

BESCHREIBUNG

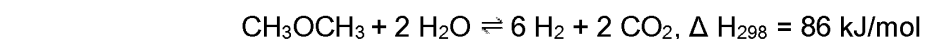
5 **Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus DME (Dimethylether) und
Anlage zur Durchführung des Verfahrens**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus DME (Dimethylether) durch Reformierung. Des Weiteren betrifft die
10 Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Wasserstoff aus DME mit einem Reformer.

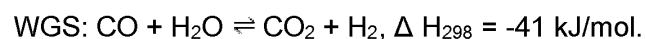
Die Reformierung von DME zu Wasserstoff (H₂) und Kohlestoffdioxid (CO₂) wird beispielsweise als H₂-Brennstoff für Brennstoffzellen erforscht, wie es in
15 dem Aufsatz "Research of hydrogen production by dimethylether reforming in fuelcells" von Lei Guo, Open Access Library Journal, Vol. 05 No. 01 (2018), Artikel ID: 81839 DOI:.4236/OALIB.1104266, beschrieben ist.

Folgende Gleichungen spielen im Zusammenhang mit der Herstellung von
20 DME bzw. dessen Reformierung eine Rolle.

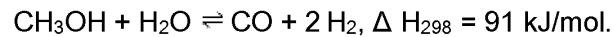
Dampfreformierung von DME (Nettoreaktion):



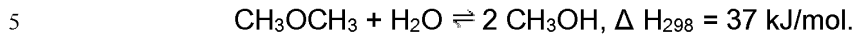
im Gleichgewicht mit



30 Methanol (MeOH)-Zersetzung:



DME-Zersetzung:



Die Abkürzung WGS steht dabei für die Wassergas-Shift-Reaktion, die auch als Wassergas-Konvertierungsreaktion bzw. englisch water-gas shift reaction bezeichnet wird.

10

Verschiedene Publikationen beschäftigen sich mit einem Katalysator für den Dampf sowie autothormaler Reformierung unter niedrigem Druck und Temperaturen unter 500°C. Es kommen unterschiedliche Katalysatormaterialien zum Einsatz, wobei immer eine Kombination eines sauren Katalysators zur

15 Konvertierung von DME mit H₂O zu Methanol und ein Methanol-Katalysator mit WGS-Funktion angewendet wird. In diesem Zusammenhang sei auf die Aufsätze „ Unravelling the role of ceria in improving the stability of Mo₂C-based catalysts for the steam reforming of dimethyl ether“ von Jing-Hong Lian et al., Catal. Sci. Technol., 2021, Issue 11, 5570-5578 und “Hydrogen

20 production by steam reforming of DME in a large scale CFB reactor. Part I: Computational model and predictions“ von Francis A. Elewuwa und Yassir T. Makkawi, International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Volume 40, Issue 46, Seiten 15865-15876 und “Steam reforming of dimethyl ether“ von Kaoru Takeishi und Hiromitsu Suzuki, Applied Catalysis A: General, 2004, Volume

25 260, Issue 1, Seiten 111-117 und “Thermodynamics of Hydrogen Production from Dimethyl Ether Steam Reforming and Hydrolysis“ von Troy A. Semelsberger und Rodney L. Borup, Los Alamos National Laboratory, LA-14166, Oktober 2004, Web. doi:10.2172/836682. und “Hydrogen production and temperature control for DME autothermal reforming process“ von Tie-qing

30 Zhang et al., Energy, Volume 239, Part A, 2022, 121980 verwiesen.

Es ist auch bekannt, eine Dampfreformierung von Methan und Kohlenwasserstoffgasen, bis zu LPG, unter Nutzung eines nickelbasierten Katalysators bei erhöhtem Druck von bis zu 40 bar und Temperaturen zwischen 750°C und 950 °C durchzuführen. Dies geht beispielsweise aus dem Buch "Concepts in Syngas manufacture", Katalytic Science Series: Vol. 10 (2011) von Jens Rostrup-Nielsen und Lars J. Kristiansen hervor.

Die bekannten Verfahren zur Reformierung von MeOH und DME sind mit dem Nachteil einer Katalysatordeaktivierung verbunden. Weiterhin wächst der DME- und MeOH-Slip des Reaktors mit höheren Drücken drastisch an, was zu einer vergleichsweise komplexen Wasserstoff-Gas-Reinigung führt.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus DME anzugeben, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet oder zumindest reduziert und einen effizienten und wartungsarmen Betrieb ermöglicht. Des Weiteren soll eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens angegeben werden.

Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Reformierung bei einem Druck im Bereich von 15 bar bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bar bis 40 bar, und bei einer Reformier-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 1050°C durchgeführt wird und ein Nickel- oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial für den Reformierungsprozess verwendet wird.

Die zweitgenannte Aufgabe wird bei einer Anlage der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Reformier ausgebildet ist, um eine Dampfreformierung von DME bei einem Druck im Bereich von 15 bar bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bar bis 40 bar, und bei einer Reformier-

Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 1050°C, bevorzugt im Bereich von 775°C bis 1050°C, durchzuführen, und der Reformer ein Nickel- oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial umfasst, und dass dem Reformer vorgeschaltet eine DME-Verdampfungseinrichtung vorgesehen ist.

5

Der Erfindung liegt somit die Überlegung zugrunde, die Produktion von Wasserstoff aus DME in Abkehr von dem Stand der Technik bei höherer Temperatur und höherem Druck durchzuführen, konkret in Temperatur- und Druckbereichen, die bisher nur für die Wasserstoffherstellung aus anderen Ausgangsstoffen vorgesehen waren. Erfindungsgemäß kommt dabei ein Nickel (Ni)- oder Kobalt (Co)-basiertes Katalysatormaterial zum Einsatz, wobei sich eine Ni-basiertes Katalysatormaterial als ganz besonders geeignet erwiesen hat. Diese Katalysatormaterialien zeichnen sich gegenüber denjenigen Katalysatormaterialien, die bisher für die DME-Dampfreformierung zum Erhalt von Wasserstoff bei niedrigeren Drücken und niedrigeren Temperaturen verwendet wurden, durch eine höhere Stabilität sowie geringere Kosten aus.

Bevorzugt gilt, dass ein optional geträgertes Ni-basiertes Katalysatormaterial mit einem Ni-Gehalt von mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% verwendet wird.

20

Durch die Wasserstoffproduktion unter erhöhtem Druck wird es möglich, auf einen nachgeschalteten Kompressor zu verzichten. Der hergestellte Wasserstoff kann ohne Komprimierung weiteren Anwendungen zugeführt, etwa in eine Pipeline eingespeist und an einen Verwendungsort befördert bzw. für Heizzwecke genutzt werden. Da insbesondere Wasserstoffkompressoren in der Regel mit einer vergleichsweise hohen Fehler- bzw. Ausfallquote behaftet sind, kann Wartungsaufwand vermieden und können Stillstandszeiten deutlich reduziert werden.

25
30

Auch kann für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. für die erfindungsgemäße Anlage zumindest teilweise auf konventionelle Komponenten zurückgegriffen werden, insbesondere Komponenten, die bisher für die Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung von Methan bzw. Hydrokohlenwasserstoffgasen zum Einsatz kamen.

Das erfindungsgemäße Verfahren muss dabei keinen Entschwefelungsprozess umfassen, da DME keinen Schwefel enthält. Entsprechend benötigt die erfindungsgemäße Anlage keine Entschwefelungseinrichtung.

Bei dem Reformer handelt es sich in an sich bekannter Weise um einen Reaktor, in welchem der Reformierungsprozess durchgeführt wird bzw. ablaufen kann. Der Reformer kann beispielsweise rohrförmig, insbesondere zylinderrohrförmig, ausgebildet sein.

Der Reformer kann beispielsweise ein befeuerter, insbesondere gasbefeuerter, Reformer mit einem Brenner sein. Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, dass der Reformer elektrisch beheizbar ausgebildet ist bzw. elektrisch beheizt wird.

Der Reformer kann insbesondere als Dampfreformer oder autothermer Reformer ausgebildet sein.

Ist er als Dampfreformer ausgebildet, wird die Dampfreformierung insbesondere bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 950°C, bevorzugt im Bereich von 775°C bis 950°C, durchgeführt. Ein Dampfreformer umfasst in vorteilhafter Ausgestaltung zwei oder mehr Reformerrohre, die jeweils mit dem Katalysatormaterial ausgestattet, insbesondere zumindest teilweise damit befüllt, sind.

Ist der Reformer als autothermer Reformer ausgebildet, wird die Dampfreformierung bevorzugt bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 950°C bis 1050°C durchgeführt. Bei der autotherme Reformierung wird in hinlänglich vorbekannter Weise ein Teil Sauerstoff (O₂) hinzugegeben, der
5 die Reaktionswärme durch teilweise Verbrennung von DME bereitstellt. Eine Beheizung von außen ist dann nicht erforderlich.

Unter der Reformer-Austrittstemperatur ist insbesondere die Gastemperatur am Austritt bzw. Ausgang des Reformers zu verstehen. Das aus dem Reformer austretende Gas kann man auch als Synthesegas bezeichnen. In der
10 Regel ist die Gastemperatur am Austritt des Reformers die maximale Gastemperatur im Reformer. Die Temperaturverteilung in Gasströmungsrichtung durch den Reformer kann insbesondere derart sein, dass die Gastemperatur nach Eintritt in den Reformer zunächst etwas abnimmt und dann von einem
15 Minimum ausgehend insbesondere kontinuierlich bis zu einer maximalen, insbesondere am Ausgang bzw. Austritt des Reformers vorliegenden, Temperatur hin ansteigt. Als Austritt wird bevorzugt diejenige Stelle erachtet, an welcher das Katalysatorbett endet. Ist der Reformer zum Beispiel als Dampf-
reformer mit einer Mehrzahl von Reformerrohren ausgebildet, gilt zweckmäßiger Weise, dass die Reformierung in wenigstens einem, bevorzugt allen,
20 der mehreren Reformerrohren bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 1050°C, bevorzugt im Bereich von 750°C bis 950°C, durchgeführt wird. Für die Messung der Reformer-Austrittstemperatur eignen sich in an sich bekannter Weise Thermoelemente.

