reaktionen wie dem Dry Reforming (+ 247 kJ/mol) oder Steam Reforming (+ 206 kJ/mol) zur Verfügung zu stellen. Die autotherme Reaktionsführung erfolgt hierbei durch die Oxidation von bevorzugt Methan und/oder Wasserstoff als auch Teils der entstehenden Produkte (z.B. CO). Die Oxidation erfolgt einerseits am Eingang des Reaktors, wodurch die
20 Eingangstemperatur rasch auf ein hohes Niveau gebracht werden kann und sogenannte "Cold Spots" durch die Endothermie der Reaktionen vermieden werden. Und/oder erfolgt zusätzlich die Gaseinspeisung durch seitlich entlang der Reaktorlänge, um die Brenngaskonzentrationen im Eintrittsbereich zu reduzieren und damit die theoretisch maximal mögliche adiabate Temperaturerhöhung. Zudem kann durch die Seiteneinspeisung das Temperaturniveau auf Werte
25 oberhalb der Eintrittstemperatur gebracht werden. Dieses Aufheizkonzept wird gekoppelt mit der zusätzlichen Möglichkeit der Einspeisung von elektrischer Energie, bevorzugt in der Mitte und am Ende des Reaktors. Durch die Kopplung beider Heizmechanismen, autothermer und elektrischer Energieeintrag, kann die Einstellung optimaler Temperaturprofile entlang des Reaktors erfolgen, beispielsweise eine ansteigende Temperaturrampe entlang der Reaktorlänge, welche die
30 Thermodynamik der endothermen Reaktionen positiv beeinflusst. Somit wird die Reaktionsführung in Hinblick auf die CO/H₂ - Ausbeute optimiert.

Die Einspeisung von elektrischer Energie kann beispielsweise aus regenerativen Quellen stammen. Bedingt durch den verstärkten Ausbau regenerativer Energien entsteht ein fluktuierendes Energieangebot im Stromnetz. In Phasen günstiger Strompreise ergibt sich für den Betrieb von

Reaktoren zur Herstellung von Synthesegas (endotherme Reaktionen) die Möglichkeit eines wirtschaftlichen und ökonomisch sinnvollen Betriebes unter Ausnutzung der regenerativen Energien unter der gleichzeitigen Einsparung von Methan/Wasserstoff, welche dann weniger zur Beheizung notwendig sind. Dem gegenüber stehen Phasen hoher Strompreise, in denen die zur
5 Durchführung der Prozesse erforderliche Zufuhr an elektrischer Energie minimiert werden sollte. Der Anteil an regenerativer Energie im Netz bestimmt allerdings auch die Ökoeffizienz des Prozesses. Wie später weiter beschrieben werden wird, kann die Prozessführung der endothermen Synthesegaserzeugung hinsichtlich des Energiebedarfes so gestaltet werden, dass in Abhängigkeit vom Strompreis und dem Anteil an regenerativer Energie im Stromnetz wirtschaftlich und
10 ökologisch sinnvolle Betriebspunkte eingestellt werden können.

Die Energiezufuhr in dem oben beschriebenen Verfahren erfolgt innerhalb des Reaktors durch Oxidation von einem Anteil des zugeführten Feedgases, Methan bei DRM bzw. SMR und/oder Wasserstoff bei RWGS, und/oder durch elektrische Beheizung. Beide Wege sind für alle erwähnten Reaktionen einsetzbar. Bei der Oxidation wird ein Teil des zugeführten Methans (bei
15 DR und SMR) bzw. Wasserstoffs (bei RWGS) durch zusätzlich eingebrachten Sauerstoff partiell oxidiert. Die daraus entstehende Verbrennungswärme wird darauf sowohl für die jeweilige endotherme Reaktion als auch für eine weitere Aufheizung des Reaktionsgases genutzt. Insbesondere am Reaktoreingang ist dies sinnvoll, um die Endothermie der Reaktion aufzufangen und sogenannte "Cold Spots" zu vermeiden. Ebenfalls kann dies dazu benutzt werden, das
20 Reaktionsgas auf eine gewünschte Eingangs- sowie Ausgangstemperatur zu bringen. Durch Zwischengaseinspeisungen kann zusätzlich ein Energieeintrag für die Reaktion und/oder die Aufheizung des Reaktionsgases erfolgen und ein Temperaturprofil eingestellt werden, wodurch bei thermodynamisch limitierten Reformingprozessen höhere CO/H₂ Ausbeuten erzielt werden. Ebenfalls wird durch die Seiteneinspeisung die Brenngaskonzentration im Eintrittsbereich
25 reduziert und somit die theoretisch mögliche adiabate Temperaturerhöhung reduziert. Die notwendige Sauerstoffzugabe kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Die Sauerstoffzugabe erfolgt im oberen Explosionsbereich und kann in den folgenden Formen verwirklicht werden: Zugabe von reinem Sauerstoff, Zugabe von Luft und/oder im Gemisch mit einer der sonst im Reaktor vorkommenden Spezies (CH₄, H₂, CO₂, H₂O, N₂). Ein Sauerstoff-/
30 Luftgemisch zusammen mit CO₂ und/oder H₂O wird dabei angestrebt.

Mit zunehmenden Reaktionsumsatzes des Methans/Wasserstoffs ist Beheizungsmethode durch Oxidation der Eduktmaterialien zunehmend ineffektiv. Dies wird gelöst durch die zusätzliche Nutzung von elektrischen Heizsegmenten, in welchen der restliche Umsatz erfolgen kann. Mit Hilfe der elektrischen Beheizung ermöglicht das erfindungsgemäße Reaktorkonzept, über welche
35 mittels der Kopplung mit einer elektrischen Heizsegmenten weiterhin die benötigte Energie der

Reaktion im hinteren Teil des Reaktors zugeführt wird, zusätzliche Ausbeuten des Synthesegases. Durch einen segmentierten Einbau von Heizelementen, wird ein beliebiges Temperaturprofil über die Reaktorlänge innerhalb des gewünschten Temperaturbereichs ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil dieses Reaktorkonzeptes liegt im flexiblen Umstellen der Beheizungsarten von Oxidation auf elektrisch und/oder des Fahrens im Wechselbetrieb zwischen stark (DR, SMR) und schwach endothermen Reaktionen (RWGS).

