



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 326 662

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88118711.6

(51) Int. Cl. 4: C01B 3/38

(22) Anmeldetag: 10.11.88

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(30) Priorität: 03.02.88 DE 3803082

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL

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

(72) Erfinder: Herbort, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.
Unnaer Strasse 65b
D-5758 Fröndenberg(DE)
Erfinder: Peters, Claus, Dipl.-Ing.
Am Hülsenbusch 70
D-4630 Bochum(DE)
Erfinder: Heun, Reinhard, Dipl.-Ing.
Siedlerstrasse 28
D-5804 Herdecke(DE)

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

(54) Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Synthesegasen.

(57) Mit einem mehrstufigen Verfahren zur Erzeugung von H₂- und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen (1), bei dem (a) die Einsatzstoffe (1) zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung (6) (6'), (b) anschließend einer partiellen Oxidation (12) mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes (13) und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung (10) unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch (7) zwischen dem die zweiten Reformierung (10) verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der insbesondere in speziell fischer kleinerem umbauten Raum energetisch optimale Werte erreichbar sind, wobei die Ausbeute des Verfahrens den herkömmlichen Verfahrensweisen in nichts nachsteht.

Dies wird dadurch erreicht, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß

das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

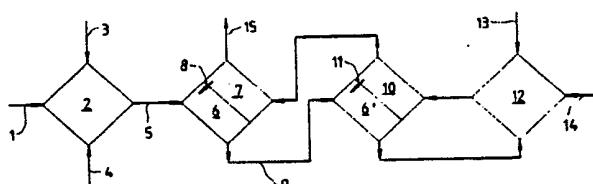


Fig 1

Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂- und CO-haltigen Synthesegasen

Die Erfindung richtet sich auf ein mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂- und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch zwischen dem die zweite Reformierung verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird.

Reaktoren, die derartige Verfahrensweisen möglich machen, zeigen z.B. US-PS 4 650 651 oder 3 549 335 oder die EP-A-0 242 199. Bei der US-PS 4 650 651 wird in den Reaktor von unten das kohlenwasserstoffhaltige 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. Die Temperaturbereiche sind dabei so gewählt, daß die Temperaturen nach Verlassen der zweiten Reformierung noch vergleichsweise hoch sind, die Temperaturen liegen im Bereich zwischen 900 bis über 1100 °C, dieser Wärmeinhalt wird dann beim Umströmen des Primärreformers wenigstens teilweise abgegeben. Diese hohen Temperaturen werden im wesentlichen deswegen eingehalten, weil sie für die Einstellung des Restmethangehaltes des Produktgases als bestimmt angesehen werden und um eine Rückbildung von Methan bei einer Kühlung der Spaltprodukte am Katalysator zu verhindern.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der insbesondere in spezifisch kleinem umbauten Raum energetisch optimale Werte erreichbar sind, wobei die Ausbeute des Verfahrens den herkömmlichen Verfahrensweisen in nichts nachsteht.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufrechterhaltung der in der Literatur beschriebenen hohen Temperaturen in bzw. hinter den Sekundärkatalysator keinesfalls notwendig ist, vielmehr können durch

eine gezielte Kühlung des Katalysatortorbettes die Reformierungsreaktionen beeinflußt werden, z.B.:

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ H}_2 + \text{CO}$$

Mit der Erfindung werden eine Reihe von zusätzlichen Vorteilen erzielt, so kann das erforderliche Gesamtvolumen eines entsprechenden Reaktors verringert werden, durch niedrige Temperaturen können günstigere Werkstoffe eingesetzt werden und dgl. mehr.

In Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß die sekundäre endotherme Dampfreformierung und die zusätzliche Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt werden, wobei in weiterer Ausgestaltung vorgesehen sein kann, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens einer derjenigen Medienströme herangezogen wird, der der partiellen Oxidationsstufe zugeführt wird.

Beide oben genannten Maßnahmen führen zur Optimierung des Verfahrens, insbesondere aber zu der Möglichkeit, besonders kleine Reaktoren bauen zu können, da hier ansonsten im Stand der Technik separat vorgesehene Räume durch die gemischte Nutzung innerhalb einer Stufe entfallen oder sich im Volumen verringern. Auch kann das Katalysatorvolumen reduziert werden.