25 Dass die Reformierung bei einem Druck im Bereich von 15 bar bis 70 bar durchgeführt wird, bedeutet insbesondere, dass dieser Druck am H₂-Produkt vorliegt. Um dies zu erreichen, benötigt es in der Regel einen um 5 bar größeren Druck des Feedgases am Reformereintritt. Entsprechend gilt bevorzugt, dass DME-Feedgas mit einem Druck im Bereich von 20 bar bis 75 bar,
30

bevorzugt im Bereich von 25 bar bis 45 bar in den Reformer eingelassen wird. Ist der Reformer zum Beispiel als Dampfreformer mit einer Mehrzahl von Reformerrohren ausgebildet, gilt zweckmäßiger Weise, dass die Reformierung in wenigstens einem, bevorzugt allen, der mehreren Reformerrohren
5 bei einem Druck in den genannten Bereichen durchgeführt wird.

Für den Fall, dass ein befeuerter Reformer mit einem Brenner genutzt wird, hat sich als vorteilhaft erweisen, dass das Rauchgas teilweise kondensiert wird. Es kann eine Wärmeintegration des Rauchgases vorgesehen sein, um
10 die Effizienz weiter zu erhöhen und die teilweise Kondensation des Rauchgases kann in einer letzten Stufe der Wärmeintegration erfolgen. Die Kondensationsenthalpie kann insbesondere zum Anwärmen des DME-Feeds, der Verbrennungsluft und/oder zum Anwärmen von Wasser genutzt werden. Die erfindungsgemäße Anlage, kann entsprechend, wenn diese einen Re-
15 former mit Brenner aufweist, eine Kondensationseinrichtung zur teilweisen Kondensation des Rauchgases, insbesondere in einer letzten Stufe einer Rauchgas-Wärmeintegration, aufweisen. Ein für die Kondensation vorgesehener Wärmetauscher besteht zweckmäßiger Weise zumindest teilweise aus
Edelstahl.

20 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass ein Katalysatorbett mit wenigstens zwei, bevorzugt genau zwei, Lagen verwendet wird. Dann kann wenigstens eine, bevorzugt genau eine, Lage ein saures Katalysatormaterial, insbesondere Gamma-
25 Aluminiumoxid oder einen Zeolith, umfassen oder daraus bestehen, und wenigstens eine weitere, bevorzugt genau eine weitere, Lage ein Nickel- oder Kobalt-basierte Katalysatormaterial umfassen oder daraus bestehen. Entsprechen kann bei der erfindungsgemäßen Anlage in Weiterbildung der Reformer ein Katalysatorbett mit wenigstens zwei, bevorzugt genau zwei, Lagen
30 umfassen, wobei wenigstens eine, bevorzugt genau eine, Lage ein saures

Katalysatormaterial, insbesondere Gamma-Aluminiumoxid oder einen Zeolith, umfasst oder daraus besteht, und wenigstens eine weitere, bevorzugt genau eine weitere, Lage ein Nickel- und/oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial umfasst oder daraus besteht, oder wobei zwei Lagen ein Nickel-

5 basiertes Katalysatormaterial umfassen oder daraus bestehen.

Eine Kombination mit einem sauren Katalysator hat sich vor allem für Dampfreformer als geeignet erweisen.

10 Im Falle von zwei Lagen mit oder aus einem Nickel-basierten Katalysatormaterial gilt bevorzugt, dass sich diese beiden Lagen voneinander unterscheiden, z.B. hinsichtlich ihres Nickelgehaltes oder einer Dotierung.

Das Katalysatormaterial kann sich auf einem Träger bzw. Trägermaterial befinden. Ni-basierte Katalysatormaterialien sind oftmals auf einem Trägermaterial wie etwa Aluminiumoxid angeordnet.

15

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass ein Katalysatorbett verwendet wird, das

20 einen ersten und einen zweiten Bereich umfasst, wobei der erste Bereich ein erstes Katalysatormaterial aufweist bzw. dadurch gebildet wird und der zweite Bereich ein von dem ersten Katalysatormaterial verschiedenes zweites Katalysatormaterial aufweist bzw. dadurch gebildet wird.

25 Die erfindungsgemäße Anlage kann sich entsprechend dadurch auszeichnen, dass der Reformer ein Katalysatorbett aufweist, das einen ersten und einen zweiten Bereich umfasst, wobei der erste Bereich ein erstes Katalysatormaterial aufweist bzw. dadurch gebildet wird und der zweite Bereich ein von dem ersten Katalysatormaterial verschiedenes zweites Katalysatormaterial aufweist bzw. dadurch gebildet wird.

30

Die beiden Bereiche können sich unmittelbar aneinander anschließen, mit anderen Worten keinen Abstand zueinander aufweisen. Das Katalysatorbett kann genau zwei Bereiche aufweisen. Es kann in die zwei Bereiche unterteilt
5 sein.

Das Katalysatorbett kann ferner derart ausgebildet und in einem für den Reformierungsprozess verwendeten Reformier angeordnet sein, dass der erste und der zweite Bereich nacheinander von dem DME und/oder von einem im
10 Rahmen des Reformierungsprozesses aus dem DME entstehenden Produkt durchströmt werden. Die Anordnung ist insbesondere derart, dass der erste Bereich vor dem zweiten Bereich durchströmt wird. Die beiden Bereiche befinden sich bevorzugt in Strömungsrichtung durch den Reformier hintereinander.

15 Weiter bevorzugt kann gelten, dass das erste Katalysatormaterial durch ein saures Katalysatormaterial gegeben ist und das zweite Katalysatormaterial durch ein nickel- oder kobaltbasiertes Katalysatormaterial gegeben ist.

20 Alternativ oder zusätzlich gilt, dass der erste Bereich stromaufwärts des zweiten Bereiches angeordnet ist.

Der Reformier, der beispielsweise als Dampfreformier ausgebildet sein kann, kann wenigstens ein Reformierrohr umfassen, welches bevorzugter Weise
25 vertikal angeordnet ist, und in welchem das Katalysatorbett angeordnet ist. Dann befindet sich der erste Bereich zweckmäßiger Weise oben und der zweite Bereich zweckmäßiger Weise unten in dem Reformierrohr.

Das Katalysatorbett kann z.B. eine Katalysatorschüttung umfassen oder durch eine solche gegeben sein, was sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

- 5 In besonders vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ferner vorgesehen, dass nach dem Reformierungsprozess ein CO₂-Abscheidungsprozess durchgeführt wird. Es sei betont, dass „nach“ bedeutet, dass der CO₂-Abscheidungsprozess sich nicht unmittelbar, mit anderen Worten direkt an Reformierungsprozess anschließen muss, sondern zwischen Reformierung und CO₂-Abscheidung noch weitere Schritte erfolgen können, z.B. eine Kühlung und/oder eine Wassergas-Shift-Reaktion in wenigstens einem Wassergas-Shift-Reaktor.

- 15 Bevorzugt gilt, dass die CO₂-Abscheidung nicht im Rauchgas, sondern im Prozessgas erfolgt.

- Die CO₂-Abscheidung erfolgt weiter bevorzugt durch chemische Wäsche, insbesondere Aminwäsche in ein oder zwei Stufen, und/oder durch physikalische Wäsche, insbesondere auf Basis von Methanol und/oder DME, und/oder durch ein Membranverfahren und/oder durch ein Adsorptionsverfahren. Auch ist möglich, dass die CO₂-Abscheidung durch ein Kondensationsverfahren erfolgt oder ein solches mit einschließt, bevorzugt, wobei zur Kondensation des CO₂ benötigte Kälte mittels einem offenen oder geschlossenen Kältekreislauf, der DME als Kältemittel enthält, bereitgestellt wird. Die CO₂-Abscheidung kann auch eine Kombination von zwei oder mehr der genannten Verfahren umfassen.

- Alternativ oder zusätzlich kann vorgesehen sein, dass die CO₂-Abscheidung mit einer CO₂-Abscheidungsrate von mindestens 55 %, insbesondere mindestens 75 %, bevorzugt mit einer CO₂-Abscheidungsrate im Bereich von 80

% bis 99 % erfolgt. Die Prozentangaben beziehen sich dabei insbesondere auf eine molare Basis von abgeschiedenen CO₂-Molekülen zu C-Molekülen, die durch den Feedstrom eingehen. Rein beispielhaft sei genannt, dass für 1 Mol DME-Feedstrom (entspricht 2 Mol C-Feed), 1 Mol CO₂ abgeschieden werden, was einer Capture-Rate von 50 % entsprechen würde.

Bei der erfindungsgemäßen Anlage kann dem Reformer nachgeschaltet eine CO₂-Abscheidungseinrichtung vorgesehen sein, die entsprechend ausgebildet ist. Die CO₂-Abscheidungseinrichtung kann dem Reformer direkt nachgeschaltet sein, oder über eine oder mehrere weitere Einrichtungen, die dann zwischen den Reformer und die CO₂-Abscheidungseinrichtung geschaltet sind.

Wird ein befeuerter, insbesondere gasbefuerter, Reformer mit einem Brenner verwendet, kann zur Steigerung der Effizienz vorgesehen sein, dass aus dem CO₂-Abscheidungsprozess stammendes Gas dem Brenner zugeführt und als Brennstoff für diesen genutzt wird. Bei der erfindungsgemäßen Anlage kann hierfür wenigstens eine die CO₂-Abscheidungseinrichtung und den Brenner verbindende Verbindungsleitung vorgesehen sein, über welche das aus der CO₂-Abscheidungseinrichtung stammende Gas zu dem Brenner geführt werden kann.

Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, dass ein Recycling von der CO₂-Abscheidungseinrichtung zum Reformer nicht als Brennstoff zu einem Brenner dieses, sondern als Eingangsgas zur Reformierung erfolgt. Dies zur Rückgewinnung von CO und Methan und DME. Die erfindungsgemäße Anlage kann entsprechend wenigstens eine Verbindungsleitung aufweisen, welche die CO₂-Abscheidungseinrichtung und den Reformer, insbesondere dessen Feedgas-Eingang, verbindet.

30

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass ein gasbeheizter Zusatzreformer genutzt wird. Dabei hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn dem Zusatzreformer für dessen Beheizung Synthesegas zugeführt wird, das in dem Reformer erhalten wurde.