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird für beide Reaktionstypen (endotherm und exotherm) der gleiche Reaktor verwendet, so dass kein Umschalten der Eduktströme auf separate Apparate erfolgen muss. Vielmehr besteht die Möglichkeit eines allmählichen Anfahrens der jeweils anderen Reaktion durch kontinuierliches Reduzieren der Methanzufuhr bei gleichzeitigem Erhöhen der Wasserstoffzufuhr zum Reaktor und umgekehrt. Es ist daher auch eine Mischform beider Reaktionen zulässig. Eine Zudosierung von Wasser ist in diesem Konzept ebenfalls möglich, so dass sich ein Betrieb als Dampfreformer (SMR, +206 kJ/mol) bzw. eine Mischform aus den drei obengenannten Reaktionen ergibt. Somit lässt sich der Grad der Endothermie beliebig einstellen und wird im Betrieb den energiewirtschaftlichen und lokalen Randbedingungen angepasst.

In der endothermen Fahrweise des Reaktors reagiert CO_2 mit Kohlenwasserstoffen, H_2O und/oder H_2 unter Bildung von (unter anderem) CO . Die beteiligten Kohlenwasserstoffe für die endothermen und exothermen Reaktionen sind vorzugsweise Alkane, Alkene, Alkine, Alkanole, Alkenole und/oder Alkinole. Unter den Alkanen ist Methan besonders geeignet, unter den Alkanolen sind Methanol und/oder Ethanol bevorzugt.

In der exothermen Fahrweise werden als Edukte Kohlenwasserstoffe, CO und/oder Wasserstoff eingesetzt. Sie reagieren untereinander oder mit weiteren Edukten im Reaktor.

Wie bereits erwähnt sind Beispiele für endotherme Reaktionen:

Dry Reforming von Methan (DR): $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$

25 Steam Reforming von Methan (SMR): $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$

Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Beispiele für exotherme Reaktionen sind:

Partialoxidation von Methan (POX): $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$

Boudouard-Reaktion: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$

Methanverbrennung (CMB): $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

CO-Oxidation: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Wasserstoff-Verbrennung: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Oxidative Kopplung von Methan (OCM): $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

- 5 Durch die exotherme Partialoxidation wird die benötigte thermische Energie gewonnen und weiterhin Synthesegas produziert. So kann beispielsweise nachts oder während windstillen Tagesabschnitte die Produktion im gleichen Reaktor weiter fortgeführt werden.

- Weiterhin kann als alternative oder zusätzliche Beheizungsquelle die Verbrennung von Wasserstoff eingesetzt werden. Es ist sowohl möglich, dass die Verbrennung von Wasserstoff bei
10 der RWGS-Reaktion durch Zudosierung von O_2 in das Eduktgas (idealerweise eine örtlich verteilte oder seitliche Zudosierung) erfolgt, als auch möglich, dass wasserstoffreiche Restgase (zum Beispiel PSA-Abgas), wie sie bei der Aufreinigung des Synthesegases anfallen können, zurückgeführt und zusammen mit O_2 verbrannt werden, wodurch dann das Prozessgas aufgeheizt wird.

- 15 Ein Vorteil der oxidativen Fahrweise ist, dass durch Dry Reforming oder Steam Reforming gebildete Rußablagerungen entfernt werden können und so der eingesetzte Katalysator regeneriert werden kann. Überdies ist es möglich Passivierungsschichten, der Heizleiter oder anderer metallischer Einbauten, zu regenerieren, um die Standzeit zu erhöhen.

- In der Regel werden endotherme Reaktionen von außen durch die Wände der Reaktionsröhren
20 beheizt. Dem gegenüber steht die autotherme Reformierung mit O_2 -Zugabe. Im hier beschriebenen Reaktorbetrieb kann über eine elektrische Beheizung innerhalb des Reaktors (die unerwünschte Alternative wäre elektrische Beheizung via Strahlung durch die Reaktorwand) die endotherme Reaktion effizient intern mit Wärme versorgt werden. Diese Art des Reaktorbetriebs wird insbesondere dann wirtschaftlich, wenn das aus dem Ausbau der regenerativen Energiequellen
25 resultierende Überangebot kostengünstig genutzt werden kann.

- Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, die DR-, SMR-, RWGS- und POX-Reaktionen in demselben Reaktor ablaufen zu lassen. Ein Mischbetrieb ist ausdrücklich vorgesehen. Einer der Vorteile dieser Möglichkeit ist das allmähliche Anfahren der jeweils anderen Reaktion, zum Beispiel durch kontinuierliches Reduzieren der Kohlenwasserstoffzufuhr bei gleichzeitiger
30 Erhöhung der Methanzufuhr oder durch kontinuierliches Erhöhen der Kohlenwasserstoffzufuhr bei gleichzeitiger Verringerung der Methanzufuhr.

Die vorliegende Erfindung einschließlich bevorzugter Ausführungsformen wird in Verbindung mit der nachfolgenden Zeichnung weiter erläutert, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die Ausführungsformen können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich nicht eindeutig das Gegenteil aus dem Kontext ergibt.

