

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88118710.8

51 Int. Cl.4: **C01B 3/38 , C01B 3/48**

22 Anmeldetag: 10.11.88

30 Priorität: 03.02.88 DE 3803080

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL

71 Anmelder: **Uhde GmbH**
Friedrich-Uhde-Strasse 15 Postfach 262
D-4600 Dortmund 1(DE)

72 Erfinder: **Herbort, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.**
Unnaer Strasse 65B
D-5758 Fröndenberg(DE)

Erfinder: **Thiagarajan, Natarajan, Dr., Dipl.-Ing.**
Bömckestrasse 25
D-4600 Dortmund 1(DE)

74 Vertreter: **Patentanwälte Meinke und**
Dabringhaus Dipl.-Ing. J. Meinke Dipl.-Ing. W.
Dabringhaus
Westenhellweg 67
D-4600 Dortmund 1(DE)

54 **Verfahren zur Erzeugung von Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen.**

57 Bei einem mehrstufigen Verfahren zur Erzeugung von H₂, CO und CO₂ enthaltenden Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen (1), bei dem (a) die Einsatzstoffe (1) zunächst einer Primärdampfreformierung (6),(6'), (b) anschließend einer partiellen Oxidation (12) mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes (13) und (c) anschließend einer weiteren Dampfreformierung (10) unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend eine exotherme, katalytische Kohlenmonoxidumwandlung (CO-Konvertierung) (7) durchgeführt wird, soll eine Optimierung erreicht werden, insbesondere was die Wärmeausnutzung betrifft und die Möglichkeit, den O₂-Verbrauch bekannter Verfahren zu reduzieren sowie kompakte Anlagen zu bauen, insbesondere auch besonders kompakte Reaktoren.

EP 0 326 661 A1

Dies wird dadurch erreicht, daß die Abwärme der exothermen Kohlenmonoxidumwandlung zur wenigstens teilweisen primären Dampfreformierung eingesetzt wird.

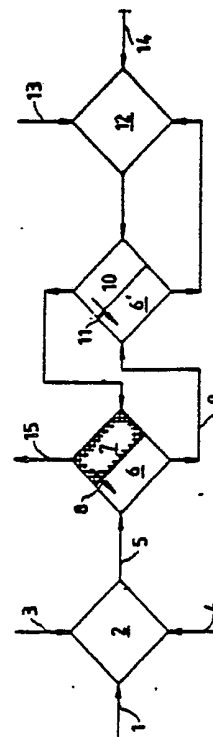


Fig. 1

Verfahren zur Erzeugung von Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen

Die Erfindung richtet sich auf ein mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H_2 , CO und CO_2 enthaltenden Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffe, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend eine exotherme, katalytische Kohlenmonoxidumwandlung (CO-Konvertierung) durchgeführt wird.

Derartige Synthesegaserzeugungsverfahren sind z.B. bekannt aus der EP-A-0 178 007 oder der EP-A-0 212 758. Reaktoren zur mehrstufigen Erzeugung von H_2 - und CO_2 -haltigen Synthesegasen zeigen z.B. auch die US-PS 4 650 651 oder 3 549 305. Bei der US-PS 4 650 651 wird in den Reaktor von unten das kohlenstoff-wasserhaltige Einsatzgas eingebracht, es durchströmt einen Primärreformer, wird dann über ein Zentralrohr in die Spitze eines Sekundärreformers in einen Reaktionsraum verbracht, reagiert dort z.B. mit eingebrachter Luft, durchströmt nach unten den Sekundärreformer und umströmt auf seinem weiteren Weg nach unten den Primärreformer, um dann den Reaktor zu verlassen. Bei den eingangs genannten europäischen Anmeldungen erfolgt eine Weiterbehandlung des Synthesegases durch Beeinflussung des Kohlenmonoxids in einer CO-Konvertierung auf katalytischer Basis. Eine allgemeine Ausnutzung exothermer katalytischer Reaktionen zur Gasvorwärmung ist z.B. aus der US-A-2 029 604 bekannt.

Es hat sich gezeigt, daß die bekannten Verfahren optimiert werden können, insbesondere was ihre Wärmeausnutzung betrifft und die Möglichkeit, den O_2 -Verbrauch bekannter Verfahren zu reduzieren sowie kompakte Anlagen zu bauen, insbesondere auch besonders kompakte Reaktoren, was Ziel der vorliegenden Erfindung ist.