Die erfindungsgemäße Anlage kann sich in analoger Weise dadurch auszeichnen, dass ein gasbeheizter Zusatzreformer vorgesehen ist, wobei der Zusatzreformer mittels in dem Reformer erhaltenen Synthesegas beheizbar ist. Man kann auch sagen, dass aus dem Reformer austretende heiße Synthesegas dient als Heizgas für den Zusatzreformer. So kann die Effizienz weiter erhöht werden. Dem Reformer entnommenes heißes Synthesegas kann dabei die einzige von dem Zusatzreformer genutzte Wärmequelle sein. Der Zusatzreformer ist bzw. wird insbesondere nicht befeuert. Es ist möglich, dass das gesamte aus dem Reformer austretende Synthesegas als Wärmequelle für den Zusatzreformer genutzt wird. Nachdem das Synthesegas durch den Zusatzreformer geführt wurde und dort einen Teil seine Wärmeenergie abgegeben hat, kann es weiteren Prozessschritten unterzogen werden, um ein H₂-Produkt zu erhalten.

Das als Heizgas genutzte Synthesegas kommt dabei nicht mit dem Katalysatormaterial des Zusatzreformers in Kontakt. Umfasst der Zusatzreformer zum Beispiel mehrere Rohre, die mit Katalysatormaterial befüllt sind, wird das als Heizgas genutzte Synthesegas zweckmäßiger Weise über die Außenseite der Rohre geführt, die kein Katalysatormaterial aufweisen.

Der Zusatzreformer kann dem Reformer vorgeschaltet oder zu dem Reformer parallel geschaltet sein, wobei sich die Vor- bzw. Parallelschaltung insbesondere auf den Feedgasstrom bzw. den DME-/Synthesegasstrom durch die Anlage bezieht.

Bei der Vorschaltung wird das DME-Feedgas, zweckmäßiger Weise der komplette Feedgasstrom, durch den Zusatzreformer und den nachgeschalteten Reformer geführt. Das heiße Austrittsgas aus dem Reformer wird zum
5 Zusatzreformer zurückgeleitet, um dort als Heizgas zu dienen.

Im Falle der Parallelschaltung erfolgt eine Aufteilung des Feedgasstromes zum Reformer. Dieser wird auf den Reformer und den Zusatzreformer verteilt, wobei dem Reformer in der Regel ein größerer Anteil des Feedgases
10 zugeführt wird, als dem parallelen Zusatzreformer. Das heiße Austrittsgas des Reformers wird dem parallelen Zusatzreformer als Heizgas zugeführt und dessen Wärmeenergie in diesem genutzt. Nachdem das Austrittsgas des Reformers den Zusatzreformer als Heizgas passiert und dort Wärme abgegeben hat, wird es mit dem Austrittsgas aus dem Zusatzreformer gemischt,
15 die beiden Synthesegasströme mit anderen Worten zusammengeführt bzw. gemischt.

Als ganz besonders geeignet hat sich erwiesen, wenn der Reformer als autothermer Reformer und der Zusatzreformer als Dampfreformer ausgebildet
20 ist oder sowohl der Reformer als auch der Zusatzreformer als Dampfreformer ausgebildet sind.

Alternativ oder zusätzlich ist es ferner möglich, dass ein dem Reformer vorgeschalteter adiabater Vorreformer verwendet wird. Vorgeschaltet bezieht
25 sich dabei auf den Feedgasstrom. Die erfindungsgemäße Anlage kann einen solchen, der auch als Pre-Reformer bezeichnet wird, umfassen. Ist ein adiabater Vorreformer vorhanden, weist dieser bevorzugt ein saures Katalysatormaterial oder ein Ni-basiertes Katalysatormaterial mit einer höheren Ni-Beladung als das Katalysatormaterial des Reformers auf.

30

Zweckmäßiger Weise wird das durch die in dem Reformer erfolgende Reformierung, insbesondere Dampfreformierung oder autotherme Reformierung, erhaltene Synthesegas gekühlt. Hierfür kann dem Reformer nachgeschaltet eine Kühleinrichtung vorgesehen sein.

5

Um die Wasserstoffausbeute zu erhöhen, kann ferner vorgesehen sein, dass das durch die Reformierung in dem Reformer erhaltene Synthesegas einer Wassergas-Shift-Reaktion unterzogen wird. Dies erfolgt bevorzugt nach einer Kühlung. Dem Reformer und bevorzugt einer Synthesegas-Kühleinrichtung
10 nachgeschaltet kann hierfür wenigstens ein Wassergas-Shift-Reaktor vorgesehen sein. Dabei ist auch möglich, dass zwei oder mehr, insbesondere in Reihe geschaltete, Wassergas-Shift-Reaktoren zum Einsatz kommen. Beispielsweise können ein Hochtemperaturshift im Bereich von 300°C bis 450°C in einem Hochtemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor, insbesondere bis zu ei-
15 nem CO-Gehalt im Bereich von 4 Vol.-% bis 2,5 Vol.-% CO, und ein anschließender Mitteltemperaturshift im Bereich von 220°C bis 270°C in einem Mitteltemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor, insbesondere bis zu einem CO-Gehalt im Bereich von 2 Vol.-% bis 0,5 Vol.-% CO, erfolgen. Alternativ zu einem Mitteltemperaturshift oder auch zusätzlich zu einem solchen und die-
20 sem nachfolgend kann ein Niedertemperaturshift im Bereich von 180°C bis 250°C in einem Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor, insbesondere bis zu einem CO-Gehalt im Bereich von 1 Vol.-% bis 0,2 Vol.-% CO, durchgeführt werden.

25 Ein Hochtemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor kann beispielsweise als adiabatischer Reaktor ausgebildet sein und/oder einen Eisen-basierten Katalysator und einen Chrom-basierten Katalysator umfassen. Ein Mitteltemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor kann beispielsweise als insbesondere gekühlter isothermaler Reaktor ausgebildet sein und/oder einen Kupfer-basierten Katalysator umfassen. Ein Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor kann bei-
30

spielsweise als adiabatischer Reaktor ausgebildet sein und/oder einen Kupfer-basierten Katalysator und einen Katalysator mit Zink auf Aluminiumoxid umfassen.

- 5 Die CO₂-Abtrennung kann dann insbesondere nach der Wassergas-Shift-Reaktion in dem einen oder mehreren Wassergas-Shift-Reaktoren durchgeführt werden. Eine CO₂-Abscheidungseinrichtung der erfindungsgemäßen Anlage kann entsprechend bevorzugt dem Wassergas-Shift-Reaktor oder den Wassergas-Shift-Reaktoren nachgeschaltet vorgesehen sein.

10

Es sei angemerkt, dass zwischen der Wassergas-Shift-Reaktion und der CO₂-Abtrennung weitere Behandlungsschritte erfolgen können und bevorzugt erfolgen. Beispielsweise kann im Anschluss an die Wassergas-Shift-Reaktion noch eine Kühlung und Kondensationsabscheidung erfolgen. Entsprechend kann die erfindungsgemäße Anlage eine Kühleinrichtung und eine

15 Kondensationsabscheidungseinrichtung aufweisen, die zwischen einen (letzten) Wassergas-Shift-Reaktor und eine CO₂-Abscheidungseinrichtung geschaltet sein können.

- 20 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass ein „ Recycling“ von der CO₂-Abscheidungseinrichtung zu dem oder wenigstens einem Wassergas-Shift-Reaktor erfolgt. Dies zur Rückgewinnung von CO und Methan und DME. Die erfindungsgemäße Anlage kann daher in Weiterbildung wenigstens eine Verbindungsleitung aufweisen, welche die CO₂-Abscheidungseinrichtung und
- 25 den oder wenigstens einen Wassergas-Shift-Reaktor verbindet.

- In Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der CO₂-Abtrennung ferner eine Wasserstoff-Reinigung durchgeführt. Man kann auch von einer Wasserstoff-Aufreinigung sprechen. Die Wasserstoff-Reinigung
- 30 kann insbesondere durch Druckwechsel-Adsorption erfolgen bzw. diesen

Prozess einschließen. Die erfindungsgemäße Anlage kann eine dem Reform-
mer nachgeschaltete Wasserstoff-Reinigungseinrichtung aufweisen, die in
bevorzugter Weiterbildung wenigstens einen Druckwechsel-
Adsorptionsreaktor umfasst.

5

In vorteilhafter Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens gilt dann,
dass ein aus der Wasserstoff-Reinigung stammendes Gas, das bevorzugt H₂
und CH₄ und CO umfasst, komprimiert und einem für den Reformierungspro-
zess verwendeten Reformier eingangsseitig, insbesondere zusammen mit
10 dem DME, zugeführt wird. Erfolgt die Wasserstoff-Reinigung durch Druck-
wechsel-Adsorption, gilt zweckmäßiger Weise, dass ein Tailgas der Druck-
wechsel-Adsorption komprimiert und dem Reformier eingangsseitig zusam-
men mit dem DME zugeführt wird.

15 Die erfindungsgemäße Anlage kann sich entsprechend dadurch auszeich-
nen, dass eine die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung und den Reformier
verbindende Verbindungsleitung vorgesehen ist, über welche ein aus der
Wasserstoff-Reinigungseinrichtung stammendes Gas, das bevorzugt H₂ und
CH₄ und CO umfasst, insbesondere ein Tailgas der Druckwechsel-
20 Adsorption, dem Reformier eingangsseitig bevorzugt zusammen mit dem
DME zugeführt werden kann. Es ist ferner ein Kompressor zur Komprimie-
rung des aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung stammenden Gases,
insbesondere PSA-Teilgas, vorhanden, so dass das Gas in komprimiertem
Zustand zu dem Reformier zurückgeführt werden kann.

25

Bei diesen Ausführungsformen findet mit anderen Worten eine Rückführung,
man kann auch sagen ein „Recycling“, von der Wasserstoff-
Reinigung(seinrichtung) zum Reformier statt. Dies ist im Lichte der Nutzung
von DME als Feedgas möglich. Da DME wenig Inerte, wie etwa N₂ oder Ar,
30 enthält, bedarf es keines Auslasses für diese Stoffe. Sie können in das H₂

gelangen. Da die Konzentration an Inerten wie N_2 und Ar im DME gering ist, ist auch die Konzentration dieser Komponenten im H_2 gering.