- 5 FIG. 1 zeigt schematisch einen Strömungsreaktor in expandierter Darstellung.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die endotherme Reaktion ausgewählt aus: Dry Reforming von Methan, Steam Reforming von Methan, umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion, Kohlevergasung und/oder Methanpyrolyse und die exotherme Reaktion ist ausgewählt aus: Partialoxidation von Methan, autothermale Reformierung, Boudouard-
10 Reaktion, Methanverbrennung, CO-Oxidation, Wasserstoff-Oxidation, oxidative Kopplung von Methan und/oder Sabatier-Methanisierung (CO_2 und CO zu Methan).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nimmt in Strömungsrichtung des Reaktanden umfassenden Fluids gesehen stromabwärts im Reaktor der Anteil der Wärmemenge Q_2 zu.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst dieses weiterhin die Schritte:

- Festlegen eines

Schwellwertes S1 für die Kosten der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie und/oder eines

- 20 Schwellwertes S2 für den relativen Anteil von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie; und

- Vergleichen

der Kosten der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie mit dem Schwellwert S1 und/oder

- 25 des relativen Anteils von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie mit dem Schwellwert S2;

- Verringern des Umfangs der exothermen Reaktion und/oder Erhöhen des Umfangs des elektrischen Beheizens des Reaktors, wenn der Schwellwert S1 unterschritten wird und/oder der Schwellwert S2 überschritten wird; und

- Erhöhen des Umfangs der exothermen Reaktion und/oder Verringern des Umfangs des elektrischen Beheizens des Reaktors, wenn der Schwellwert S1 unterschritten wird und/oder der Schwellwert S2 überschritten wird.

In dieser Variante zum hybriden Betrieb einer Synthesegasherstellung wird anhand von einem oder
5 mehreren Schwellwerten entschieden, welche Betriebsart gewählt werden soll. Der erste Schwellwert S1 betrifft die Elektrizitätskosten für den Reaktor, im Speziellen die Kosten für eine elektrische Beheizung des Reaktors durch die Heizelemente in den Heizebenen. Hier kann festgelegt werden, bis zu welcher Höhe die elektrische Beheizung noch wirtschaftlich sinnvoll ist.

Der zweite Schwellwert S2 betrifft den relativen Anteil von elektrischer Energie aus regenerativen
10 Quellen, die für den Reaktor und auch wieder im Speziellen für die elektrische Beheizung des Reaktors durch die Heizelemente in den Heizebenen zur Verfügung steht. Der relative Anteil ist hierbei bezogen auf die gesamte elektrische Energie der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie und kann selbstverständlich im zeitlichen Verlauf schwanken. Beispiele für regenerative Quellen, aus denen elektrische Energie gewonnen werden kann, sind
15 Windenergie, Solarenergie, geothermale Energie, Wellenenergie und Wasserkraft. Der relative Anteil kann durch Auskünfte beim Energieversorger bestimmt werden. Stehen beispielsweise auf einem Werksgelände eigene regenerative Energiequellen wie Solaranlagen oder Windenergieanlagen, so kann über eine Leistungsüberwachung auch dieser relative Energieanteil angegeben werden.

20 So wie sich der Schwellwert S1 beispielsweise als Preisobergrenze verstehen lässt, kann der Schwellwert S2 als Vorgabe aufgefasst werden, im größtmöglichen vertretbaren Umfang erneuerbare Energien zu nutzen. Beispielsweise kann S2 lauten, dass ab einem Anteil von 5%, 10%, 20% oder 30% von elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen die elektrische Beheizung des Reaktors erfolgen soll.

25 Ein Vergleich der Soll-Werte mit den Ist-Werten im Verfahren kann nun zu dem Ergebnis gelangen, dass elektrische Energie preisgünstig vorhanden ist und/oder genug elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen zur Verfügung steht. Dann wird der Strömungsreaktor so betrieben, dass die exotherme Reaktion in einem geringeren Umfang durchgeführt wird und/oder mehr elektrisch beheizt wird.

30 Ergibt der Soll/Ist-Vergleich, dass elektrische Energie zu teuer ist und/oder zuviel Energie aus nicht-regenerativen Quellen eingesetzt werden müsste, so wird der Umfang der exothermen Reaktion erhöht und/oder der Umfang des elektrischen Beheizens heruntergefahren.

Um sicherzustellen, dass auch bei längeren RWGS-Phasen eine ausreichende Menge an Wasserstoff zur Verfügung steht, kann das System mit einer Wasserelektrolyseeinheit zur Wasserstofferzeugung gekoppelt werden. Die Betriebsstrategie der Wasserelektrolyse wird dabei ebenfalls an die Parameter 'Strompreis' und 'Anteil an regenerativer Energie im Netz' gekoppelt.

- 5 Das Gesamtsystem kann daher im Bedarfsfall über mindestens einen Wasserstoffspeicher verfügen. Mit der Möglichkeit der Durchführung einer Dampfreformierung bzw. eines gemischten Reformings und dem somit gegenüber dem DR erhöhten Wasserstoffanteil im Synthesegas ergibt sich ein weiterer Freiheitsgrad in der Betriebsstrategie zur Herstellung von Wasserstoff für reine RWGS-Phasen.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Strömungsreaktor:

in Strömungsrichtung des Fluids gesehen eine Mehrzahl von Heizebenen,

welche mittels Heizelementen elektrisch beheizt werden und

wobei die Heizebenen von dem Fluid durchströmbar sind,

- 15 wobei an mindestens einem Heizelement ein Katalysator angeordnet ist und dort beheizbar ist,

wobei weiterhin mindestens einmal eine Zwischenebene zwischen zwei Heizebenen angeordnet ist und

wobei die Zwischenebene ebenfalls von dem Fluid durchströmbar ist.

- Der in FIG. 1 schematisch gezeigte erfindungsgemäß einzusetzende Strömungsreaktor wird von einem Reaktanden umfassenden Fluid von oben nach unten durchströmt, wie durch die Pfeile in der Zeichnung dargestellt. Das Fluid kann flüssig oder gasförmig sein und einphasig oder mehrphasig aufgebaut sein. Vorzugsweise, auch angesichts der möglichen Reaktionstemperaturen, ist das Fluid gasförmig. Es ist sowohl denkbar, dass das Fluid ausschließlich Reaktanden und Reaktionsprodukte enthält, aber auch, dass zusätzlich inerte Komponenten wie Inertgase im Fluid vorliegen.
- 20
- 25

- In Strömungsrichtung des Fluids gesehen weist der Reaktor eine Mehrzahl von (im vorliegenden Fall vier) Heizebenen 100, 101, 102, 103 auf, welche mittels entsprechender Heizelemente 110, 111, 112, 113 elektrisch beheizt werden. Die Heizebenen 100, 101, 102, 103 werden im Betrieb des Reaktors von dem Fluid durchströmt und die Heizelemente 110, 111, 112, 113 werden von dem Fluid kontaktiert.
- 30

An mindestens einem Heizelement 110, 111, 112, 113 ist ein Katalysator angeordnet und ist dort beheizbar. Der Katalysator kann direkt oder indirekt mit den Heizelementen 110, 111, 112, 113 verbunden sein, so dass diese Heizelemente den Katalysatorträger oder einen Träger für den Katalysatorträger darstellen.