Die Erfindung sieht auch vor, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens ein Teil des den Primärkatalysator durchströmenden Mediums herangezogen wird.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator derart vorgenommen wird, daß die Austrittstemperatur des Produktgases wenigstens 50 °C, vorzugsweise 100 - 250 °C, unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur für das Methangleichgewicht des austretenden Gases liegt.

Der oben bereits angegebene Gleichgewichtstemperaturbereich zwischen etwa 900 °C bis 1100 °C wird somit ganz erheblich unterschritten, was zu den bereits genannten Vorteilen, insbesondere auf der Werkstoffseite führt.

In weiterer Ausgestaltung der erfindungsgemäßigen Verfahrensweise ist vorgesehen, daß ein Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases unter Umgehung der ersten katalytischen Reformerstufe direkt der Oxidationsstufe zugeführt wird, wobei vorgesehen sein kann, daß das den Primärkatalysator durchströmende Gas einerseits und das der Oxidationsstufe direkt zugeführte Medium andererseits unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

Zur weiteren Beeinflussung des Verfahrens, insbesondere zur Produktgassteuerung, womit des-

Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂- und CO-haltigen Synthesegasen

Die Erfindung richtet sich auf ein mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂- und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch zwischen dem die zweite Reformierung verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird.

Reaktoren, die derartige Verfahrensweisen möglich machen, zeigen z.B. US-PS 4 650 651 oder 3 549 335 oder die EP-A-0 242 199. Bei der US-PS 4 650 651 wird in den Reaktor von unten das kohlenwasserstoffhaltige 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. Die Temperaturbereiche sind dabei so gewählt, daß die Temperaturen nach Verlassen der zweiten Reformierung noch vergleichsweise hoch sind, die Temperaturen liegen im Bereich zwischen 900 bis über 1100 °C, dieser Wärmeinhalt wird dann beim Umströmen des Primärreformers wenigstens teilweise abgegeben. Diese hohen Temperaturen werden im wesentlichen deswegen eingehalten, weil sie für die Einstellung des Restmethangehaltes des Produktgases als bestimmt angesehen werden und um eine Rückbildung von Methan bei einer Kühlung der Spaltprodukte am Katalysator zu verhindern.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der insbesondere in spezifisch kleinem umbauten Raum energetisch optimale Werte erreichbar sind, wobei die Ausbeute des Verfahrens den herkömmlichen Verfahrensweisen in nichts nachsteht.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufrechterhaltung der in der Literatur beschriebenen hohen Temperaturen in bzw. hinter den Sekundärkatalysator keinesfalls notwendig ist, vielmehr können durch

eine gezielte Kühlung des Katalysatortorbettes die Reformierungsreaktionen beeinflußt werden, z.B.:

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ H}_2 + \text{CO}$$

Mit der Erfindung werden eine Reihe von zusätzlichen Vorteilen erzielt, so kann das erforderliche Gesamtvolumen eines entsprechenden Reaktors verringert werden, durch niedrige Temperaturen können günstigere Werkstoffe eingesetzt werden und dgl. mehr.

In Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß die sekundäre endotherme Dampfreformierung und die zusätzliche Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt werden, wobei in weiterer Ausgestaltung vorgesehen sein kann, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens einer derjenigen Medienströme herangezogen wird, der der partiellen Oxidationsstufe zugeführt wird.

Beide oben genannten Maßnahmen führen zur Optimierung des Verfahrens, insbesondere aber zu der Möglichkeit, besonders kleine Reaktoren bauen zu können, da hier ansonsten im Stand der Technik separat vorgesehene Räume durch die gemischte Nutzung innerhalb einer Stufe entfallen oder sich im Volumen verringern. Auch kann das Katalysatorvolumen reduziert werden.

Die Erfindung sieht auch vor, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens ein Teil des den Primärkatalysator durchströmenden Mediums herangezogen wird.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator derart vorgenommen wird, daß die Austrittstemperatur des Produktgases wenigstens 50 °C, vorzugsweise 100 - 250 °C, unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur für das Methangleichgewicht des austretenden Gases liegt.

Der oben bereits angegebene Gleichgewichtstemperaturbereich zwischen etwa 900 °C bis 1100 °C wird somit ganz erheblich unterschritten, was zu den bereits genannten Vorteilen, insbesondere auf der Werkstoffseite führt.

