



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patenitgesetz

ISSN 0433-6461.

(11)

0138 779

Int.Cl.³

3(51) C 10 G 11/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G/ 207 907

(22) 19.09.78

(45) 30.12.81

(44) 21.11.79

(71) siehe (72)

(72) KAPPIS, WOLFRAM, DIPL. -ING.; KNAUF, GUENTHER, DR. -ING.; KOBOW, CHRISTEL, DIPL. -CHEM.;

MARTIN, HEINZ, DIPL. -ING.; DD;

MUND, GERHARD; SCHINGNITZ, MANFRED, DR. -ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) HELMUT SPERLICH, VEB ENERGIEKOMBINAT NORD, 2500 ROSTOCK, BLEICHERSTRASSE 1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPALTCASEN FUER DIE STADTGASERZEUGUNG

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung aus leichten Kohlenwasserstoffen mit einem Siedeende bis 180 °C durch Umsetzung mit Wasserdampf und/oder Luft bzw. Sauerstoff an nickelhaltigen Katalysatoren in zyklisch oder kontinuierlich arbeitenden Spaltanlagen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist eine Vielzahl von Verfahren zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen zur Stadtgaserzeugung bekannt. Sie unterscheiden sich vorwiegend in der Art des Einsatzstoffes, in den angewendeten Verfahrensparametern wie Druck und Temperatur, in der Zusammensetzung des Vergasungsmittels und in der Art und Weise, wie die erforderliche Reaktionswärme bereitgestellt wird. Ein weiteres, besonders wichtiges Unterscheidungsmerkmal sind Beschaffenheit und Eigenschaften des eingesetzten Katalysators. So werden bei zyklisch arbeitenden Spaltanlagen zur Erzeugung von Stadtgas solche Katalysatoren verwendet, die als aktive Komponente geringe Mengen an Nickel, vorzugsweise 2 bis 6 Masse-% enthalten und damit bei vergleichsweise niedriger Spaltaktivität weitgehend unempfindlich gegenüber Kohlenstoffablagerungen und Katalysatorgiften sind. Deswegen werden auch überwiegend Magnesiumoxid-Trägermaterialien mit verhältnismäßig kleinem Porenanteil verwendet. Obwohl mit nur geringem Wasserdampfüberschuß gearbeitet

wird, werden ausreichende Umsetzungsgrade erreicht.

Wegen des geringen Nickelgehaltes sind die spezifischen Anlagenleistungen und die Laufzeiten der Katalysatorfüllungen vergleichsweise gering, worunter die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens leidet.

Die Anwendung hochnickelhaltiger Katalysatoren auf der Basis von Aluminiumoxiträgern wie sie z. B. für leistungsstarke Spaltanlagen der Synthesegaserzeugung benutzt werden und die trotz hoher spezifischer Belastung bei relativ niedrigen Prozeßtemperaturen eine hohe Spaltaktivität aufweisen, könnte diese Mängel bei Einsatz gasförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe beseitigen. Bei der Spaltung höhersiedender Kohlenwasserstoffe im Bereich der Flüssiggase und Benzine kann sich jedoch elementarer Kohlenstoff bilden, der sowohl zur Inaktivität und zum Zerfall der Katalysatoren führt als auch zusätzlichen Aufwand für die Gasreinigung erfordert.

Durch Anwendung von Prozeßtemperaturen über etwa 850 °C und einen hohen Wasserdampfüberschuß kann die Rußbildungsneigung unterdrückt werden. Beide Maßnahmen beeinträchtigen die Wirtschaftlichkeit der Spaltgaserzeugung. Hinzu kommt der hohe Preis solcher Katalysatoren.

Auch gegenüber Katalysatorgiften wie Schwefel sind diese hochaktiven Katalysatoren sehr empfindlich. Bis zu einem gewissen Grad können dadurch verursachte Schädigungen durch Regenerierungsprozesse, wie z. B. Überleiten eines Dampf-Luft-Gemisches, aufgehoben werden. Nach einer bestimmten Laufzeit kommen jedoch bleibende Aktivitätsminderungen hinzu, die sich trotz gezielter Erhöhung der Prozeßtemperatur nicht mehr ausgleichen lassen, so daß der Katalysator ausgetragen und verworfen werden muß.

Eine wechselseitige Verwendung der beiden o. g. Katalysatortypen scheidet aus den beschriebenen Gründen aus.