Erreicht wird dieses Ziel bei einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art dadurch, daß die Abwärme der exothermen Kohlenmonoxidumwandlung zur wenigstens teilweisen primären Dampfreformierung eingesetzt wird.

Mit der Erfindung wird erreicht, daß die Wärme der exothermen CO-Konvertierung optimal abgeführt wird und gleichzeitig einem für den Prozeß nützlichen zusätzlichen Verwendungszweck zuführbar ist, nämlich der primären Dampfreformierung, d.h. zumindest für einen Teil dieser primären Dampfreformierung. Damit kann eine dieser Wärmemenge entsprechende Sauerstoffmenge in der partiellen Oxidation eingesetzt werden. Damit wird es u.a. auch möglich, die CO-Konvertierung in den ohnehin benötigten Reaktoren vorzunehmen, wo-

durch es zur Schaffung wirtschaftlicher Anlageelemente kommt.

In Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß die Primärdampfreformierung mehrstufig vorgenommen wird, womit wenigstens eine Stufe als CO-Konvertierungsstufe in Verbindung mit einem Teil der Dampfreformierung gestaltet werden kann.

Zu einer vorteilhaften Verfahrensführung trägt bei, wenn nach der Sekundärreformierung eine wenigstens teilweise CO_2 -Abtrennung im weiteren Verfahren erfolgt. Hier sei bemerkt, daß diese Abtrennung nicht unmittelbar hinter der Sekundärdampfreformierung erfolgen muß, es können weitere Verfahrensschritte noch zwischengeschaltet sein.

Vorteilhaft ist es, wenn die CO_2 -Abtrennung nach der katalytischen Kohlenmonoxidumwandlung vorgenommen wird. Ein besonderer Teil der Erfindung besteht darin, daß im ersten Teil der Primärdampfreformierung ein nickelhaltiger Katalysator auf Zinkoxidbasis und/oder im zweiten Teil der Primärdampfreformierung ein nickelhaltiger Katalysator auf Aluminiumoxidbasis eingesetzt wird, wie dies die Erfindung ebenfalls vorsieht, wobei die Temperaturtönung der Verfahrensweise im ersten Teil der Primärdampfreformierung in einem Temperaturbereich von etwa 350 bis $650^\circ C$ vorgenommen und/oder im zweiten Teil von etwa 600 bis $900^\circ C$ liegen kann, wie dies die Erfindung ebenfalls vorsieht. Wenn die Temperaturbereiche in ihren Grenzen nicht exakt angegeben sind, so bedeutet dies, daß diese Grenzen je nach Gestaltung der Anlageteile und der sonstigen Verfahrensparameter auch über- bzw. unterschritten werden können.

In weiterer Ausgestaltung ist nach der Erfindung vorgesehen, daß in der partiellen Oxidationsstufe zusätzlich kohlenwasserstoffhaltiges Gas mit einem zusätzlichen Oxidationsmittel eingesetzt wird, wobei zusätzlich oder alternativ vorgesehen sein kann, daß auch Stickstoff und/oder Kohlendioxid und/oder Wasserdampf und/oder andere O-Atome führende Gase dem Verfahren, insbesondere der partiellen Oxidationsstufe, zugeführt werden.

Eine wesentliche Ausgestaltung der Erfindung liegt darin, daß die Produkte wenigstens zweier paralleler Synthesegaserzeugerstränge unterschiedlicher Zusammensetzung wenigstens teilweise zu einem Synthesegas anderer Zusammensetzung zusammengeführt und gemischt werden. Es hat sich gezeigt, daß zur Erzeugung von Produktströmen unterschiedlicher Zusammensetzung es durchaus zweckmäßig sein kann, unterschiedliche Synthesegaserzeugungsstränge zunächst parallel zu führen und die Produktergebnisse dann in den jeweils gewünschten Mengen und Zusammenset-

zungen so zusammenzumischen, daß ein Endprodukt der gewünschten Zusammensetzung erzeugt wird.

Diesem Gedanken trägt in Ausgestaltung die Erfindung zusätzlich dadurch Rechnung, daß die Zusammenführung der Synthesegasteilströme nach einer wenigstens teilweisen Abtrennung von CO bzw. CO₂ erfolgt, was insbesondere dann zweckmäßig sein kann, wenn z.B. in einem Synthesegaserzeugungsstrom eine CO-Konvertierung erfolgt, während in dem anderen Strang eine solche Konvertierung z.B nicht vorgesehen ist.