- 5 In dem Reaktor erfolgt somit die Wärmeversorgung der Reaktion elektrisch und wird nicht von Außen mittels Strahlung durch die Wandungen des Reaktors eingebracht, sondern direkt in das Innere des Reaktionsraumes. Es wird eine direkte elektrische Beheizung des Katalysators realisiert.

Für die Heizelemente 110, 111, 112, 113 kommen bevorzugt Heißeiterlegierungen wie FeCrAl-Legierungen zum Einsatz. Alternativ zu metallischen Werkstoffen können zudem auch elektrisch
10 leitfähige Si-basierte Materialien, besonders bevorzugt SiC, eingesetzt werden.

Im Reaktor ist weiterhin mindestens einmal eine vorzugsweise keramische Zwischenebene 200, 201, 202 zwischen zwei Heizebenen 100, 101, 102, 103 angeordnet, wobei die Zwischenebene(n) 200, 201, 202 ebenfalls im Betrieb des Reaktors vom dem Fluid durchströmt werden. Dieses hat den Effekt einer Homogenisierung der Fluidströmung. Es ist auch möglich, dass zusätzlicher
15 Katalysator in einer oder mehreren Zwischenebenen 200, 201, 202 oder weiteren Isolationselementen im Reaktor vorhanden ist. Dann kann eine adiabatische Reaktion ablaufen. Die Zwischenebenen können bei Bedarf insbesondere bei Reaktionen, in denen eine Sauerstoff-Zufuhr vorgesehen ist, als Flamm Sperre fungieren.

Bei der Verwendung von FeCrAl-Heißeitern kann die Tatsache ausgenutzt werden, dass das
20 Material durch Temperatureinwirkung in Gegenwart von Luft/Sauerstoff eine Al_2O_3 -Schutzschicht ausbildet. Diese Passivierungsschicht kann als Grundsicht eines Washcoats dienen, welcher als katalytisch aktive Beschichtung fungiert. Damit ist die direkte Widerstandsbeheizung des Katalysators beziehungsweise die Wärmeversorgung der Reaktion direkt über die katalytische Struktur realisiert. Es ist auch, bei Verwendung anderer Heißeiter, die Bildung anderer
25 Schutzschichten wie beispielsweise von Si-O-C-Systemen möglich.

Die Druckaufnahme im Reaktor kann über einen druckfesten Stahlmantel erfolgen. Unter Verwendung geeigneter keramischer Isolationsmaterialien kann erreicht werden, dass der drucktragende Stahl Temperaturen von weniger als 200 °C und, wo notwendig, auch weniger als 60 °C ausgesetzt wird. Durch entsprechende Vorrichtungen kann dafür gesorgt werden, dass bei
30 Taupunktsunterschreitung keine Auskondensation von Wasser am Stahlmantel erfolgt.

Die elektrischen Anschlüsse sind in FIG. 1 nur sehr schematisch dargestellt. Sie können im kalten Bereich des Reaktors innerhalb einer Isolierung zu den Enden des Reaktors geführt oder seitlich

aus den Heizelementen 110, 111, 112, 113 durchgeführt werden, so dass die eigentlichen elektrischen Anschlüsse im kalten Bereich des Reaktors vorgesehen sein können. Die elektrische Beheizung erfolgt mit Gleichstrom oder Wechselstrom.

5 Durch geeignete Formgebung kann eine Oberflächenvergrößerung erreicht werden. Es ist möglich, dass in den Heizebenen 100, 101, 102, 103 Heizelemente 110, 111, 112, 113 angeordnet sind, welche spiralförmig, mäanderförmig, gitterförmig und/oder netzförmig aufgebaut sind.

Es ist weiterhin möglich, dass an zumindest einem Heizelement 110, 111, 112, 113 eine von den übrigen Heizelementen 110, 111, 112, 113 verschiedene Menge und/oder Art des Katalysators vorliegt. Vorzugsweise sind die Heizelemente 110, 111, 112, 113 so eingerichtet, dass sie jeweils
10 unabhängig voneinander elektrisch beheizt werden können.

Im Endergebnis können die einzelnen Heizebenen einzeln gesteuert und geregelt werden. Im Reaktoreintrittsbereich kann nach Bedarf auch auf einen Katalysator in den Heizebenen verzichtet werden, so dass ausschließlich die Aufheizung und keine Reaktion im Eintrittsbereich erfolgt. Dieses ist insbesondere im Hinblick auf das Anfahren des Reaktors von Vorteil. Wenn sich die
15 einzelnen Heizebenen 100, 101, 102, 103 in Leistungseintrag, Katalysatorbeladung und/oder Katalysatorart unterscheiden, kann ein für die jeweilige Reaktion angepasstes Temperaturprofil erreicht werden. In Hinblick auf die Anwendung für endotherme Gleichgewichtsreaktionen ist dieses beispielsweise ein Temperaturprofil, das die höchsten Temperaturen und damit den höchsten Umsatz am Reaktorausstritt erreicht.