5 Unter dem Tailgas der Druckwechsel-Adsorption ist insbesondere ein Gas zu verstehen, welches die während der Phase höheren Druckes adsorbierten und anschließend zur Regeneration wieder desorbierten (Gas-)Komponenten enthält bzw. durch diese gegeben ist. Das Tailgas, das einen vergleichsweise niedrigen Druck aufweist, wird komprimiert, zu dem Reformier zurückgeführt und mit dem DME reformiert, insbesondere zu Syngas umgesetzt.

10

Ist der Reformier als befeuerter Reformier mit einem Brenner ausgebildet, kann wenigstens eine die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung und den Brenner verbindende Verbindungsleitung vorgesehen sein, über welche ein aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung stammendes Gas zu dem Brenner
15 geführt und als Brennstoff verwendet werden kann. Schließt die Wasserstoff-Reinigung Druckwechsel-Adsorption ein bzw. umfasst die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung der Anlage wenigstens einen Druckwechsel-Adsorptionsreaktor, kann dem Brenner insbesondere PSA-Tailgas zugeführt werden.

20

Die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung kann auch in die CO_2 -Abscheidungseinrichtung integriert sein. Die CO_2 -Abscheidungseinrichtung kann beispielsweise ein Modul für die CO_2 -Abscheidung durch chemische und/oder physikalische Wäsche und/oder durch Membran- und/oder Adsorptionsverfahren umfassen und einen diesem Modul insbesondere nachgeschalteten Druckwechsel-Adsorptionsreaktor.
25

Da Dimethylether üblicher Weise in flüssiger Form transportiert wird, ist zweckmäßiger Weise vorgesehen, dass der DME in flüssiger Form zugeführt
30 und vor dem Eintritt in den Reformier, insbesondere Dampfreformier oder au-

tothermen Reformer, verdampft wird. Bei der erfindungsgemäßen Anlage ist dem Reformer vorgeschaltet eine DME-Verdampfungseinrichtung vorgesehen.

- 5 In bevorzugter Weiterbildung wird ferner ein thermischer Energiespeicher genutzt, um die für die DME-Verdampfung erforderlichen Energie während einer Anlaufphase bereitzustellen. Die erfindungsgemäße Anlage kann einen thermischen Energiespeicher umfassen, über welchen die DME-Verdampfungseinrichtung mit Wärmeenergie gespeist werden kann.

10

- Dem Reformer nachgeschaltet kann eine Kühleinrichtung zur Kühlung von durch Reformierung erhaltenem Synthesegas vorgesehen sein. Das Synthesegas bzw. dessen Kühlvorgang kann auch zum Erhalt von Wasserdampf genutzt werden. Die Kühleinrichtung kann einen Wärmetauscher umfassen
15 oder durch einen solche gebildet sein, und der Wärmetauscher kann wenigstens eine Leitung für Synthesegas und wenigstens eine Leitung für Wasser aufweisen. Die Leitung für Wasser kann Bestandteil einer dem Reformer vorgeschalteten Wasserdampferzeugungseinrichtung der erfindungsgemäßen Anlage sein.

20

- Als weiter vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der verdampfte DME vor Eintritt in den Reformer überhitzt wird. Dem Reformer vorgeschaltet kann entsprechend eine Überhitzungseinrichtung vorgesehen sein. Diese ist zweckmäßiger Weise der DME-Verdampfungseinrichtung nachgeschaltet.
25 Die Überhitzungseinrichtung ist bzw. wird bevorzugt elektrisch gespeist. Beispielfhaft sei ein elektrischer Prozessgaserhitzer genannt. Es kann auch eine Überhitzung im Rauchgas erfolgen. Vorher wird in der Regel Dampf zugegeben.

Dem Reformer vorgeschaltet kann ferner eine Wasserdampferzeugungseinrichtung vorgesehen sein. Ist eine solche vorhanden, kann sie insbesondere während einer Anlaufphase über einen thermischen Energiespeicher gespeist, mit anderen Worten mit Wärmeenergie versorgt werden. Es kann ein thermischer Energiespeicher genutzt werden, auf den in einer Anlaufphase auch für die DME-Verdampfungseinrichtung zugegriffen wird.

Sind eine Überhitzungseinrichtung und eine Wasserdampferzeugungseinrichtung vorhanden, gilt in vorteilhafter Weiterbildung, dass die Überhitzungseinrichtung einlassseitig mit einem Auslass der DME-Verdampfungseinrichtung und mit einem Auslass der Wasserdampferzeugungseinrichtung verbunden ist, um ein Gemisch aus verdampftem DME und Wasserdampf überhitzen zu können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann entsprechend vorgesehen sein, dass verdampfter DME mit Wasserdampf vermischt und das Gemisch aus DME und Wasserdampf überhitzt wird.

Für das Verhältnis Dampf/DME gilt bevorzugt, dass es – auf molarer Basis – im Bereich von 3 bis 10, bevorzugt 4 bis 8 liegt. Im Rahmen des Verfahrens kann ein Verhältnis in diesen Bereichen eingestellt werden.

Eine weitere Vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens zeichnet sich ferner dadurch aus, dass keine Verbrennung eines Purge-Stroms, insbesondere Gas-Purge-Stroms, erfolgt. Die erfindungsgemäße Anlage kommt in Weiterbildung entsprechend ohne Komponenten für einen solchen aus.

Insbesondere für den Fall, dass anstelle eines befeuerten Reformers ein elektrisch beheizter Reformer, ein autothermer Reformer oder eine Kombination von elektrisch beheiztem Reformer und autothermem Reformer vorgesehen ist, ist in der Regel ein Auslass für inerte Komponenten (Purge-Strom)

erforderlich, da in der Anlage kein Brenner des Reformers existiert. Infolge der hohen Reinheit des DME-Feeds wird es aber möglich, ein Verfahren und eine Anlage ohne Gas-Purge, der verbrannt werden muss, zu realisieren. Gasphasenverunreinigungen wie CH_4 und N_2 treten mit H_2 aus und Flüssigphasenverunreinigungen mit CO_2 . Es ist möglich, dass im Kondensat bzw. Dampfsystem ein flüssiger Purge und möglicherweise eine Entgasung vorgesehen werden, um eine Akkumulation zu vermeiden.

Auch wenn das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Anlage ohne Verbrennung eines Purge-Stroms auskommen können, ist auch nicht ausgeschlossen, dass ein solcher erfolgt, insbesondere, wenn ein Reformer mit Brenner vorhanden ist.

Hinsichtlich der Ausgestaltungen der Erfindung wird auch auf die Unteransprüche sowie auf die nachfolgende Beschreibung unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung verwiesen. In der Zeichnung zeigt:

Figur 1 ein Schaubild, in dem ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME schematisch dargestellt ist;

Figur 2 ein Schaubild zum Recycling des PSA-Tailgases einer Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8;

Figur 3 ein Schaubild, in dem ein zweites Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME schematisch dargestellt ist;

Figur 4 ein Schaubild, in dem ein drittes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME schematisch dargestellt ist;

5 Figur 5 ein Schaubild, in dem ein viertes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME schematisch dargestellt ist

Figur 6 ein Schaubild, in dem ein fünftes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME
10 schematisch dargestellt ist;

Figur 7 ein Schaubild, in dem ein sechstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME
15 schematisch dargestellt ist; und

Figur 8 ein Schaubild, in dem ein siebtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME schematisch dargestellt ist; und
20

Figur 9 eine stark vereinfachte, rein schematische Schnittdarstellung durch ein Reformerrohr, in dem ein Katalysatorbett angeordnet ist, das einen ersten und einen zweiten Bereich umfasst, die nacheinander durchströmt werden.
25

In den Figuren sind gleiche bzw. korrespondierende Elemente mit gleichen Bezugszeichen versehen.

In der Figur 1 ist rein schematisch ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff aus DME durch
30

Reformierung dargestellt. Das Verfahren wird in einer Anlage durchgeführt, von welcher einige Komponenten in der Figur 1 rein schematisch durch rechteckige Blockelemente angedeutet sind. Diese Anlage stellt ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anlage dar. Die Pfeile A-J
5 deuten einen Material- bzw. Gasfluss durch die Anlage im Betrieb bzw. zugehörige fluidtechnische Verbindungsleitungen an.

Die Anlage umfasst eine DME-Verdampfungseinrichtung 1 und eine Wasserdampf-
dampfzeugungseinrichtung 2, die beide einer Überhitzungseinrichtung 3
10 der Anlage vorgeschaltet sind. Die Überhitzungseinrichtung 3 ist ihrerseits einem Reformer 4 vorgeschaltet. Dieser ist bei dem in Figur 1 dargestellten Ausführungsbeispiel durch einen Dampfreformer gegeben, der als zylinderrohrförmiger Reaktor ausgebildet ist, in dem die Dampfreformierung von DME ablaufen kann. Der Dampfreformer 4 umfasst ein in der Figur 1 nicht
15 separat dargestelltes Nickel-basiertes Katalysatormaterial.

Dem Reformer 4 nachgeschaltet ist eine Kühleinrichtung 5 zur Kühlung von Synthesegas, welches im Betrieb durch die in dem Reformer 4 ablaufende Reformierung, vorliegend Dampfreformierung, erhalten wird und aus dem
20 Reformer 4 auslassseitig austritt. Der Kühleinrichtung 5 und somit auch dem Reformer 4 nachgeschaltet ist ein Wassergas-Shift-Reaktor 6 vorgesehen.

Dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 nachgeschaltet ist ferner eine CO₂-Abscheidungseinrichtung 7, um aus dem durch die Reformierung erhaltenen
25 Synthesegas CO₂ abzuscheiden. Der CO₂-Abscheidungsprozess wird im Englischen auch als „ Carbon Capture“ oder kurz CC bezeichnet.

Im Betrieb wird der DME-Verdampfungseinrichtung 1 flüssiger DME zugeführt, wie es in der Figur 1 durch den Pfeil A angedeutet ist, und der DME
30 wird in der DME-Verdampfungseinrichtung 1 verdampft, mit anderen Worten

in einen gasförmigen Zustand überführt. Während einer Anlaufphase kann ein in der Figur 1 nicht separat dargestellter thermischer Energiespeicher der Anlage genutzt werden, um die für die Verdampfung des flüssigen DMEs erforderliche Wärmeenergie bereitzustellen.