Die Erfindung sieht auch vor, daß die abgetrennten CO und/oder CO₂-haltigen Gaströme in wenigstens einem der parallelen Synthesegaserzeugerstränge reziert werden.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in

Fig. 1 einen Verfahrensablauf in schematischer Darstellung,

Fig. 2 ein Rohrlängen-Temperatur-Verlaufsdiagramm in der Dampfreformierungsstufe,

Fig. 3 einen vereinfachten Schnitt durch einen Reaktor sowie in den

Fig. 4 und 5 abgewandelte Verfahrensabläufe in schematischer Darstellung.

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird von links bei 1 kohlenwasserstoffhaltiges Medium dem Prozeß zugeführt, wobei mit dem Bezugszeichen 2 ein Mischer und/oder Befeuchter angedeutet ist. Über eine Leitung 3 wird Wasser, z.B. in Dampfform, zugeführt, von unten über die Leitung 4 kann, wenn dies nützlich sein sollte, N₂ bzw. CO₂ zugeführt werden.

Das Medium wird dann über 5 einem Primärreformer 6 zugeführt, der im Wärmeaustausch mit der Abwärme einer exothermen Kohlenmonoxidumwandlung 7 steht, was durch den kleinen Pfeil 8 angedeutet ist.

Im dargestellten Beispiel ist der Primärreformer in zwei Teilbereichen oder Zonen dargestellt, die mit 9 bezeichnete Verbindungsleitung ist symbolischer Natur und verbindet den ersten Teil des Primärreformers 6 mit dem zweiten Teil 6', der im Wärmeaustausch mit einer Sekundärreformierung 10 steht. Dieser Wärmeaustausch ist auch durch einen kleinen Pfeil, mit 11 bezeichnet, angedeutet.

Das den Primärreformer verlassende Medium wird einer partiellen Oxidation im Anlagenteil 12 zugeführt, wobei in Fig. 1 von oben ein Oxidationsmittel über die Leitung 13 zugeführt wird, etwa O₂. Es kann sich hierbei aber auch zusätzlich um andere zuzuführende Medien handeln, etwa N₂, CO₂ oder H₂O. Über eine Leitung 14 kann alternativ ein sekundärer kohlenwasserstoffhaltiger Teilstrom dem Prozeß zugeführt werden.

Es war schon erwähnt worden, daß das Medium dem Sekundärreformer 10 zugeführt wird, und zwar nach Verlassen der partiellen Oxidationsstufe 12. Das Produktgas tritt dann in den Wärmeaustausch mit der Abwärme der exothermen Kohlenmonoxidumwandlung 7 zur ersten Stufe des Primärreformers 6 und verläßt zur weiteren Behandlung den Prozeß, was durch den Pfeil 15 angedeutet ist.

Die Fig. 2 zeigt einen qualitativen Temperaturverlauf der reagierenden Gase. Die durchgezogene Linie I bzw. III zeigt den Temperaturverlauf ohne erfindungsgemäßen Wärmeaustausch aus einer zusätzlichen Energiequelle, wie hier aus der Abwärme der exothermen Kohlenmonoxidumwandlung. Die gestrichelten Linien II und IV zeigen demgegenüber einen entsprechenden Temperaturverlauf, z.B. Primärkatalysator (IV) und Konvertierungskatalysator (II) nach der Erfindung.

Die erhöhte Austrittstemperatur aus der Primärreformierung (IV) führt zu der schon erwähnten Einsparung an teurem Sauerstoff in der nachfolgenden partiellen Oxidation, ohne das Wärmeangebot für die nachfolgende Sekundärreformierung zu beeinträchtigen, wie der unveränderte Beginn der Kurve II am oberen Ende verdeutlicht.

In Fig. 3 ist eine mögliche Bauart eines Reaktors dargestellt, wobei die in Fig. 1 benutzten Bezugszeichen dort soweit wie möglich ebenfalls mit verwendet werden, allerdings unter Hinzufügung des Buchstabens "a".

Entscheidend für die vorliegende Erfindung ist die Ausgestaltung wenigstens eines Teiles des Reaktors als Katalysator zur exothermen CO-Konvertierung. Dieser Katalysator ist in Fig. 3 mit 7a bezeichnet, dessen Abwärme der primären Dampfreformierung zur Verfügung steht.