Der zuerst genannte Katalysator ist für die Verwendung in Hochleistungsspaltanlagen, wie sie z. B. bei der Synthesegaserzeugung angewandt werden, zu wenig aktiv, wohingegen der letztgenannte im ungebrauchten oder im für den ursprünglichen Verwendungszweck noch geeigneten Zustand unter den Bedingungen einer Spaltanlage zur Stadtgaserzeugung zu empfindlich ist und als überaktiv bezeichnet werden muß, was zu nicht beherrschbarem Kohlenstoffanfall und zu seiner Zerstörung führen würde. Außerdem ist er wegen des verwendeten Trägermaterials und des hohen

Nickelgehaltes wesentlich teurerer als die üblicherweise zur Stadtgaserzeugung verwendeten Katalysatoren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, solche hochnickelhaltigen gebrauchten Spaltkatalysatoren, die zur Synthesegaserzeugung eingesetzt werden, aber während des Betriebes durch nicht rückgängig zu machende Alterungs- und Schädigungsvorgänge für ihren vorgesehenen Verwendungszweck unbrauchbar geworden sind, zur Herstellung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung einzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die beschriebenen Nickelkatalysatoren, die nach einer bestimmten Betriebszeit in Spaltanlagen zur Synthesegaserzeugung den Anforderungen nicht mehr genügen und als wertlos verworfen werden müssen, durch zielgerichtete Verfahrensschritte und unter geeigneten Verfahrensbedingungen in solchen katalytisch arbeitenden Spaltanlagen nutzbar zu machen, die für die Erzeugung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung bestimmt sind.

Es wurde gefunden, daß auf Grund der erhöhten verfahrenstechnischen Flexibilität der Spaltanlagen zur Stadtgaserzeugung, wie z.B. der zyklisch arbeitenden Spaltanlagen, sowie der veränderten Qualitätsansprüche an einen zur Stadtgaserzeugung einzusetzenden Spaltkatalysator Möglichkeiten bestehen, die alterungsbedingt zu verwerfenden nickelreichen Katalysatoren durch gezielte Regenerationsprozesse innerhalb des Verfahrens und durch in bekannter Weise zweckentsprechende Anpassung des Prozeßregimes an die verbleibende Restaktivität erfolgreich zur Erzeugung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird das erreicht, indem die in den Reaktor der Spaltanlage eingebrachten Katalysatoren während des Aufheizvorganges oder auch während des laufenden Betriebes durch periodisches kurzzeitiges Überleiten von sauerstoffhaltigen Rauchgasen und/oder Luft-Wasserdampf-Gemischen unter Bildung von gasförmigen Oxiden, insbesondere von Schwefel- und Kohlenoxiden,

von schädlichen Bestandteilen, die vom vorangegangenen ursprünglichen Verwendungszweck herrühren, nach und nach befreit werden. In der darauf folgenden Reduktions- oder in der reduzierend wirkenden Spaltphase wird aus dem dabei gleichzeitig entstandenen Nickeloxid durch Umsetzung mit Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid wieder das katalytisch aktive, elementare Nickel gebildet und Wasserdampf und Kohlendioxid freigesetzt, Durch diese periodische Änderung des Oxydationsgrades treten am Nickel mikrokristalline Umlagerungen mit aktivitätserhöhender Wirkung auf. Während des gesamten Vorganges ist darauf zu achten, daß die Temperaturen im Katalysatorbett 900 °C nicht übersteigen. Bei einer zyklisch arbeitenden Spaltanlage kann dieser Regenerationsprozeß auch in Form des üblichen Wechsels zwischen Heiz- und Gasetakt erfolgen. Im übrigen vollzieht sich der weitere Einsatz dieses auf solche Weise für den neuen Verwendungszweck vorbereiteten Katalysators entsprechend den in den jeweiligen Spaltanlagen für die Stadtgaserzeugung üblichen Verfahrensbedingungen, wobei im allgemeinen wegen der immer noch relativ hohen Aktivität die Prozeßtemperaturen bis zu etwa 50 °C unter den sonst notwendigen liegen können. Auf Grund der zahlreichen verfahrenstechnischen Varianten, speziell bei der Gestaltung des zyklischen Prozeßablaufes hinsichtlich Zeitregime, Reaktionsmilieu, Temperatur und Medienströme, ist eine der jeweiligen Restaktivität entsprechende Verfahrensanpassung in bekannter Weise möglich. Der Einsatz dieser Katalysatoren ist dabei auch in der Weise möglich, daß sie entweder schichtweise angeordnet oder auch in Mischung gleichzeitig mit den für Spaltanlagen zur Gaserzeugung typischen und gebräuchlichen Katalysatoren eingesetzt werden. Möglich ist auch der gleichzeitige Einsatz von gebrauchten Katalysatoren unterschiedlicher Herkunft und Beschaffenheit. Unter Nutzung aller dieser Möglichkeiten sind die genannten Katalysatoren grundsätzlich zur Spaltung aller Kohlenwasserstoffe bis zu einem Siedeende von mindestens 180 °C sowohl zyklisch als auch bei entsprechender Restaktivität kontinuierlich zum Zwecke der Stadtgaserzeugung zu verwenden. Der erhöhte Nickelgehalt wirkt sich positiv auf die Katalysatorlaufzeit aus.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel 1:

Ein mehr als drei Jahre im Primärreformer einer allotherm arbeitenden Spaltanlage, die nach dem Steam-Reforming-Prinzip Ammoniaksynthesegas aus Importerdgas herstellt, eingesetzt gewesener Katalysator wurde wegen starker Aktivitätsverluste ausgebaut und verworfen. Dieser Katalysator wurde trotz schlechter mechanischer Beschaffenheit anschließend in einer zyklisch arbeitenden Spaltanlage eingesetzt, in der aus Leichtbenzin Spaltgas für die Stadtgaserzeugung produziert wird. Bei gleicher Schütthöhe des Katalysatorbettes (etwa 1,10 m) wurde die Anlage langsam mit Luftüberschuß aufgeheizt. Nach Erreichen von 400 °C wurde dem Rauchgas vor dem Katalysatorbett Wasserdampf zugesetzt. Nach anfänglichen Schwierigkeiten, die durch betriebliche Mängel verstärkt wurden; lieferte der Katalysator gute Spaltergebnisse bei mindestens gleicher Spaltgasleistung, wie sie mit sonst üblichem Katalysator erzielt wurde und erreichte eine Laufzeit von 4 Monaten.