5

Parallel wird der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 Wasser zugeführt, wie in der Figur 1 durch den Pfeil C angedeutet, und dieses wird in der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 verdampft. Auch hierfür kann zumindest in einer Anlaufphase der Anlage auf einen thermischen Energiespeicher zurückgegriffen werden, wobei der gleiche thermische Energiespeicher genutzt werden kann, wie für die DME-Verdampfungseinrichtung 1.

10

Wie durch den Pfeil B angedeutet, wird gasförmiger DME von der DME-Verdampfungseinrichtung 1 in die Überhitzungseinrichtung 3 geführt. Ebenfalls in die Überhitzungseinrichtung 3 geführt wird Wasserdampf, der in der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 hergestellt wurde. Dies ist über den Pfeil D dargestellt.

15

Die beiden Pfeilköpfe ohne Linien an der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 sollen beispielhaft einen Energiestrom andeuten.

20

In der Überhitzungseinrichtung 3 wird ein Gemisch aus gasförmigem DME und Wasserdampf erhalten und überhitzt. Die Überhitzung kann elektrisch realisiert sein, beispielsweise unter Nutzung eines elektrischen Prozessgaserhitzers (im englischen auch als "Flow heater" bezeichnet). Das überhitzte Gemisch wird dem Dampfreformer 4 zugeführt, wie über den Pfeil E dargestellt.

25

In dem Reformer 4 erfolgt die Reformierung, wobei diese bei einem Druck im Bereich von 15 bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 bar, sowie

30

einer Dampfreformer-Austrittstemperatur im Bereich von 750 °C bis 1050 °C durchgeführt wird. Der Reformer 4 ist ausgebildet, um bei diesen Temperaturen und Drücken betrieben zu werden. Dabei wird für den Reformierungsprozess das in dem Dampfreformer 4 angeordnete Nickel-basierte Katalysatormaterial verwendet. Es sei angemerkt, dass es auch möglich ist, ein Katalysatorbett mit wenigstens zwei Katalysatorlagen zu nutzen. Man kann auch sagen, dass ein Katalysatorbett zum Einsatz kommt, das zwei Bereiche bzw. Schichten umfasst. Entsprechend kann auch ein solches in dem Reformer 4 angeordnet sein. Auf eine entsprechende Ausführungsform wird weiter unten auch im Zusammenhang mit Figur 9 näher eingegangen. Ist der Reformer 4 als Dampfreformer ausgebildet, ist bevorzugt eine Lage bzw. Schicht bzw. ein Bereich ein saurer Katalysator, oder umfasst einen solchen, wie beispielsweise Gamma-Aluminiumoxid, und eine zweite Lage bzw. Schicht bzw. ein zweiter Bereich ein Nickel- oder Kobalt-basierter Katalysator bzw. umfasst einen solchen. Insbesondere für einen autothermen Reformer haben sich auch zwei Lagen/Schichten/Bereiche aus bzw. mit einem Ni-basierten Katalysatormaterial bewährt.

Der Reformer 4 kann ein elektrisch beheizter Reformer 4 oder auch ein befeuerter, insbesondere Gas-befuerter Reformer 4 sein. Elektrisch beheizte Dampfreformer werden mitunter auch kurz als e-SMR bezeichnet. Auch ist es möglich, dass eine Kombination aus elektrischer und befeuerter Heizung des bzw. für den Reformer 4 zum Einsatz kommt. Der Reformer 4 kann entsprechend ausgebildet sein, um sowohl elektrisch als auch befeuert beheizt zu werden. Ist der Reformer 4 (auch) als befeuerter Reformer 4 ausgebildet, weist dieser zweckmäßiger Weise wenigstens einen Brenner auf, (in Figur 1 nicht separat dargestellt).

Das durch die Reformierung erhaltene Synthesegas, das aus dem Reformer 4 austritt, wird der Kühleinrichtung 5 zugeführt und darin gekühlt. Der Gas-

fluss zwischen Reformer 4 und Kühleinrichtung 5 bzw. eine entsprechende Verbindungsleitung ist der Figur 1 durch den Pfeil F dargestellt. Rein beispielhaft sei genannt, dass der Reformierungsprozess zumindest zeitweise derart gesteuert wird, dass die Dampfreformer-Austrittstemperatur bei etwa 900 °C liegt. Das Synthesegas, welches den Reformer 4 z.B. mit dieser Temperatur verlässt, kann in der Kühleinrichtung 5 z.B. auf 300 bis 400 °C gekühlt werden.

Um die Effizienz zu erhöhen, kann der Synthesegas-Kühlvorgang – insbesondere nach einer Anlaufphase der Anlage - auch genutzt werden, um aus flüssigem Wasser Wasserdampf zu erzeugen. Hierfür kann die Kühleinrichtung 5 beispielsweise wenigstens einen Wärmetauscher aufweisen oder durch wenigstens einen Wärmetauscher gebildet sein, der wenigstens eine Leitung für Synthesegas und wenigstens eine Leitung für Wasser aufweist. Die wenigstens eine Leitung für Wasser kann dabei Bestandteil der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 sein. Es sei angemerkt, dass in der schematischen, stark vereinfachten Figur 1 der innere Aufbau der Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 sowie der Kühleinrichtung 5 nicht dargestellt und entsprechende Leitungen nicht erkennbar sind.

Das in der Kühleinrichtung 5 abgekühlte Synthesegas tritt dann in den Wassergas-Shift-Reaktor 6 ein, wie durch den Pfeil G angedeutet. In diesem wird es einer Wassergas-Shift-Reaktion unterzogen, um die Wasserstoffausbeute zu erhöhen. Es sei angemerkt, dass die Anlage auch mehr als einen Wassergas-Shift-Reaktor 6 aufweisen kann, die dann zweckmäßiger Weise in Reihe geschaltet sind und entsprechend nacheinander durchlaufen werden. Zum Beispiel zwei oder auch mehr Wassergas-Shift-Reaktoren 6 können dabei unterschiedliche Temperaturbereiche abdecken. Beispielsweise können ein Hochtemperaturshift im Bereich von 300 bis 450°C und ein anschlie-

ßender Mitteltemperaturshift im Bereich von 220 bis 270°C oder Niedertemperaturshift im Bereich von 180°C bis 250°C vorgesehen sein.

Das aus dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 auslassseitig austretende Gas wird
5 der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 zugeführt (Pfeil H). Es sei angemerkt,
dass das aus dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 austretende Gas genutzt werden
kann, um DME zu verdampfen. Dafür kann zwischen den (oder im Falle
mehrerer insbesondere den letzten) Wassergas-Shift-Reaktor 6 und die CO₂-
Abscheidungseinrichtung 7 ein Wärmetauscher geschaltet sein, der wenigstens
10 eine Leitung für aus dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 austretendes Gas
und wenigstens eine Leitung für flüssigen DME umfassen kann. Die wenigstens
eine Leitung für flüssigen DME kann dabei Bestandteil der DME-
Verdampfungseinrichtung 1 sein. Weiterhin sei angemerkt, dass in der
schematischen, stark vereinfachten Figur 1 der dem Wassergas-Shift-
15 Reaktor 6 nachgeschaltete Wärmetauscher und der innere Aufbau der DME-
Verdampfungseinrichtung 1 nicht dargestellt und entsprechende Leitungen
daher nicht erkennbar sind.

In der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 erfolgt ein CO₂-Abscheidungsprozess
20 mit einer Abscheiderate von 55 % oder mehr, bevorzugt von 75% oder mehr,
insbesondere einer Abscheiderate im Bereich von 80 % bis 99 %.

Die CO₂-Abscheidung in dem Prozessgas kann dabei insbesondere durch
einen der folgenden Prozesse, oder Kombinationen von zwei oder mehr dieser
25 Prozesse, erfolgen:

- chemische Wäsche, insbesondere Aminwäsche in ein oder zwei Stufen,
- physikalische Wäsche, insbesondere auf Basis von Methanol und/oder
30 DME,

- Membranverfahren,
- Adsorptionsverfahren,
- Kondensationsverfahren.

5 Die Anlage kann auch eine Wasserstoff-Reinigungseinrichtung umfassen, die beispielsweise durch einen Druckwechsel-Absorptionsreaktor gegeben ist oder einen solchen umfasst. Die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung kann in die CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 integriert sein, was bei dem in Figur 1 dargestellten Ausführungsbeispiel der Fall ist. Beispielsweise kann die CO₂-
10 Abscheidungseinrichtung ein CO₂-Abscheidungsmodul und einen insbesondere nachgeschalteten Druckwechsel-Absorptionsreaktor für eine Wasserstoff-Aufreinigung umfassen.

Alternativ ist es auch möglich, dass eine zu der CO₂-
15 Abscheidungseinrichtung 7 separate, der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 zweckmäßiger Weise nachgeschaltete, Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 vorgesehen ist, die bevorzugt einen Druckwechsel-Absorptionsreaktor umfasst oder durch einen solchen gegeben ist. Eine solche separate Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 ist zwar nicht in der Figur 1 erkennbar, jedoch
20 in Figur 2, welche einige Komponenten der in Figur 1 erkennbaren Anlage zeigt, dargestellt. In der ebenfalls stark vereinfachten Figur 2 sind dabei die Komponenten 1, 2, 3 für die Vorbehandlung des DME-Feeds zusammengefasst durch nur ein Blockelement gezeigt. Das von der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 in die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 geführte Gas bzw. eine entsprechende Verbindungsleitung ist in Figur 2 durch
25 den Pfeil H1 angedeutet. Separate CO₂-Abscheidungseinrichtungen 7 und Wasserstoff-Reinigungseinrichtungen 8 sind auch in den Figuren 6, 7 und 8 erkennbar, welche weitere Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. erfindungsgemäßer Anlagen in stark vereinfachter, rein
30 schematischer Darstellung zeigen.