20 Die (beispielsweise keramischen) Zwischenebenen 200, 201, 202 respektive ihr Inhalt 210, 211, 212 umfassen ein gegenüber den Reaktionsbedingungen beständiges Material, beispielsweise einen keramischen Schaum. Sie dienen zur mechanischen Abstützung der Heizebenen 100, 101, 102, 103 sowie zur Durchmischung und Verteilung des Gasstroms. Gleichzeitig ist so eine elektrische Isolierung zwischen zwei Heizebenen möglich. Es ist bevorzugt, dass das Material des
25 Inhalts 210, 211, 212 einer Zwischenebene 200, 201, 202 Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

Die Zwischenebene 200, 201, 202 kann beispielsweise eine lose Schüttung von Festkörpern umfassen. Diese Festkörper selbst können porös oder massiv sein, so dass das Fluid durch Lücken
30 zwischen den Festkörpern hindurchströmt. Es ist bevorzugt, dass das Material der Festkörper Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

Es ist ebenfalls möglich, dass die Zwischenebene 200, 201, 202 einen einstückigen porösen Festkörper umfasst. In diesem Fall durchströmt das Fluid die Zwischenebene über die Poren des Festkörpers. Dieses ist in FIG. 1 dargestellt. Bevorzugt sind Wabenmonolithe, wie sie beispielsweise bei der Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eingesetzt werden.

- 5 Eine weitere denkbare Möglichkeit ist, dass eine oder mehrere der Zwischenebenen Leerräume sind.

- Hinsichtlich der baulichen Abmessungen ist bevorzugt, dass die durchschnittliche Länge einer Heizebene 100, 101, 102, 103 in Strömungsrichtung des Fluids gesehen und die durchschnittliche Länge einer Zwischenebene 200, 201, 202 in Strömungsrichtung des Fluids gesehen in einem
- 10 Verhältnis von $\geq 0,01:1$ bis $\leq 100:1$ zueinander stehen. Noch vorteilhafter sind Verhältnisse von $\geq 0,1:1$ bis $\leq 10:1$ oder $0,5:1$ bis $\leq 5:1$.

Geeignete Katalysatoren können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend:

(I) ein Mischmetalloxid der $A_{(1-w-x)}A'_wA''_xB_{(1-y-z)}B'_yB''_zO_{3-\delta}$

wobei hier gilt:

- 15 A, A' und A'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tl, Lu, Ni, Co, Pb, Bi und/oder Cd;

- B, B' und B'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta, Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Mg, Li, Na, K, Ce und/oder Zn;
- 20 und

$0 \leq w \leq 0,5$; $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$ und $-1 \leq \delta \leq 1$;

(II) ein Mischmetalloxid der Formel $A_{(1-w-x)}A'_wA''_xB_{(1-y-z)}B'_yB''_zO_{3-\delta}$

wobei hier gilt:

- A, A' und A'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tl, Lu, Ni, Co, Pb
- 25 und/oder Cd;

B ist ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta, Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Bi, Mg, Cd, Zn, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt;

B' ist ausgewählt aus der Gruppe: Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt;

B'' ist ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta, Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Bi, Mg, Cd und/oder Zn;

und

- 5 $0 \leq w \leq 0,5$; $0 \leq x \leq 0,5$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$ und $-1 \leq \delta \leq 1$;

(III) eine Mischung von wenigstens zwei verschiedenen Metallen M1 und M2 auf einem Träger, welcher ein mit einem Metall M3 dotiertes Oxid von Al, Ce und/oder Zr umfasst;

wobei hier gilt:

- 10 M1 und M2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Re, Ru, Rh, Ir, Os, Pd und/oder Pt; und

M3 ist ausgewählt aus der Gruppe: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu;

(IV) ein Mischmetalloxid der Formel $LO_x(M_{(y/z)}Al_{(2-y/z)}O_3)_z$;

wobei hier gilt:

- 15 L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Pd, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu;

M ist ausgewählt aus der Gruppe: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn, Cu, Ag und/oder Au;

$1 < x \leq 2$;

- 20 $0 < y \leq 12$; und

$4 \leq z \leq 9$;

(V) ein Mischmetalloxid der Formel $LO(Al_2O_3)_z$;

wobei hier gilt:

- 25 L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

$$4 \leq z \leq 9;$$

(VI) ein oxidischer Katalysator, der Ni und Ru umfasst;

- (VII) ein Metall M1 und/oder wenigstens zwei verschiedene Metalle M1 und M2 auf und/oder in einem Träger, wobei der Träger ein Carbide, Oxycarbide, Carbonitrid, Nitrid, Borid, Silicid, Germanid und/oder Selenid der Metalle A und/oder B ist;

wobei hier gilt:

M1 und M2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Re, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Zn, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und/oder Lu;

- A und B sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Be, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und/oder Lu;

(VIII) ein Katalysator umfassend Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Zn, Al, Rh, Ru, Pt und/oder Pd;

und/oder

- Reaktionsprodukte von (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) und/oder (VIII) in Gegenwart von Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und/oder Wasser bei einer Temperatur von ≥ 700 °C.

Der Begriff "Reaktionsprodukte" schließt die unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Katalysatorphasen mit ein.

Bevorzugt sind für:

- (I) LaNiO_3 und/oder $\text{LaNi}_{0,7-0,9}\text{Fe}_{0,1-0,3}\text{O}_3$ (insbesondere $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$)
- (II) $\text{LaNi}_{0,9-0,99}\text{Ru}_{0,01-0,1}\text{O}_3$ und/oder $\text{LaNi}_{0,9-0,99}\text{Rh}_{0,01-0,1}\text{O}_3$ (insbesondere $\text{LaNi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$ und/oder $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$).
- (III) Pt-Rh auf Ce-Zr-Al-Oxid, Pt-Ru und/oder Rh-Ru auf Ce-Zr-Al-Oxid
- (IV) $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaNi}_{0,975}\text{Ru}_{0,025}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaNi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaNi}_{0,92}\text{Ru}_{0,08}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{BaNi}_{0,84}\text{Pt}_{0,16}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{BaRu}_{0,05}\text{Al}_{11,95}\text{O}_{19}$
- (V) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

(VI) Ni und Ru auf Ce-Zr-Al-Oxid, auf einem Oxid aus der Klasse der Perowskite und/oder auf einem Oxid aus der Klasse der Hexaaluminate

(VII) Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Re, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Zn, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und/oder Lu auf Mo₂C und/oder WC.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im bereitgestellten Reaktor ein elektrisches Beheizen wenigstens eines der Heizelemente 110, 111, 112, 113. Dieses kann, muss aber nicht zeitlich vor dem Durchströmen eines Reaktanden umfassenden Fluids durch den Strömungsreaktor unter zumindest teilweiser Reaktion der Reaktanden des Fluids erfolgen.