In weiterer Ausgestaltung der erfindungsgemäßigen Verfahrensweise ist vorgesehen, daß ein Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases unter Umgehung der ersten katalytischen Reformerstufe direkt der Oxidationsstufe zugeführt wird, wobei vorgesehen sein kann, daß das den Primärkatalysator durchströmende Gas einerseits und das der Oxidationsstufe direkt zugeführte Medium andererseits unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

Zur weiteren Beeinflussung des Verfahrens, insbesondere zur Produktgassteuerung, womit des-

- a) erste Dampfreformierungsstufe
- Nickelkatalysatoren auf Aluminiumoxidträger, (z.B.) oder
 - bereichsweise Nickelkatalysatoren auf Zinkoxidbasis, um den Reaktionsbeginn zu tieferen Temperaturen hin zu verlagern (das verbessert den Wärmeübergang)
- b) zweite Dampfreformierungsstufe
- Katalysatoren auf Basis Nickel oder Platin oder Rhodium oder evtl. Lithium oder Palladium bevorzugt auf Aluminiumoxidträgern.

Fig. 2 zeigt die Möglichkeit einer Verfahrensführung, die in Fig. 1 mit 13 und 14 bezeichneten Teilströme mit vorzuwärmen. Soweit gleiche Verhältnisse wie in Fig. 1 vorliegen, benutzt Fig. 2 die gleichen Ziffern, die Teilströme 13 und 14 sind lediglich mit 13a und 14a bezeichnet.

Die Einführung von CO₂ in den Prozeß kann dann besonders nützlich sein, wenn das Synthesegas ein geringes H₂/CO-Verhältnis aufweisen soll, z.B. für die Synthese von Alkoholen oder für die Synthese von leichteren bis mittleren Kohlenwasserstoffen.

In Fig. 3 ist eine mögliche Bauart eines Reaktors dargestellt, wobei die in Fig. 1 bzw. 2 benutzten Bezugszeichen dort soweit wie möglich ebenfalls mit verwendet worden sind unter Hinzufügung des Buchstabens "b".

Ansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H₂ - und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch zwischen dem die zweite Reformierung verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet,

daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

- 5 2. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre endotherme Dampfreformierung und die zusätzliche Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt wird.
- 10 3. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens einer derjenigen Medienströme herangezogen wird, der der partiellen Oxidationsstufe zugeführt wird.
- 15 4. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens ein Teil des den Primärkatalysator durchströmenden Mediums herangezogen wird.
- 20 5. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator derart vorgenommen wird, daß die Austrittstemperatur des Produktgases wenigstens 50 °C, vorzugsweise 100 - 250 °C, unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur für das Methan-Gleichgewicht des austretenden Gases liegt.
- 25 6. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases unter Umgehung der ersten katalytischen Reformerstufe direkt der Oxidationsstufe zugeführt wird.
- 30 7. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das den Primärkatalysator durchströmende Gas einerseits und das der Oxidationsstufe direkt zugeführte Medium andererseits unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.
- 35 8. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Produktgassteuerung das dem System zugeführte CO₂ dem Produktgas selbst und/oder einer davon getrennten CO₂-Quelle entnommen wird.
- 40 9. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teilstrom des der Oxidationsstufe zugeführten Oxidationsmittels zur Kühlung des den Sekundärkatalysator beströmenden Gases herangezogen wird.
- 45 10. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Optimierung der Gaszusammensetzung im Bereich des Sekundärkatalysators unterschiedliche Katalysatorarten und/oder unterschiedliche Porosität und/oder Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten im Katalysator vorgesehen werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