Von der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 bzw. der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 kann ein „Recycling“ zum Wassergas-Shift-Reaktor 6 und/oder zum Reformer 4 erfolgen, dies nicht zu dessen Brenner als Brenngas, sondern als Eingangsgas zur Reformierung, um CO und Methan und DME zurückgewinnen zu können. Hierdurch kann die Effizienz weiter erhöht werden. In der Figur 2 ist durch den Pfeil K aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 abgeführtes PSA-Tailgas bzw. eine zugehörige Leitung angedeutet, das einem Kompressor 9 zugeführt wird und anschließend zum Feedgas-Eingang des Reformers 4 geführt wird, wie durch den Pfeil L dargestellt. Das PSA-Tailgas, das aus der Wasserstoff-Reinigung stammt, umfasst H₂, CH₄ und CO. Die entsprechende Rückführung von PSA-Tailgas aus der Wasserstoff-Reinigung ist auch in der Figur 8 erkennbar. Der strichpunktierte Pfeil M in Figur 2 veranschaulicht ein hier optionales „Recycling“ zum Wassergas-Shift-Reaktor 6 und ein ebenfalls strichpunktierter Pfeil N einen optionalen minimalen Purge-Strom.

In der Figur 1 durch den Pfeil I angedeutet ist ferner, dass aus der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 stammendes Gas zu dem Reformer 4, konkret dem Brenner des Reformers 4, zurückgeführt wird, um dort als Brennstoff zu dienen. Hierdurch wird die Effizienz der Anlage weiter gesteigert. Es kann insbesondere unkonvertiertes CO und/oder Tail-Gas der Druckwechsel-Absorption, was auch als PSA-Tail-Gas (für Pressure Swing Adsorption) bezeichnet wird, dem Brenner zugeführt werden und als Brennstoff dienen. Für dieses "Recycling" umfasst die Anlage eine Verbindungsleitung, welche die CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 mit dem Reformer 4, konkret dessen Brenner, fluidtechnisch verbindet. Es sei angemerkt, dass in den Figuren 1 und 2 sowie den Figuren 3 und 5 der Brenner des Reformers 4 nicht separat dargestellt ist. Dies ist nur in den Figuren 6 und 7 der Fall, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird.

Aus der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 tritt auslassseitig das fertige H₂-Produkt aus, was durch den Pfeil J in Figur 1 und 2 angedeutet ist. Da die DME-Reformierung in dem Reformer 4 bei im Vergleich zum Stand der Technik höheren Drücken durchgeführt wird, steht das H₂-Produkt bereits mit ausreichendem Druck zur Verfügung. Die Anlage kommt somit ohne einen Wasserstoffkompressor aus. Der Wasserstoff kann beispielsweise direkt in eine Pipeline eingespeist werden, um an einen gewünschten Verwendungsort zu gelangen. Die erfindungsgemäße Anlage kommt auch ohne Entschwefelung aus, da DME kein Schwefel enthält.

Es sei angemerkt, dass der Reformer 4 alternativ dazu, dass er durch einen Dampfreformer gegeben ist, auch als autothermer Reformer ausgebildet sein kann. Dann wird in an sich bekannter Weise O₂ zugeführt (in Figur 1 nicht dargestellt, jedoch in Figur 2 durch den strichpunktierten Pfeil O angedeutet).

Da der Reformierungsprozess erfindungsgemäß bei höheren Temperaturen stattfinden kann, wird es auch möglich, durch eine Temperaturerhöhung einem Slip, insbesondere einem CH₄- und/oder MeOH- und/oder DME-Slip des Reformers 4, entgegenzusteuern, bevorzugt durch geeignete Anpassung der Reformer-Austrittstemperatur. In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher der Slip, insbesondere der CH₄- und/oder MeOH- und/oder DME-Slip des Reformierungsprozesse überwacht und die Reformer-Austrittstemperatur wird für den Fall, dass der Slip einen vorgegebenen Wert überschreitet, erhöht. Erfolgt die Reformierung beispielsweise, wie oben angegeben, zunächst mit einer Austritts-Temperatur von 900°C und wird ein (zu hoher) Slip erfasst, kann die Temperatur z.B. auf 950°C erhöht werden, um gegenzusteuern. Zudem kann noch das DC-Verhältnis über die Laufzeit erhöht werden, um den Slip weiter zu reduzieren, z.B. von 5 auf 7 über die Betriebszeit.

Es ist auch möglich, einen Teil des H_2 -Produktes für die Befeuerung des Reformers 4 zu nutzen, der entsprechend ausgebildet sein kann. Eine zugehörige Verbindungsleitung zu Brenner des Reformers 4 kann vorgesehen sein
5 (nicht gezeigt).

Als ganz besonders vorteilhaft, vor allem effizient, hat sich erweisen, wenn ein elektrisch beheizter und/oder mit dem H_2 -Produkt befeuerter Reformer 4 in Kombination mit einem Niedertemperatur-Shift, insbesondere runter bis
10 $180^\circ C$, und einem „Recycling“ von der CO_2 -Abtrenneinrichtung 7 bzw. der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 zu dem bzw. im Falle mehrerer wenigstens einem Wassergas-Shift-Reaktor 6 und/oder zum Reformer 4 – jeweils als Eingangsgas – zur Rückgewinnung von CO, Methan und DME vorgesehen sind, wie in Figur 2 schematisch dargestellt.

15 In der Figuren 3 bis 5 sind drei weitere Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Verfahren, die in zugehörigen erfindungsgemäßen Anlagen durchgeführt werden, rein schematisch illustriert. Auch hier gilt, dass von den Anlagen einige Komponenten jeweils lediglich als Blockelemente gezeigt sind.
20 Wie man erkennt, stimmen die drei weiteren Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Anlagen überwiegend mit dem Beispiel aus Figur 1 überein. Im Folgenden wird lediglich auf die Unterschiede eingegangen und im Übrigen auf obige Ausführungen zu Figur 1 verwiesen.

25 Die drei weiteren Ausführungsbeispiele unterscheiden sich von dem ersten Beispiel lediglich dadurch, dass im Rahmen dieser ein gasbeheizter Zusatzreformer 4a (Figuren 3 und 4) bzw. ein adiabater Vorreformer 4b (Figur 5) genutzt wird.

In der Figur 3 ist dabei der Fall eines zu dem Reformer 4 parallel geschalteten Zusatzreformers 4a gezeigt und Figur 4 der eines dem Reformer 4 seriell vorgeschalteten.

- 5 Im Falle der Parallelschaltung gemäß Figur 3 erfolgt eine Aufteilung des Feedgasstromes. Dieser wird auf den Reformer 4 und den Zusatzreformer 4a verteilt (in Figur 3 durch den gegabelten Pfeil E mit zwei Pfeilspitzen angedeutet), wobei dem Reformer 4 in der Regel ein größerer Anteil des Feedgases zugeführt wird, als dem parallelen Zusatzreformer 4a. Das heiße Austrittsgas des Reformers 4 wird dem parallelen Zusatzreformer 4a als Heizgas zugeführt (siehe Pfeil F_1 in Figur 3) und dessen Wärmeenergie wird in diesem genutzt. Nachdem das Austrittsgas des Reformers 4 den Zusatzreformer als Heizgas passiert und dort Wärme abgegeben hat, wird es mit dem Austrittsgas aus dem Zusatzreformer 4a gemischt, die beiden Synthesegaströme mit anderen Worten zusammengeführt bzw. gemischt. Dies ist in der
10 Figur 3 durch den zusammenführenden Pfeil F_2 angedeutet, welcher den Synthesegasausgang und den Heizgasausgang des Zusatzreformers 4a mit der Kühleinrichtung 5 verbindet.
- 20 Im Falle der seriellen Vorschaltung der gesamte Feedgasstrom erst dem vorgeschalteten Zusatzreformer 4a und dann dem nachgeschalteten Reformer 4 zugeführt, was in Figur 4 durch die Pfeile E und F_1 angedeutet ist. Das heiße Austrittsgas aus dem Reformer 4 wird zu dem Zusatzreformer 4a zurückgeleitet, konkret zu einem Heizgaseingang dieses, wie durch den Pfeil F_2
25 dargestellt, um als Heizgas für den Zusatzreformer 4a zu dienen. Der Heizgasausgang des Zusatzreformers 4a ist mit der Kühleinrichtung 5 verbunden (Pfeil F_3).

Es ist beispielsweise möglich, dass ein autothermer Reformer 4 in Kombination mit einem als Dampfreaktor ausgebildeten Zusatzreformer 4a zum Ein-
30

satz kommt. Auch ist es möglich, dass sowohl der Reformer 4 als auch der Zusatzreformer 4a als Dampfreformer ausgebildet sind.

Der adiabate Vorreformer 4b des vierten Ausführungsbeispiels ist, wie man in Figur 5 erkennt, dem Reformer 4 vorgeschaltet. Aus dem Vorreformer 4b austretendes Gas wird, wie durch den Pfeil F_1 angedeutet, dem Reformer 4 zugeführt und aus dem Reformer 4 austretendes Gas der Kühleinrichtung 5 (vgl. Pfeil F_2). Es sei angemerkt, dass auch eine Kombination von Zusatzreformer 4a und Vorreformer 4b in Frage kommt.

Weiterhin gilt, dass auch bei den Ausführungsbeispielen aus den Figuren 3 bis 5 aus der CO_2 -Abscheidungseinrichtung 7 stammendes Gas zu dem Brenner des Reformers 4 zurückgeführt werden kann bzw. zurückgeführt wird, wie in Figur 1 durch den Pfeil I angedeutet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Pfeil I in den Figuren 3 bis 5 jedoch nicht zusätzlich eingezeichnet. Gleiches gilt für das in Figur 2 veranschaulichte „Recycling“, was ebenfalls auch in den Figuren 3 bis 5 verwirklicht sein kann, wenngleich es in diesen Figuren nicht erneut eingezeichnet ist.

In den Figuren 6 bis 8 sind nochmals weitere Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Verfahren bzw. zugehörige Anlagen rein schematisch illustriert. Auch hier gilt, dass von den entsprechenden Anlagen jeweils einige Komponenten als Blockelemente gezeigt sind und es viele Übereinstimmungen mit den zuvor beschriebenen Ausführungsbeispielen gibt. Im Folgenden wird nur auf die Unterschiede eingegangen und im Übrigen auf obige Ausführungen insbesondere auch zu den Figuren 1 und 2, verwiesen.