Der Reaktor kann modular aufgebaut sein. Ein Modul kann beispielsweise eine Heizebene, eine
10 Isolationsebene, die elektrische Kontaktierung und die entsprechenden weiteren Isolationsmaterialien und Wärmedämmstoffe enthalten.

Wie bereits im Zusammenhang mit dem Reaktor erwähnt ist es vorteilhaft, wenn die einzelnen Heizelemente 110, 111, 112, 113 mit einer jeweils unterschiedlichen Heizleistung betrieben werden.

- 15 Hinsichtlich der Temperatur ist bevorzugt, dass die Reaktionstemperatur im Reaktor wenigstens stellenweise $\geq 700\text{ °C}$ bis $\leq 1300\text{ °C}$ beträgt. Mehr bevorzugte Bereiche sind $\geq 800\text{ °C}$ bis $\leq 1200\text{ °C}$ und $\geq 900\text{ °C}$ bis $\leq 1100\text{ °C}$.

Die durchschnittliche (mittlere) Kontaktzeit des Fluids zu einem Heizelement 110, 111, 112, 113 kann beispielsweise $\geq 0,01$ Sekunden bis ≤ 1 Sekunde betragen und/oder die durchschnittliche
20 Kontaktzeit des Fluids zu einer Zwischenebene 110, 111, 112, 113 kann beispielsweise $\geq 0,001$ Sekunden bis ≤ 5 Sekunden betragen. Bevorzugte Kontaktzeiten sind $\geq 0,005$ bis ≤ 1 Sekunden, mehr bevorzugt $\geq 0,01$ bis $\leq 0,9$ Sekunden.

Die Reaktion kann bei einem Druck von ≥ 1 bar bis ≤ 200 bar durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck ≥ 2 bar bis ≤ 50 bar, mehr bevorzugt ≥ 10 bar bis ≤ 30 bar.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird:

- ein gewünschtes H₂/CO-Verhältnisses im Synthesegas festgelegt und

- die Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen, Wasser und/oder Wasserstoff im Strömungsreaktor, wobei als Produkt mindestens Kohlenmonoxid gebildet wird, unter elektrischer Beheizung durch ein oder mehrere Heizelemente (110, 111, 112, 113) dann durchgeführt wird,

- 30 wenn das gewünschte Verhältnis von H₂/CO unterschritten ist; und

- die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff im Strömungsreaktor, wobei als Produkte mindestens Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, dann durchgeführt wird, wenn das gewünschte Verhältnis von H_2/CO überschritten ist;

5 wobei folgende Ausnahme gilt: ein Wechsel von der Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen, wobei als Produkt mindestens Kohlenmonoxid gebildet wird, zur Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, wobei als Produkte mindestens Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet werden, findet dann statt, wenn das gewünschte Verhältnis von H_2/CO unterschritten wird und umgekehrt.

10 Im konkreten Beispielfall ändert sich das H_2/CO -Verhältnis beim Wechsel von CO_2 -Reformierung auf POX von 1:1 auf 2:1. Modifikationen durch die Zugabe von H_2O oder CO_2 beim SMR sind zudem möglich. Beim Wechsel von Dry Reforming auf POX ändert sich dagegen das H_2/CO -Verhältnis von 1:1 auf 2:1.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Hauptzielprodukt CO oder H_2 sein. Der Kennwert S1 ist unterschritten und/oder der Kennwert S2 ist überschritten. In Folge dessen ist der endotherme
15 Betrieb, das heißt Steam Reforming oder Dry Reforming, wobei bei zusätzlich CO_2 als C1-Quelle verwendet wird, was sich in einer Einsparung von Methan niederschlägt, bevorzugt. Als Ergebnis des Dry Reformings werden pro Mol Methan zwei Mol CO und zwei Mol H_2 erhalten. Das Eduktverhältnis von CO_2/CH_4 ist $\geq 1,25$. Das im Produktgas vorhandene CO_2 wird in nachfolgenden Prozessschritten abgetrennt und in den Reaktor rückgeführt. Sobald der Kennwert
20 S1 überschritten und/oder der Kennwert S2 unterschritten wird, wird die Fahrweise vom endothermen Betrieb auf den exothermen Betrieb umgestellt. Hierbei wird Methan mit O_2 dem Reaktor zugeführt. CO_2 kann während der Umschaltphase weiter zudosiert werden und als eine Art Inertkomponente eingesetzt werden bis die POX-Reaktion stabilisiert ist und ein neuer stationärer Zustand erreicht wird. Das in den Nachfolgeschritten abgetrennte CO_2 kann
25 zwischengespeichert um beim Anfahren der endothermen Reaktion als Edukt eingesetzt werden. Beim Wechsel der Fahrweise auf partielle Oxidation werden die Eduktströme bzw. der Durchsatz von Methan und Sauerstoff derart angepasst, dass ein konstante CO -Menge oder H_2 -Menge für Folgeprozesse zur Verfügung steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Zielprodukt CO . Der Kennwert S1 ist
30 unterschritten und/oder der Kennwert S2 ist überschritten. In Folge dessen ist der endotherme Betrieb, das heißt die Durchführung der rWGS-Reaktion, wobei CO_2 als C1-Quelle verwendet wird, bevorzugt. Als Ergebnis der rWGS-Reaktion werden pro Mol CO_2 ein Mol CO und ein Mol Wasser enthalten. Das Eduktverhältnis von H_2/CO_2 ist $\geq 1,25$. Das im Produktgas vorhandene CO_2 wird in nachfolgenden Prozessschritten abgetrennt und in den Reaktor rückgeführt. Sobald der

Kennwert S1 überschritten und/oder der Kennwert S2 unterschritten wird, wird die Fahrweise vom endothermen Betrieb auf den exothermen Betrieb umgestellt. Hierbei wird Methan mit O₂ dem Reaktor zugeführt. CO₂ kann während der Umschaltphase weiter zudosiert werden und als eine Art Inertkomponente eingesetzt werden bis die POX-Reaktion stabilisiert ist und ein neuer stationärer Zustand erreicht wird. Ein Teil des während des POX-Betriebs hergestellten Wasserstoffs kann zwischengespeichert und für den Betrieb der rWGS-Reaktion eingesetzt werden. Beim Wechsel der Fahrweise auf partielle Oxidation werden die Eduktströme bzw. der Durchsatz von Methan und Sauerstoff derart angepasst, dass ein konstante CO-Menge für Folgeprozesse zur Verfügung steht.