Beispiel 2:

Ein mehrere Jahre in einer autotherm unter Verwendung von Sauerstoff arbeitenden Spaltanlage zur Erzeugung von Ammoniaksynthesegas aus Import-Erdgas eingesetzt gewesener Katalysator A wurde nach Verlust der erforderlichen Spaltaktivität in einer zyklisch arbeitenden Spaltanlage zur Erzeugung von Spaltgas für die Stadtgaserzeugung aus einem Propan-Butan-Gemisch eingesetzt. Dieser Katalysator auf Basis Aluminiumoxidträger wurde anstelle des bisher verwendeten Katalysators B auf Basis Magnesiumoxidträger mit der gleichen Schütthöhe wie bisher (1,20 m) in den Reaktor eingebracht. Danach wurde die Anlage langsam mit Luftüberschuß aufgeheizt, wobei die Temperaturen im Katalysatorbett nicht schneller als 40...50 °C/h erhöht wurden. Bei einem plötzlichen ungewollten Temperaturanstieg infolge von Oxidationsvorgängen am Katalysator wurde der Aufheizvorgang unterbrochen und kurzzeitig mit Dampf gespült. Danach wurde das Aufheizen vorsichtig fortgesetzt bis die angestrebte Starttemperatur (850 °C im angeströmten Teil der Katalysatorschüttung) erreicht

war. Dann wurde die Anlage mit 90 % der Nennlast in Betrieb genommen. Dabei wurden die ersten Gastakte mit einem Dampf-Einsatzstoff-Verhältnis von 1,8 : 1 kg/l gefahren. Danach wurde dieses Verhältnis auf den normalen Wert von 1,4 : 1 reduziert. Wegen der höheren Spaltaktivität und des geringeren Strömungswiderstandes dieser Reaktorfüllung konnte die ursprünglich maximale Stadtgasleistung der Anlage von 75.000 auf 95.000 m³/d gesteigert werden.

Der Katalysator A erreichte die gleiche Laufzeit wie der vorher eingesetzte Katalysator B.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung aus leichten Kohlenwasserstoffen mit einem Siedeende bis zu 180 °C durch Umsetzung mit Wasserdampf und/oder Luft bzw. Sauerstoff an Nickelkatalysatoren in zyklisch oder kontinuierlich arbeitenden Spaltanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß gebrauchte hochnickelhaltige Katalysatoren, die infolge Alterung und/oder durch Katalysatorgifte und/oder durch Kohlenstoffablagerungen oder aus anderen Gründen für ihren eigentlichen Verwendungszweck unbrauchbar geworden sind und die in allotherm oder in autotherm arbeitenden Spaltanlagen zur Erzeugung von Synthesegasen eingesetzt waren, in Spaltanlagen für die Stadtgaserzeugung in der Weise verwendet werden, daß diese Katalysatoren während des Aufheizvorganges oder auch während des laufenden Betriebes durch periodisches kurzzeitiges Überleiten von sauerstoffhaltigen Rauchgasen und/oder Luft-Wasserdampfgemischen unter Bildung von gasförmigen Oxiden, insbesondere von Schwefel- und Kohlenoxiden, von schädlichen Bestandteilen, die vom vorhergegangenen ursprünglichen Verwendungszweck herrühren, befreit werden und daß in der darauf folgenden Reduktions- oder in der reduzierend wirkenden Spaltphase aus dem gleichzeitig entstandenen Nickeloxid durch Umsetzung mit Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid wieder das katalytisch aktive elementare Nickel gebildet wird und daß nach Wiedergewinnung einer für die Stadtgaserzeugung ausreichenden Katalysatoraktivität der Spaltprozeß in bekannter Weise abläuft.

2. Verfahren zur Herstellung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gebrauchten und für ihren eigentlichen Verwendungszweck unbrauchbar gewordenen nickelhaltigen Katalysatoren aus Spaltanlagen zur Synthesegaserzeugung in Mischung oder in Schichten angeordnet gemeinsam mit Nickelkatalysatoren, die für den Einsatz in Spaltanlagen für die Stadtgaserzeugung üblich sind, eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Spaltgasen für die Stadtgaserzeugung nach Punkt 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die gebrauchten und für ihren eigentlichen Verwendungszweck unbrauchbar gewordenen nickelhaltigen Katalysatoren aus Spaltanlagen zur Synthesegaserzeugung unterschiedlicher Herkunft und Beschaffenheit in Mischung oder in Schichten angeordnet gemeinsam eingesetzt werden.