In der Figur 6 ist die Rückführung von PSA-Tailgas, das aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8 stammt und dieser entnommen wird und dem in der Figur 6 separat dargestellten Brenner 10 des Reformierers 4 zugeführt wird,

- nochmals genauer illustriert. Es sei angemerkt, dass auch wenn der Brenner 10 in der Figur 6 aus Gründen der Übersichtlichkeit neben dem Reformer 4 dargestellt ist, dieser einen Bestandteil des Reformers 4 bildet. Gleiches gilt für die Figur 7. Die Zufuhr von PSA-Tailgas zum Brenner 10 ist durch den Pfeil I angedeutet. In den Figuren 6 und 7 ist darüber hinaus dargestellt, dass dem Brenner 10 in einer Anlaufphase DME zugeführt werden kann, (vgl. den Pfeil P, welcher die entsprechende Zufuhr bzw. eine zugehörige Verbindungsleitung darstellt). Ein weiterer Unterschied der Anlagen aus Figur 6 besteht darin, dass hier eine zwischen dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 und der CO₂-Abscheidungseinrichtung 7 angeordnete Kühl- und Kondensationseinheit 11 zusätzlich dargestellt ist. Es sei angemerkt, dass, auch wenn die Figuren 1 bis 5 eine solche nicht zeigen, dort ebenfalls auch eine entsprechende Einheit vorhanden sein kann.
- Schließlich umfasst die Figur 6 gestrichelte Pfeile Q und R, die einen Energie- bzw. Wärmestrom von der Kühleinrichtung 5 bzw. dem Wassergas-Shift-Reaktor 6 zur Wasserdampferzeugungseinrichtung 2 darstellen. Weitere gestrichelte Pfeile stellen ebenfalls einen Energiestrom dar.
- Das Verfahren und die Anlage gemäß der Figur 7 umfassen – in Analogie zu Figur 2 – die Entnahme von PSA-Tailgas aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8, deren Komprimierung in einem Kompressor 9 und Rückführung in den Reformer 4 eingangsseitig zusammen mit DME. Es sei angemerkt, dass, wie in der Figur 7 dargestellt, komprimiertes PSA-Tailgas vor der Überhitzungseinrichtung 3 zugeführt wird. Eine entsprechende Verbindungsleitung, die durch den Pfeil L in der Figur 7 angedeutet ist, mündet entsprechend vor der Überhitzungseinrichtung 3. In diesem Falle wird DME zusammen mit dem zugeführten PSA-Tailgas in der Überhitzungseinrichtung 3 überhitzt und dann dem Reformer 4 zugeführt. Bei dem Verfahren bzw. der Anlage aus Figur 7 (im Vergleich mit Figur 6) ist eine Rückführung von Gas

zu dem Brenner 10 des Reformers 4 vorgesehen. Wie man in der Figur 7 erkennt, jedoch nicht – wie in Figur 6- von PSA-Tailgas aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8, sondern von Wasserstoff, welcher diese verlässt. Dies ist in der Figur 7 durch einen Pfeil S angedeutet. Der Vorteil einer

5 Befeuerung des Brenners 10 mit H_2 liegt darin, dass keine CO_2 -Emissionen entstehen. Auch bei Figur 7 gilt, dass zum Anfahren der Anlage DME verwendet werden kann, wie durch den Pfeil P zum Brenner 10 angedeutet.

Die Figur 8 zeigt, dass eine Entnahme von PSA-Tailgas aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung 8, Komprimierung in dem Kompressor 9 und Rückführung zum Reformer 4, insbesondere vor die Überhitzungseinrichtung 3, auch für denjenigen Fall vorgesehen sein kann, dass es sich bei dem Reformer 4 um einen elektrischen Reformer oder auch einen autothermen Reformer handelt. Im Übrigen stimmt die Figur 8 mit der Figur 7 überein.

15 Die Figur 9 zeigt in rein schematischer, stark vereinfachter Darstellung ein besonders vorteilhaftes Ausführungsbeispiel eines Katalysatorbettes 13, welches im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommen kann. Dabei zeigt die Figur 9 beispielhaft ein Reformerrohr 12, in dem das

20 Katalysatorbett 13 angeordnet ist. Das Katalysatorbett 13 ist in zwei Bereiche, konkret einen ersten oberen Bereich 14 und einen zweiten unteren Bereich 15 unterteilt, die nacheinander bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel von oben nach unten durchströmt werden. Die Strömungsrichtung ist in der Figur 9 durch zwei Pfeile angedeutet. Das Katalysatorblatt 13 ist durch

25 eine Katalysatorschüttung gegeben, mit anderen Worten als solche ausgebildet. Der erste Bereich 14 der Katalysatorschüttung 13 ist hier durch ein saures Katalysatormaterial gegeben, beispielsweise durch Gamma-Aluminiumoxid. Der zweite Bereich 15 der Katalysatorschüttung 13 ist ferner durch ein Nickel- oder Kobaltbasiertes Katalysatormaterial gegeben. Wie

30 man erkennt ist der erste Bereich 14 oberhalb des zweiten Bereiches 15 an-

geordnet. Es versteht sich, dass ein Reformer 4 eines oder mehrere solcher Reformerrohre 12 umfassen kann, von denen in Figur 9 beispielhaft nur eines gezeigt ist. Sämtliche Reformer 4 der in den Figuren 1 bis 8 dargestellten Ausführungsbeispiele können ein Katalysatorbett 13 mit zwei Bereichen 14 und 15 aufweisen, wie es in Figur 9 dargestellt sind.

Bezugszeichenliste

	1	DME-Verdampfungseinrichtung
	2	Wasserdampferzeugungseinrichtung
5	3	Überhitzungseinrichtung
	4	Reformer
	4a	gasbeheizter Zusatzreformer
	4b	adiabater Vorreformer
	5	Kühleinrichtung
10	6	Wassergas-Shift-Reaktor
	7	CO ₂ -Abscheidungseinrichtung
	8	Wasserstoff-Reinigungseinrichtung
	9	Kompressor
	10	Brenner
15	11	Kühl- und Kondensationseinheit
	12	Brennerrohr
	13	Katalysatorbett
	14	erster Bereich
	15	zweiter Bereich

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus DME (Dimethylether) durch Reformierung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reformierung bei
5 einem Druck im Bereich von 15 bar bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bar bis 40 bar, und bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 1050°C durchgeführt wird, und ein Nickel- oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial für den Reformierungsprozess verwendet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Katalysatorbett mit wenigstens zwei Lagen verwendet wird, wobei wenigstens eine Lage ein saures Katalysatormaterial, insbesondere Gamma-Aluminiumoxid, umfasst oder daraus besteht, und wenigstens eine weitere Lage ein Nickel- oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial umfasst
15 oder daraus besteht, oder wobei zwei Lagen ein Nickel-basiertes Katalysatormaterial umfassen oder daraus bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Katalysatorbett verwendet wird, das einen ersten und einen zweiten Bereich
20 umfasst, wobei der erste Bereich ein erstes Katalysatormaterial aufweist und der zweite Bereich ein von dem ersten Katalysatormaterial verschiedenes zweites Katalysatormaterial aufweist, und wobei das Katalysatorbett derart ausgebildet und in einem für den Reformierungsprozess verwendeten Reformer (4) angeordnet ist, dass der erste und der zweite Bereich nacheinan-
25 der von dem DME und/oder von einem im Rahmen des Reformierungsprozesses aus dem DME entstehenden Produkt durchströmt werden, bevorzugt, wobei das erste Katalysatormaterial durch ein saures Katalysatormaterial gegeben ist und das zweite Katalysatormaterial durch ein nickel- oder kobaltbasiertes Katalysatormaterial, und/oder wobei der erste Bereich strom-
30 aufwärts des zweiten Bereiches angeordnet ist, und/oder, wobei das Kataly-

satorbett in einem bevorzugt vertikal angeordneten Reformerohr eines für den Reformierungsprozess verwendeten Reformers (4) angeordnet ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Katalysatorbett eine Katalysatorschüttung umfasst oder durch eine solche gegeben ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem Reformierungsprozess ein CO₂-Abscheidungsprozess durchgeführt wird, bevorzugt, wobei die CO₂-Abscheidung durch chemische Wäsche, insbesondere Aminwäsche in ein oder zwei Stufen, und/oder durch physikalische Wäsche, insbesondere auf Basis von Methanol und/oder DME, und/oder durch ein Membranverfahren und/oder durch ein Adsorptionsverfahren und/oder mit einer CO₂-Abscheidungsrate von mindestens 55 %, bevorzugt mit einer CO₂-Abscheidungsrate im Bereich von 80 % bis 99 % erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach der CO₂-Abtrennung eine Wasserstoff-Reinigung durchgeführt wird, insbesondere, wobei ein aus der Wasserstoff-Reinigung stammendes Gas, das bevorzugt H₂ und CH₄ und CO umfasst, komprimiert und einem für den Reformierungsprozess verwendeten Reformer (4) eingangsseitig insbesondere zusammen mit dem DME zugeführt wird, bevorzugt, wobei die Wasserstoff-Reinigung durch Druckwechsel-Adsorption erfolgt und ein Tailgas der Druckwechsel-Adsorption komprimiert und dem Reformer (4) eingangsseitig zusammen mit dem DME zugeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die CO₂-Abscheidung durch ein Kondensationsverfahren erfolgt oder ein solches mit einschließt, bevorzugt, wobei zur Kondensation des CO₂ benötigte Kälte