- 5
- 10 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens kann flexibel auf den Methanpreis reagiert werden. Dieser wird dann mit dem jeweils vorhandenen Strompreis abgeglichen. Hierbei wird die Einsparung von Methan bei der Durchführung der elektrisch beheizten CO₂-Reformierung, welche CO₂ als C1-Quelle verwendet, gegen die Kosten für die elektrische Beheizung abgewogen.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Umschaltung auf die exotherm Fahrweise um auf Russbildung während des endothermen Betriebs zu reagieren. Der Betrieb mit O₂ kann zudem dazu verwendet werden, um Passivierungsschichten innerhalb des Reaktors zu regenerieren.

- Neben dem exothermen Betrieb zur Bereitstellung eines Synthesegases können die elektrischen Heizelemente im Bereich des Reaktoreintritts für den Anfahrvorgang eingesetzt werden. Somit ist ein rasches Aufheizen des Eduktstroms möglich, was bei der Durchführung der endothermen Reformierreaktionen die Verkokung verringert und bei der Durchführung der POX ein örtlich definiertes Zünden der Reaktion ermöglicht und damit einen sicheren Reaktorbetrieb ermöglicht.
- 20

- Gleichfalls betrifft die vorliegende Erfindung eine Steuerungseinheit, welche für die Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingerichtet ist. Diese Steuerungseinheit kann auch auf mehrere Module, welche miteinander kommunizieren, verteilt sein beziehungsweise diese Module dann umfassen. In der Steuerungseinheit kann sich ein flüchtiger und/oder nichtflüchtiger Speicher befinden, der maschinenausführbare Befehle im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält. Insbesondere kann es sich dabei um maschinenausführbare Befehle zur Erfassung der Schwellwerte, zum Vergleich der Schwellwerte mit den momentan herrschenden Bedingungen und zur Steuerung von Stellventilen und Verdichtern für gasförmige Reaktanden handeln.
- 25
- 30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines Strömungsreaktors, welcher zur Reaktion eines Reaktanden umfassenden
5 Fluids eingerichtet ist,

wobei der Reaktor mindestens eine Heizebene (100, 101, 102, 103) umfasst, welche mittels eines oder mehrerer Heizelemente (110, 111, 112, 113) elektrisch beheizt wird,

wobei die Heizebene (100, 101, 102, 103) von dem Fluid durchströmbar ist und

- wobei an mindestens einem Heizelement (110, 111, 112, 113) ein Katalysator angeordnet
10 ist und dort beheizbar ist;

- endotherme Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen, Wasser und/oder Wasserstoff in dem Strömungsreaktor, wobei als Produkt mindestens Kohlenmonoxid gebildet wird, unter elektrischer Beheizung durch ein oder mehrere Heizelemente (110, 111, 112, 113); und gleichzeitig

- 15 - exotherme Reaktion von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff als Edukten in dem Strömungsreaktor;

wobei die exotherme Reaktion eine Wärmemenge Q1 freisetzt, das elektrische Beheizen des Reaktors eine Wärmemenge Q2 freisetzt und die exotherme Reaktion und das elektrische Beheizen des Reaktors so betrieben werden, dass die Summe aus Q1 und Q2 größer oder gleich der für eine
20 Gleichgewichtsausbeute Y der endothermen Reaktion von $\geq 90\%$ benötigten Wärmemenge Q3 ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die endotherme Reaktion ausgewählt ist aus: Dry Reforming von Methan, Steam Reforming von Methan, umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion, Kohlevergasung und/oder Methanpyrolyse und die exotherme Reaktion ausgewählt ist aus: Partialoxidation von Methan, autothermale Reformierung, Boudouard-Reaktion,
25 Methanverbrennung, CO-Oxidation, Wasserstoff-Oxidation, oxidative Kopplung von Methan und/oder Sabatier-Methanisierung.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in Strömungsrichtung des Reaktanden umfassenden Fluids gesehen stromabwärts im Reaktor der Anteil der Wärmemenge Q2 zunimmt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, weiterhin umfassend die Schritte:

- Festlegen eines

5 Schwellwertes S1 für die Kosten der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie und/oder eines

 Schwellwertes S2 für den relativen Anteil von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie; und

- Vergleichen

10 der Kosten der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie mit dem Schwellwert S1 und/oder

 des relativen Anteils von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen der für den Strömungsreaktor zur Verfügung stehenden elektrischen Energie mit dem Schwellwert S2;

15 - Verringern des Umfangs der exothermen Reaktion und/oder Erhöhen des Umfangs des elektrischen Beheizens des Reaktors, wenn der Schwellwert S1 unterschritten wird und/oder der Schwellwert S2 überschritten wird; und

 - Erhöhen des Umfangs der exothermen Reaktion und/oder Verringern des Umfangs des elektrischen Beheizens des Reaktors, wenn der Schwellwert S1 unterschritten wird und/oder der Schwellwert S2 überschritten wird.