In Fig. 4 ist ein Systemschaltbild dargestellt mit im wesentlichen zwei parallelen Synthesegaserzeugersträngen, wobei der obere mit dem Buchstaben "A" bezeichnet ist, während der untere Strang mit dem Buchstaben "B" gekennzeichnet ist. Die im übrigen mit Fig. 1 identischen Bauteile sind hier ebenfalls gleich bezeichnet mit folgenden, für diese Verfahrensführung zusätzlichen Besonderheiten:

Der Strang A entspricht völlig dem Verfahrensablauf gemäß Fig. 1. Bei 15 wird der Strom einer wenigstens teilweisen Abtrennung von Kohlendioxid zugeführt, dieses Anlagenteil ist in Fig. 4 mit 16 bezeichnet. Der entsprechende Strom kann z.B dem Strang B wieder zugeführt werden, was durch die Leitung 17 angedeutet ist.

Anders als im Strang A ist im Strang B die Möglichkeit dargestellt, nicht über eine exotherme CO-Konvertierung der primären Dampfreformierung Wärme zur Verfügung zu stellen, sondern dies kann, wie dargestellt, durch den die Dampfreformierung 10 verlassenden Strom geschehen, was

durch eine Leitung 18 angedeutet ist. Die unterschiedlichen Anlagenelemente 6 sind in diesem Falle mit 6a bezeichnet.

Erkennbar werden die Produktströme nach der CO₂-Abtrennung 16 und über die Leitung 18 einer gemeinsamen Leitung 19 zugeführt, die je nach Mischverhältnis und Strangauslegung jeweils unterschiedliche Produktgase, insbesondere was deren Qualität und Zusammensetzung angeht, der weiteren Verwendung zuführen kann.

In Fig. 5 ist schließlich eine weitere Variation dargestellt, hier ist der Strang A' mit dem aus Fig. 4 bzw. Fig. 1 erneut wiederum völlig identisch. Der Strang B' besteht hier allerdings lediglich aus einer partiellen, nicht katalytischen Oxidationsstufe. Diese Stufe trägt das Bezugszeichen 20. Auch hier kann eine CO₂-Abtrennung erfolgen, die dem Strom zur partiellen Oxidationsstufe vorab zugemischt werden kann, was gestrichelt angedeutet ist.

Natürlich sind die beschriebenen Ausführungsbeispiele der Erfindung noch in vielfacher Hinsicht abzuändern, ohne den Grundgedanken zu verlassen. So können insbesondere mehr als die beiden dargestellten Stränge A und B vorgesehen sein u. dgl. mehr.

Ansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂, CO und CO₂ enthaltenden Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhalgen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend eine exotherme, katalytische Kohlenmonoxidumwandlung (CO-Konvertierung) durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet,

daß die Abwärme der exothermen Kohlenmonoxidumwandlung zur wenigstens teilweisen primären Dampfreformierung eingesetzt wird.

2. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärdampfreformierung mehrstufig vorgenommen wird.

3. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Sekundärdampfreformierung eine wenigstens teilweise CO₂-Abtrennung im weiteren Verfahren erfolgt.

4. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die CO₂-Abtrennung nach der katalytischen Kohlenmonoxidumwandlung vorgenommen wird.

5. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 2 oder einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß im ersten Teil der Primärdampfreformierung ein nickelhaltiger Katalysator auf Zinkoxidbasis eingesetzt wird.

6. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil der Primärdampfreformierung in einem Temperaturbereich von etwa 350 bis 650 °C vorgenommen wird.

7. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 2 oder einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß im zweiten Teil der Primärdampfreformierungsstufe ein nickelhaltiger Katalysator auf Aluminiumoxidbasis eingesetzt wird.

8. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil der Primärdampfreformierung in einem Temperaturbereich von etwa 600 bis 900 °C vorgenommen wird.

9. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der partiellen Oxidationsstufe zusätzlich kohlenwasserstoffhaltiges Gas mit einem zusätzlichen Oxidationsmittel eingesetzt wird.

10. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Stickstoff und/oder Kohlendioxid und/oder Wasserdampf und/oder andere O-Atome führende Gase zugeführt werden.

11. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte wenigstens zweier paralleler Synthesegaserzeugerstränge unterschiedlicher Zusammensetzung wenigstens teilweise zu einem Synthesegas anderer Zusammensetzung zusammengeführt und gemischt werden.

12. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammenführung der Synthesegasteilströme nach einer wenigstens teilweisen Abtrennung von CO bzw. CO₂ erfolgt.

13. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte CO und/oder CO₂-haltige Gas in wenigstens einem der parallelen Synthesegaserzeugerstränge rezykliert werden.

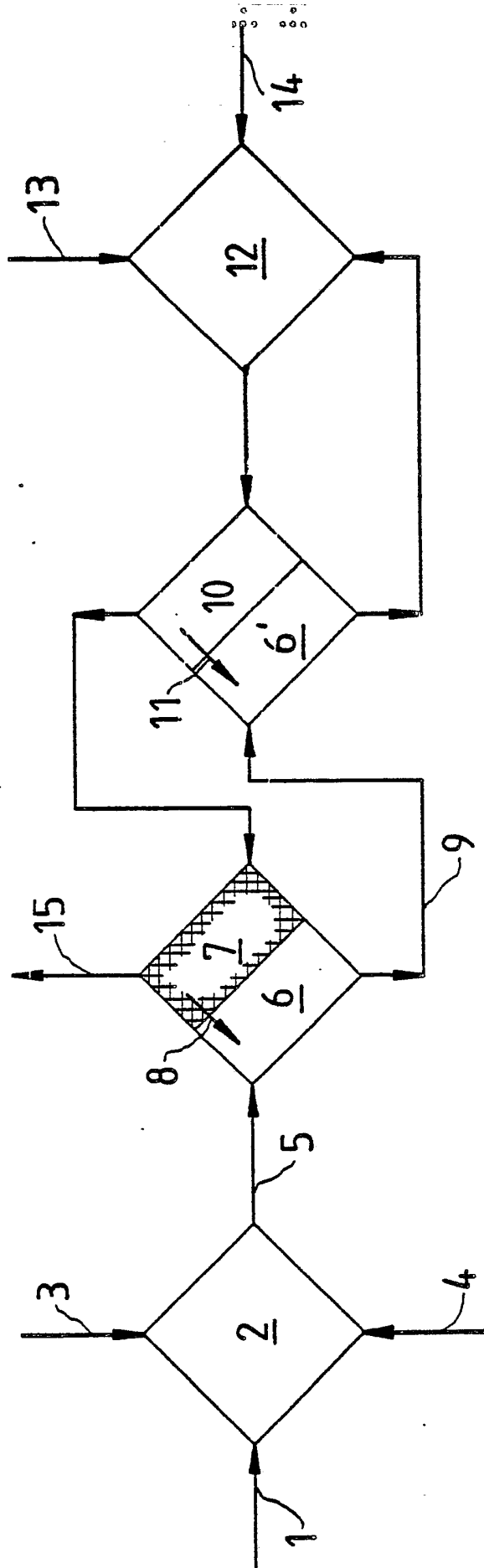


Fig. 1