mittels einem offenen oder geschlossenen Kältekreislauf, der DME als Kältemittel enthält, bereitgestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein als Dampfreformer ausgebildeter Reformer (4) verwendet wird, wobei die Dampfreformierung insbesondere bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 950°C, bevorzugt 775°C bis 950°C; durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein befeuerter, insbesondere gasbefeuerter, Dampfreformer mit einem Brenner verwendet wird, insbesondere, wobei das Rauchgas teilweise kondensiert wird, insbesondere, wobei eine Wärmeintegration des Rauchgases erfolgt und die teilweise Kondensation des Rauchgases in einer letzten Stufe der Wärmeintegration erfolgt, und/oder wobei die Kondensationsenthalpie zum Anwärmen von DME, der Verbrennungsluft und/oder Wasser genutzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7 und Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem CO₂-Abscheidungsprozess stammendes Gas dem Brenner zugeführt und als Brennstoff für diesen genutzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teil des hergestellten Wasserstoffes dem Brenner zugeführt und als Brennstoff für diesen genutzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 6 und Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasserstoff im Anschluss an die Wasserstoff-Reinigung entnommen und dem Brenner zugeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein als autothermer Reformer ausgebildeter Reformer (4) verwendet wird, wobei die autotherme Reformierung bevorzugt bei einer Reformer-Austrittstemperatur im Bereich von 950°C bis 1050°C durchgeführt wird.
- 5
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein gasbeheizter Zusatzreformer genutzt wird, wobei dem Zusatzreformer für dessen Beheizung in dem Reformer (4) erhaltenes Synthesegas zugeführt wird, bevorzugt, wobei der Zusatzreformer dem Reformer (4) vorgeschaltet oder zu dem Reformer (4) parallel geschaltet ist, und/oder wobei der Zusatzreformer als Dampfreformer ausgebildet ist.
- 10
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein dem Reformer (4) vorgeschalteter adiabater Vorreformer verwendet wird, bevorzugt, wobei der Vorreformer ein saures Katalysatormaterial oder ein Ni-basiertes Katalysatormaterial mit einer höheren Ni-Beladung als das Katalysatormaterial des Reformers (4) umfasst.
- 15
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das durch die Reformierung erhaltene Synthesegas gekühlt wird.
- 20
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das durch die Reformierung erhaltene Synthesegas, bevorzugt nach einer Kühlung, einer Wassergas-Shift-Reaktion unterzogen wird.
- 25
18. Verfahren nach einem der Anspruch 5, 6, 7 oder 10 und Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die CO₂-Abtrennung nach der Wassergas-Shift-Reaktion durchgeführt wird.
- 30

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der DME in flüssiger Form zugeführt und vor dem Eintritt in den Reformier (4) verdampft wird, bevorzugt, wobei ein thermischer Energiespeicher genutzt wird, um die für die Verdampfung erforderliche Energie während einer Anlaufphase bereitzustellen, und/oder wobei der verdampfte DME, insbesondere mit Wasserdampf vermischt, vor Eintritt in den Reformier (4) überhitzt wird.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 16 und 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass, insbesondere nach einer Anlaufphase, der flüssige DME für die Kühlung des Synthesegases verwendet wird, bevorzugt, wobei das durch die Reformierung erhaltene Synthesegas und der flüssige DME durch einen gemeinsamen Wärmetauscher geführt werden, in dem das Synthesegas gekühlt und der flüssige DME verdampft wird.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass keine Verbrennung eines Purge-Stroms erfolgt.
22. Anlage zur Herstellung von Wasserstoff aus DME (Dimethylether) in einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Reformier (4), **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformier (4) ausgebildet ist, um eine Reformierung von DME bei einem Druck im Bereich von 15 bar bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bar bis 40 bar, und bei einer Reformier-Austrittstemperatur im Bereich von 750°C bis 1050°C, bevorzugt im Bereich von 750°C bis 950°C, durchzuführen, und der Reformier (4) ein Nickel- oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial umfasst, und dass dem Reformier (4) vorgeschaltet eine DME-Verdampfungseinrichtung (1) vorgesehen ist.

23. Anlage nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformer (4) ein Katalysatorbett mit wenigstens zwei Lagen umfasst, wobei wenigstens eine Lage ein saures Katalysatormaterial, insbesondere Gamma-Aluminiumoxid, umfasst oder daraus besteht, und wenigstens eine weitere Lage ein Nickel- und/oder Kobalt-basiertes Katalysatormaterial umfasst oder daraus besteht, oder wobei zwei Lagen ein Nickel-basiertes Katalysatormaterial umfassen oder daraus bestehen.

24. Anlage nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformer (4) ein Katalysatorbett aufweist, das einen ersten und einen zweiten Bereich umfasst, wobei der erste Bereich ein erstes Katalysatormaterial aufweist und der zweite Bereich ein von dem ersten Katalysatormaterial verschiedenes zweites Katalysatormaterial aufweist, und wobei das Katalysatorbett derart ausgebildet und in einem für den Reformierungsprozess verwendeten Reformer (4) angeordnet ist, dass der erste und der zweite Bereich im Betrieb nacheinander von dem DME und/oder von einem im Rahmen des Reformierungsprozesses aus dem DME entstehenden Produkt durchströmt werden, bevorzugt, wobei das erste Katalysatormaterial durch ein saures Katalysatormaterial gegeben ist und das zweite Katalysatormaterial durch ein nickel- oder kobaltbasiertes Katalysatormaterial, und/oder wobei der erste Bereich stromaufwärts des zweiten Bereiches angeordnet ist, und/oder, wobei der Reformer (4) ein bevorzugt vertikal angeordnetes Reformerohr aufweist, in welchem das Katalysatorbett angeordnet ist.

25. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Katalysatorbett eine Katalysatorschüttung umfasst oder durch eine solche gegeben ist.

26. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) nachgeschaltet eine

CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) vorgesehen ist, um aus dem durch die Reformierung erhaltenen Synthesegas Kohlendioxid (CO₂) abzuscheiden, bevorzugt, wobei die CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) zur CO₂-Abscheidung durch chemische Wäsche, insbesondere Aminwäsche in ein oder zwei Stufen, und/oder durch physikalische Wäsche, insbesondere auf Basis von Methanol und/oder DME, und/oder durch ein Membranverfahren und/oder durch ein Adsorptionsverfahren ausgebildet ist, und/oder dass die CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) ausgebildet ist, um eine CO₂-Abscheidungsrate von mindestens 55 %, bevorzugt eine CO₂-Abscheidungsrate im Bereich von 80 % bis 99 % zu gewährleisten.

27. Anlage nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass die CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) zur CO₂-Abscheidung durch ein Kondensationsverfahren ausgebildet ist, bevorzugt, wobei die CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) ausgebildet ist, um zur Kondensation des CO₂ benötigte Kälte mittels einem offenen oder geschlossenen Kältekreislauf, der DME als Kältemittel enthält, bereitzustellen.

28. Anlage nach Anspruch 26 oder 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformer (4) als Dampfreformer ausgebildet ist, insbesondere, wobei der Reformer (4) als befeuerter Dampfreformer mit einem Brenner ausgebildet ist, bevorzugt, wobei eine Kondensationseinrichtung zur teilweisen Kondensation des Rauchgases, insbesondere in einer letzten Stufe einer Rauchgas-Wärmeintegration, vorgesehen ist.

29. Anlage nach den Ansprüchen 27 und 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eine die CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) und den Brenner verbindende Verbindungsleitung vorgesehen ist, über welche ein aus der CO₂-Abscheidungseinrichtung (7) stammendes Gas zu dem Brenner geführt werden kann.

30. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformer (4) als autothermer Reformer ausgebildet ist.
- 5 31. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 30, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein gasbeheizter Zusatzreformer vorgesehen ist, wobei der Zusatzreformer mittels in dem Reformer (4) erhaltenen Synthesegas beheizbar ist, bevorzugt, wobei der Zusatzreformer dem Reformer (4) vorgeschaltet oder zu dem Reformer (4) parallel geschaltet ist, und/oder wobei der Zusatz-
10 reformer als Dampfreformer ausgebildet ist.
32. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 31, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein dem Reformer (4) vorgeschalteter adiabater Vorreformer (4b) vorgesehen ist, bevorzugt, wobei der Vorreformer ein saures Katalysatormaterial oder ein Ni-basiertes Katalysatormaterial mit einer höheren
15 Ni-Beladung als das Katalysatormaterial des Reformers (4) umfasst.
33. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) nachgeschaltet eine Kühleinrichtung (5) zur
20 Kühlung von durch Dampfreformierung erhaltenem Synthesegas vorgesehen ist, bevorzugt, wobei die Kühleinrichtung (5) einen Wärmetauscher umfasst oder durch einen solche gebildet wird und der Wärmetauscher wenigstens eine Leitung für Synthesegas und wenigstens eine Leitung für DME aufweist.
- 25 34. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 33, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) nachgeschaltet ein Wassergas-Shift-Reaktor (6) vorgesehen ist.
35. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 34, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) nachgeschaltet eine Wasser-
30

stoff-Reinigungseinrichtung (8) vorgesehen ist, bevorzugt, wobei die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung (8) wenigstens einen Druckwechsel-Adsorptionsreaktor umfasst und/oder, wobei eine die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung (8) und den Reformer (4) verbindende Verbindungsleitung, über welche ein aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung (8) stammendes Gas, das bevorzugt H_2 und CH_4 und CO umfasst, insbesondere ein Tailgas der Druckwechsel-Adsorption, dem Reformer (4) eingangsseitig insbesondere zusammen mit dem DME zugeführt werden kann, und ein Kompressor zur Komprimierung des aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung (8) stammenden Gases vorgesehen sind.

36. Anlage nach den Ansprüchen 28 und 35, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reformer (4) einen Brenner aufweist und wenigstens eine die Wasserstoff-Reinigungseinrichtung und den Brenner verbindende Verbindungsleitung vorgesehen ist, über welche ein aus der Wasserstoff-Reinigungseinrichtung (8) stammendes Gas zu dem Brenner geführt werden kann.

37. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 36, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein thermische Energiespeicher vorgesehen ist, über welchen die DME-Verdampfungseinrichtung (1) gespeist werden kann.

38. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 37, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) vorgeschaltet eine bevorzugt elektrisch gespeiste Überhitzungseinrichtung (3) vorgesehen ist, insbesondere, wobei die Überhitzungseinrichtung (3) der DME-Verdampfungseinrichtung (1) nachgeschaltet ist.

39. Anlage nach einem der Ansprüche 22 bis 38, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reformer (4) vorgeschaltet eine Wasserdampferzeugungsein-

richtung (2) vorgesehen ist, bevorzugt, wobei die Wasserdampferzeugungseinrichtung (2) über einen thermischen Energiespeicher gespeist werden kann.

- 5 40. Anlage nach Anspruch 38 und Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Überhitzungseinrichtung (3) einlassseitig mit einem Auslass der DME-Verdampfungseinrichtung (1) und mit einem Auslass der Wasserdampferzeugungseinrichtung (2) verbunden ist, um ein Gemisch aus verdampftem DME und Wasserdampf überhitzen zu können.