20 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Strömungsreaktor umfasst:

 in Strömungsrichtung des Fluids gesehen eine Mehrzahl von Heizebenen (100, 101, 102, 103),

 welche mittels Heizelementen (110, 111, 112, 113) elektrisch beheizt werden und

 wobei die Heizebenen (100, 101, 102, 103) von dem Fluid durchströmbar sind,

25 wobei an mindestens einem Heizelement (100, 101, 102, 103) ein Katalysator angeordnet ist und dort beheizbar ist,

wobei weiterhin mindestens einmal eine keramische Zwischenebene (200, 201, 202) (die vorzugsweise von einem keramischen oder metallischen Traggerüst/-ebene getragen wird) zwischen zwei Heizebenen (100, 101, 102, 103) angeordnet ist und

wobei die Zwischenebene (200, 201, 202) ebenfalls von dem Fluid durchströmbar ist.

5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei in den Heizebenen (100, 101, 102, 103) Heizelemente (110, 111, 112, 113) angeordnet sind, welche spiralförmig, mäanderförmig, gitterförmig und/oder netzförmig aufgebaut sind.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei an zumindest einem Heizelement (110, 111, 112, 113) eine von den übrigen Heizelementen (110, 111, 112, 113) verschiedene Menge und/oder Art des
10 Katalysators vorliegt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Heizelemente (110, 111, 112, 113) so eingerichtet sind, dass sie jeweils unabhängig voneinander elektrisch beheizt werden können.

9. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Material des Inhalts (210, 211, 212) einer Zwischenebene (200, 201, 202) Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von
15 Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst.

10. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die durchschnittliche Länge einer Heizebene (100, 101, 102, 103) in Strömungsrichtung des Fluids gesehen und die durchschnittliche Länge einer Zwischenebene (200, 201, 202) in Strömungsrichtung des Fluids gesehen in einem Verhältnis von $\geq 0,01:1$ bis $\leq 100:1$ zueinander stehen.

20 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

(I) ein Mischmetalloxid der $A_{(1-w-x)}A'_wA''_xB_{(1-y-z)}B'_yB''_zO_{3-\delta}$

wobei hier gilt:

A, A' und A'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K,
25 Rb, Cs, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tl, Lu, Ni, Co, Pb, Bi und/oder Cd;

B, B' und B'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta, Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Mg, Li, Na, K, Ce und/oder Zn; und

$0 \leq w \leq 0,5; 0 \leq x \leq 0,5; 0 \leq y \leq 0,5; 0 \leq z \leq 0,5$ und $-1 \leq \delta \leq 1$;

(II) ein Mischmetalloxid der Formel $A_{(1-w-x)}A'_wA''_xB_{(1-y-z)}B'_yB''_zO_{3-\delta}$

wobei hier gilt:

A, A' und A'' sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K,
 5 Rb, Cs, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tl, Lu, Ni, Co, Pb
 und/oder Cd;

B ist ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta,
 Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Bi, Mg, Cd, Zn, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt;

B' ist ausgewählt aus der Gruppe: Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und/oder Pt;

10 B'' ist ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Al, Ga, Sc, Ti, V, Nb, Ta,
 Mo, Pb, Hf, Zr, Tb, W, Gd, Yb, Bi, Mg, Cd und/oder Zn;

und

$0 \leq w \leq 0,5; 0 \leq x \leq 0,5; 0 < y \leq 0,5; 0 \leq z \leq 0,5$ und $-1 \leq \delta \leq 1$;

(III) eine Mischung von wenigstens zwei verschiedenen Metallen M1 und M2 auf einem Träger,
 15 welcher ein mit einem Metall M3 dotiertes Oxid von Al, Ce und/oder Zr umfasst;

wobei hier gilt:

M1 und M2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Re, Ru, Rh, Ir, Os, Pd
 und/oder Pt; und

M3 ist ausgewählt aus der Gruppe: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
 20 und/oder Lu;

(IV) ein Mischmetalloxid der Formel $LO_x(M_{(y/z)}Al_{(2-y/z)}O_3)_z$;

wobei hier gilt:

L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Pd, Mn, In, Tl, La,
 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu;

25 M ist ausgewählt aus der Gruppe: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh,
 Ir, Ni, Pd, Pt, Zn, Cu, Ag und/oder Au;

$$1 < x \leq 2;$$

$$0 < y \leq 12; \text{ und}$$

$$4 \leq z \leq 9;$$

(V) ein Mischmetalloxid der Formel $LO(Al_2O_3)_z$;

5 wobei hier gilt:

L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

$$4 \leq z \leq 9;$$

(VI) ein oxidischer Katalysator, der Ni und Ru umfasst;

10 (VII) ein Metall M1 und/oder wenigstens zwei verschiedene Metalle M1 und M2 auf und/oder in einem Träger, wobei der Träger ein Carbide, Oxycarbide, Carbonitrid, Nitrid, Borid, Silicid, Germanid und/oder Selenid der Metalle A und/oder B ist;

wobei hier gilt:

M1 und M2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Re, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Zn, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und/oder Lu;

A und B sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe: Be, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und/oder Lu;

(VIII) ein Katalysator umfassend Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Zn, Al, Rh, Ru, Pt und/oder Pd;

20

und/oder

Reaktionsprodukte von (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) und/oder (VIII) in Gegenwart von Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und/oder Wasser bei einer Temperatur von $\geq 700^\circ\text{C}$.

12. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die einzelnen Heizelemente (110, 111, 112, 113) mit einer jeweils unterschiedlichen Heizleistung betrieben werden.

25

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktionstemperatur im Reaktor wenigstens stellenweise $\geq 700^\circ\text{C}$ bis $\leq 1300^\circ\text{C}$ beträgt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die durchschnittliche Kontaktzeit des Fluids zu einem Heizelement (110, 111, 112, 113) $\geq 0,001$ Sekunden bis ≤ 1 Sekunde beträgt und/oder die durchschnittliche Kontaktzeit des Fluids zu einer Zwischenebene (110, 111, 112, 113) $\geq 0,001$ Sekunden bis ≤ 5 Sekunden beträgt.
- 5 15. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die gewählte Reaktion bei einem Druck von ≥ 1 bar bis ≤ 200 bar durchgeführt wird.