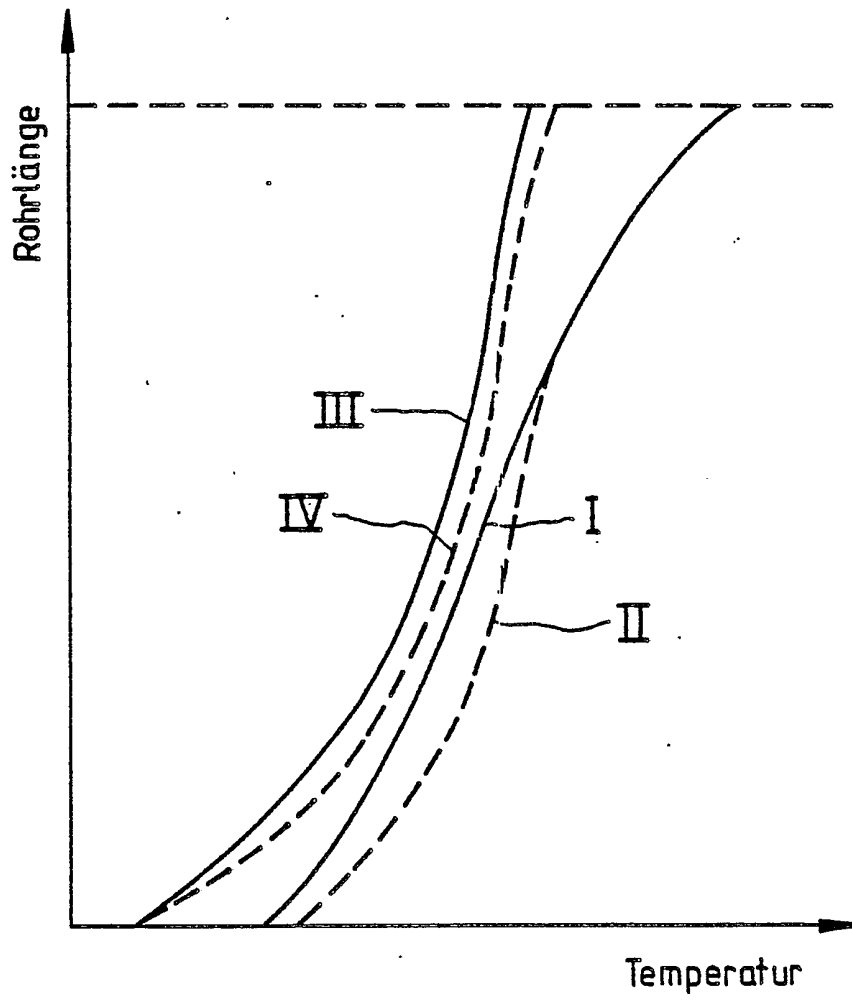


Fig.2

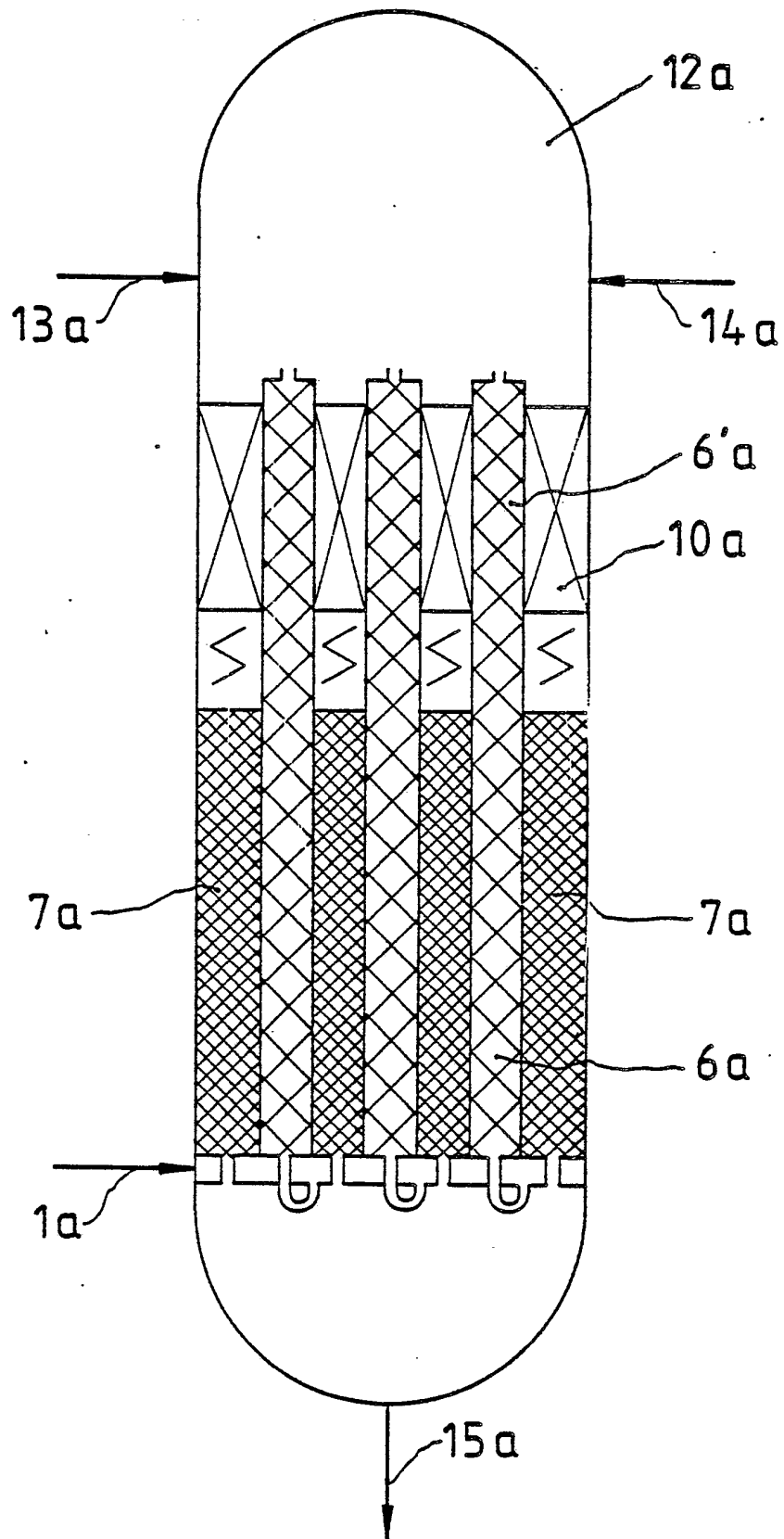


Fig. 3

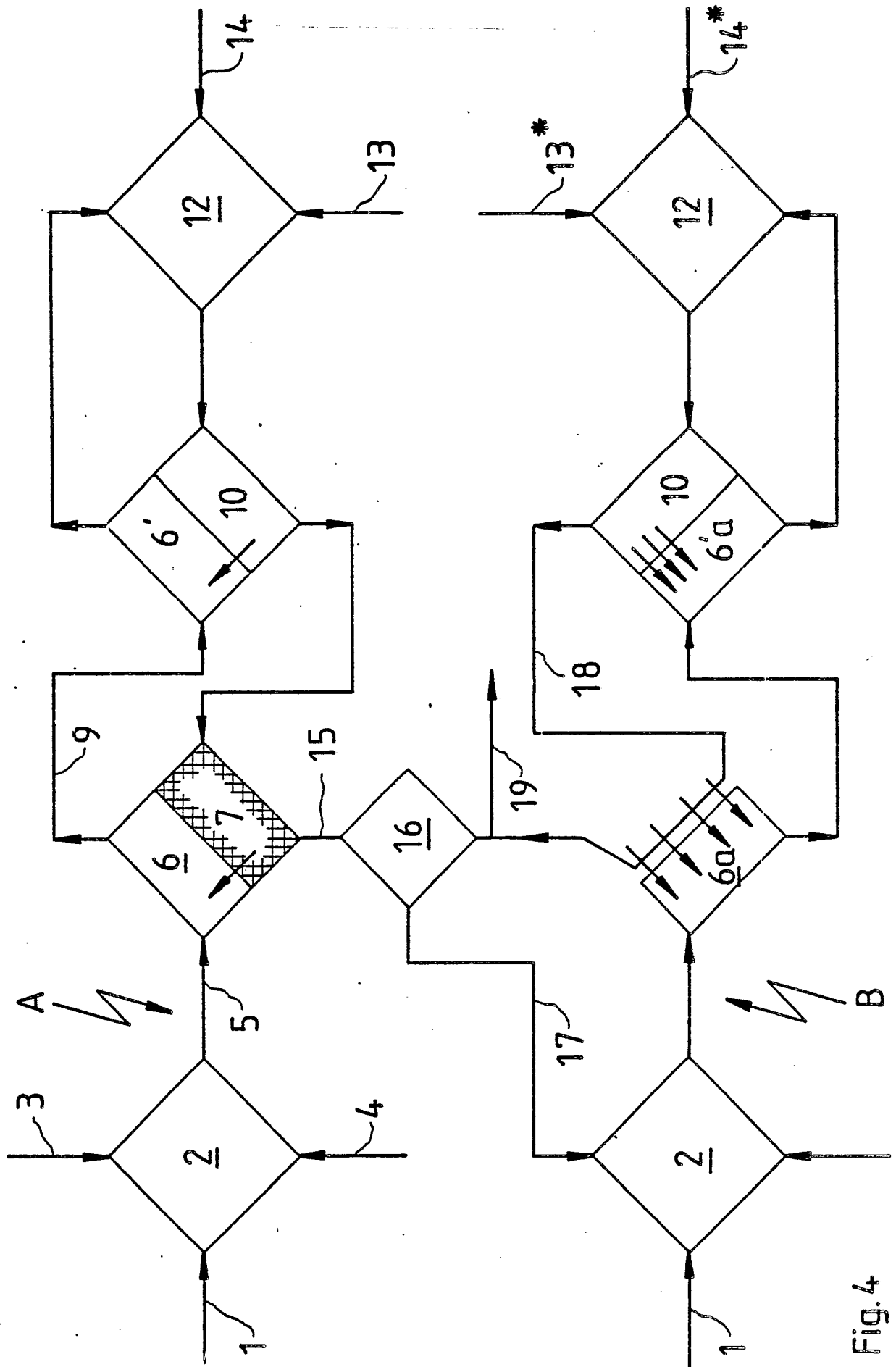


Fig. 4

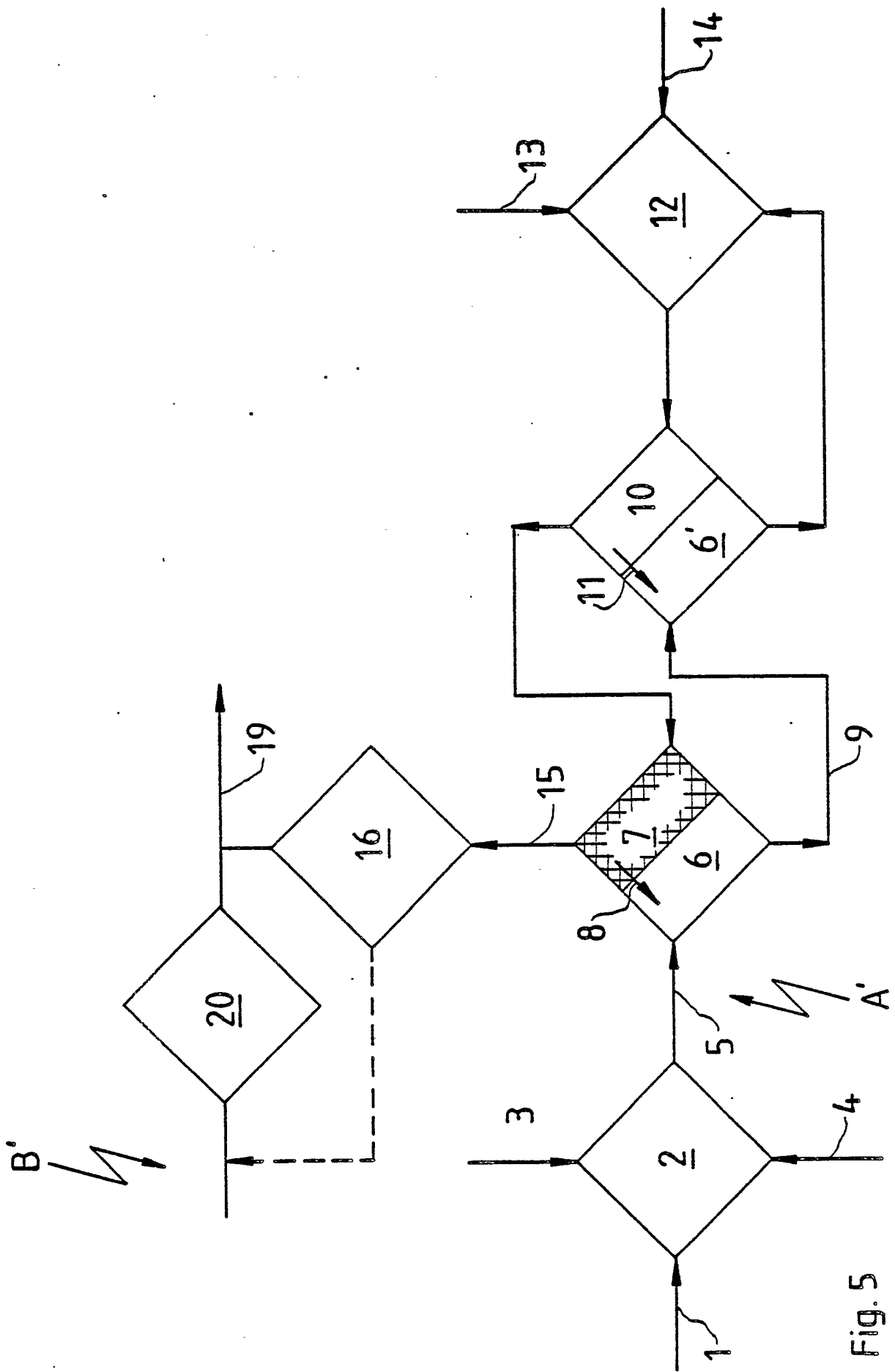


Fig. 5



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 199 878 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Seite 10, Zeilen 14-22; Figur 2, Anspruch 1 *	1	C 01 B 3/38 C 01 B 3/48
A	GB-A-2 067 175 (MONTEDISON S.p.A.) * Seite 1, Zeilen 23-36; Anspruch 1 *	1	
A,D	US-A-2 029 604 (J. BAYER et al.)	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 01 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-02-1989	Prüfer MINI A. E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			