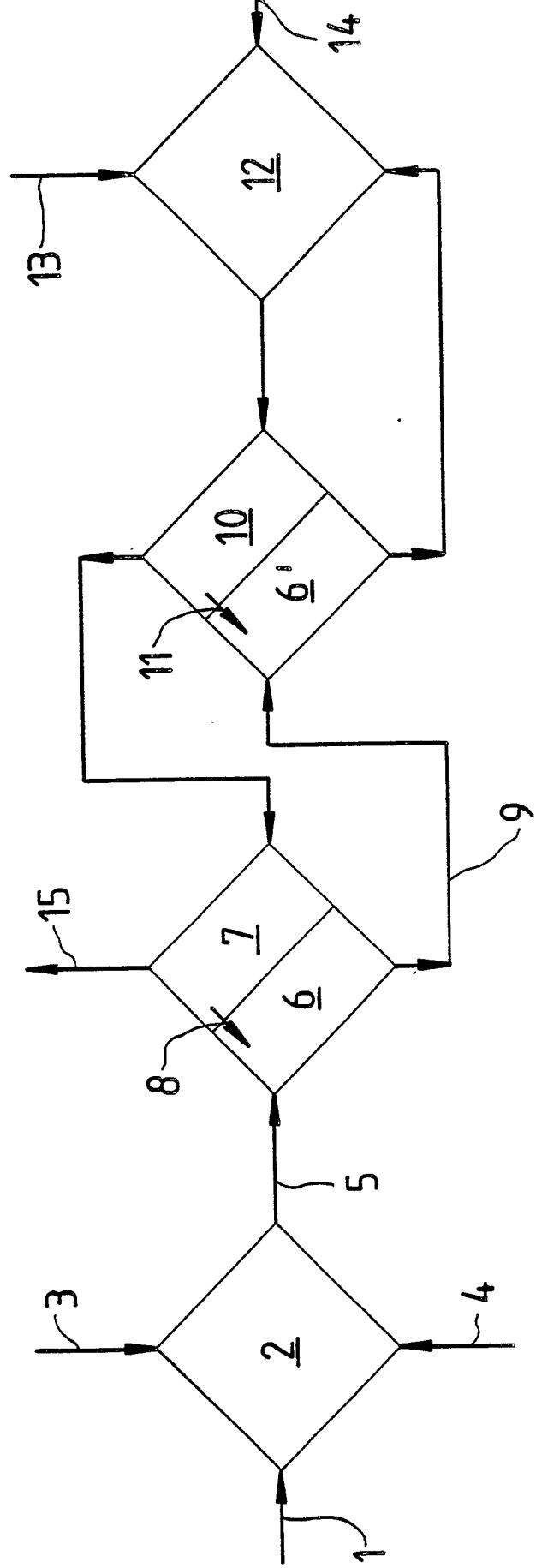


Fig. 1

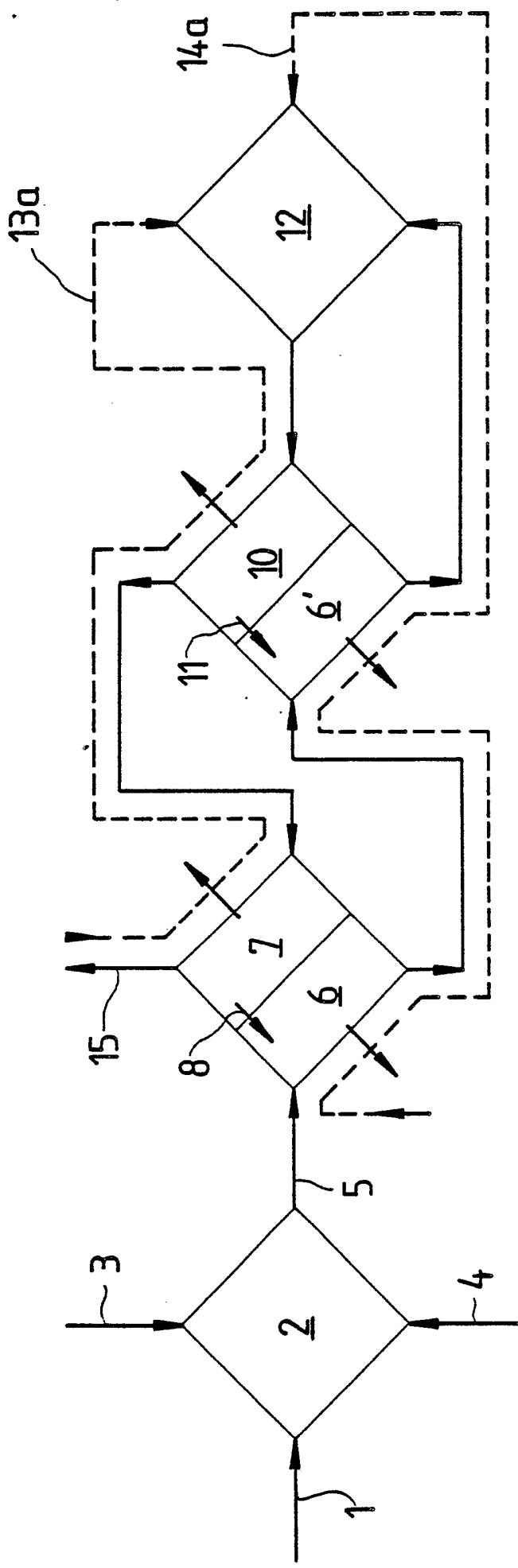


Fig. 2

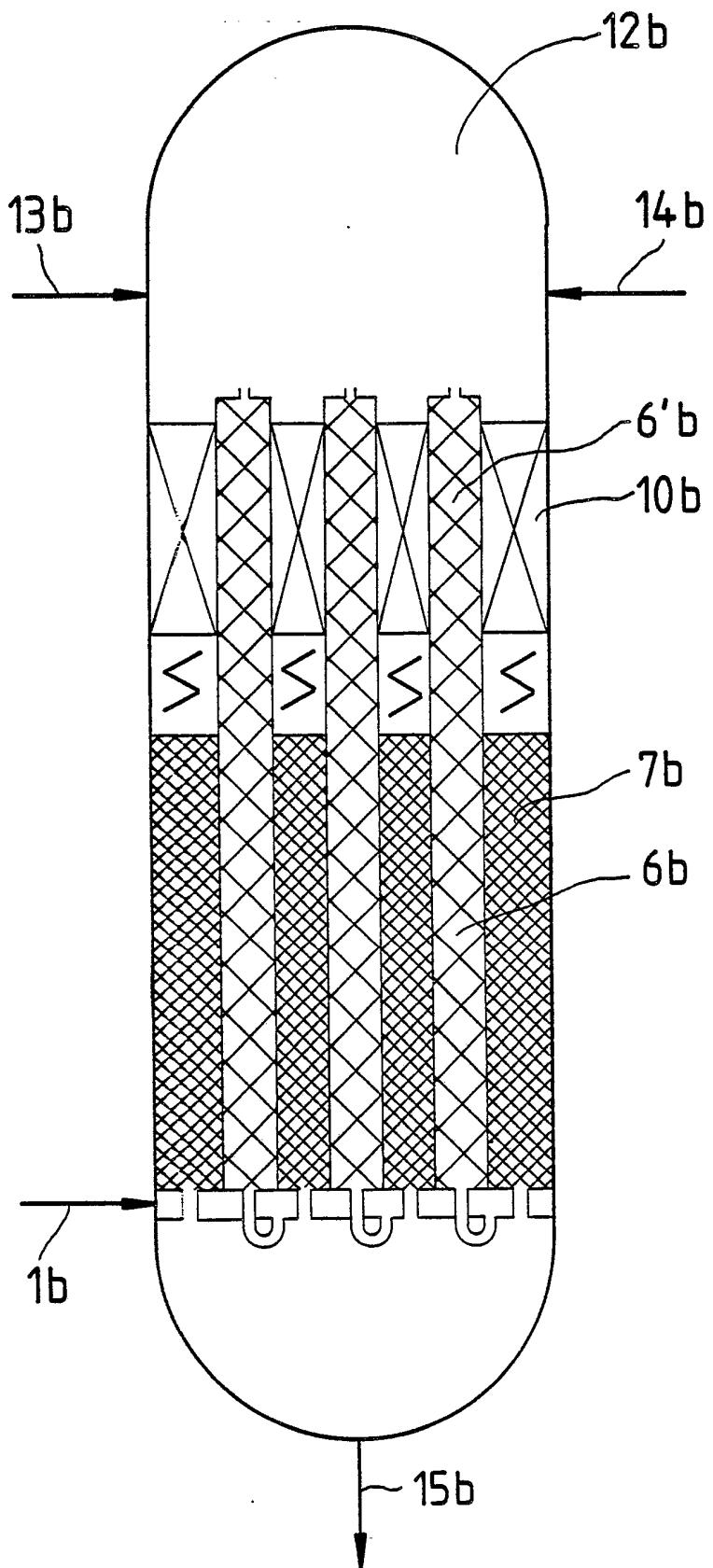


Fig.3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 8711

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
P,X	EP-A-0 271 299 (THE BRITISH PETROLEUM CO., P.L.C.) * Insgesamt *	1-5	C 01 B 3/38
A	---	5-10	
A	GB-A-2 153 382 (FLUOR CORP.) * Seite 1, Zeilen 97-123; Anspruch 1 *	1	
A,D	EP-A-0 242 199 (THE BRITISH PETROLEUM CO., P.L.C.) -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
			C 01 B
Recherchenort			Prüfer
DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche	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 Anmeldeatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			