

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50267/2019
(22) Anmeldetag: 28.03.2019
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2020

(51) Int. Cl.: **B01J 8/32** (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)
C01B 3/30 (2006.01)
C01B 32/205 (2017.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2018170543 A1
WO 2018189723 A1

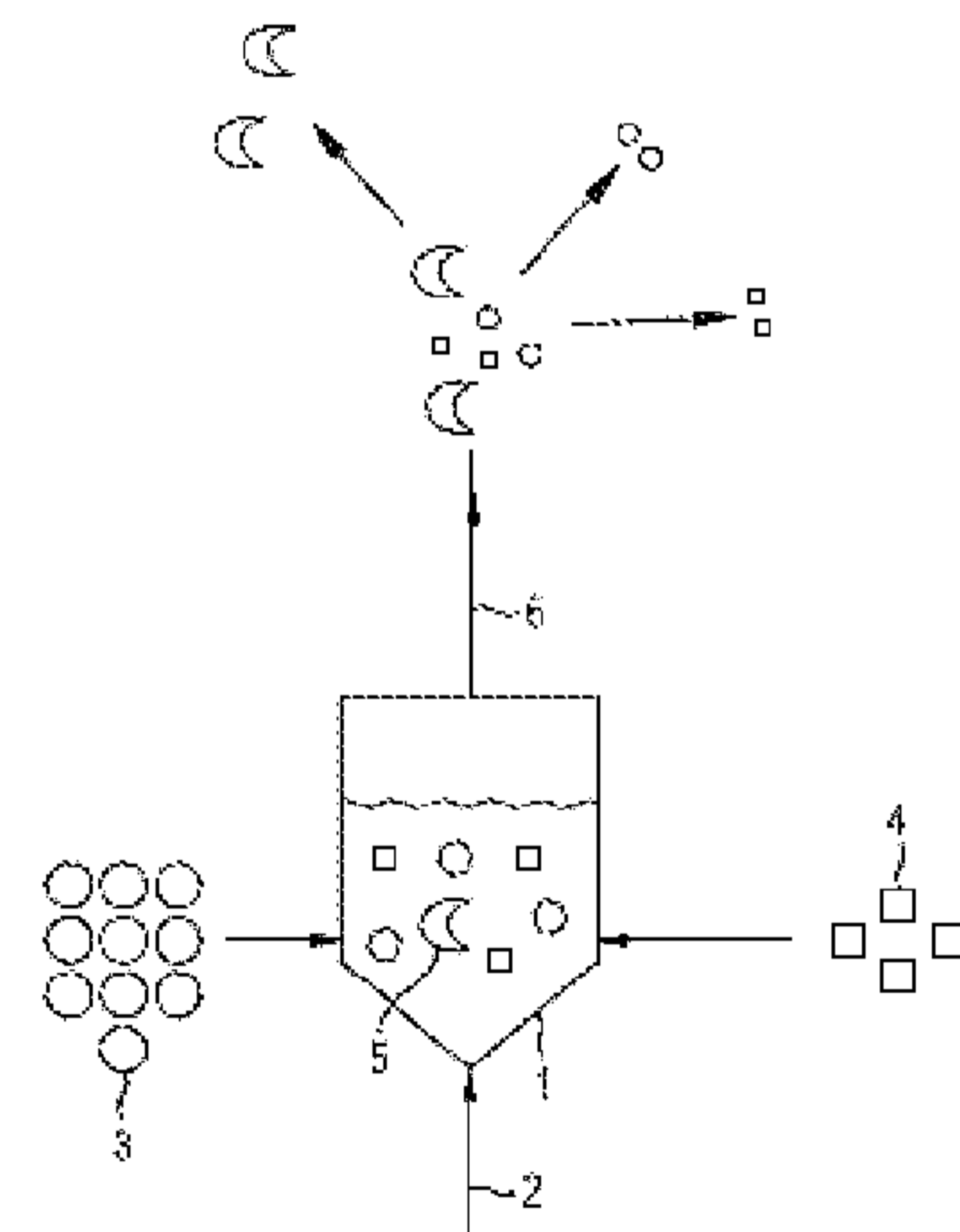
(73) Patentinhaber:
Primetals Technologies Austria GmbH
4031 Linz (AT)

(72) Erfinder:
Hiebl Bernhard Dipl.Ing.
4073 Wilhering (AT)
Ofner Hanspeter Dipl.Ing.
4055 Pucking (AT)
Rein Norbert Dipl.Ing.
1060 Wien (AT)
Wurm Johann Dipl.Ing.
4283 Bad Zell (AT)

(74) Vertreter:
Hedenetz Alexander Dr.
4031 Linz (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas**

(57) Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff (5) aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas (2) durch Umsetzung an einem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial (3) in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von 600°C bis 1000°C, bevorzugt 700°C bis 900°C. Dabei ist in der Wirbelschicht auch ein festes Stabilisierungsmaterial (4) vorhanden, in einem Verhältnis von 10 Vol% bis 60 Vol% relativ zum Katalysatormaterial (3).



Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFF UND KOHLENSTOFF AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFFHALTIGEN GAS

GEBIET DER TECHNIK

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas durch Umsetzung an einem metall- und/oder metalloidhaltigen Katalysatormaterial in einer Wirbelschicht.

STAND DER TECHNIK

[0002] Katalytische thermische Spaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in Wasserstoff und Kohlenstoff ist beispielsweise aus WO2011029144 oder WO2016154666 bekannt. Derartige Wasserstoffgewinnung stellt den Energieträger Wasserstoff zur Verfügung, ohne dass dabei aus dem Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffes CO₂ als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht. Stattdessen fällt der Kohlenstoff elementar an, beispielsweise als Graphit oder als Kohlenstoffnanoröhrchen oder als Kohlenstofffasern oder in anderen Formen wie amorph. Je nach Modifikation oder Form ermöglicht der gewonnene Kohlenstoff verschiedene Nutzungsmöglichkeiten und hat damit verschiedenen wirtschaftlichen Wert.

[0003] WO2011029144, WO2016154666, WO2017031529 und US20160156051A1 zeigen, dass Spaltungsverfahren in kontinuierlicher Verfahrensführung betrieben werden können, da Kohlenstoffbelag auf katalytisch wirkenden Oberflächen sich immer wieder ablöst und die Oberfläche somit immer wieder katalytisch wirksam sein kann.

[0004] Eine Möglichkeit der Durchführung ist, die thermische Spaltung in einer Wirbelschicht durchzuführen. Das Kohlenwasserstoff-Gas wird dem festen Katalysatormaterial so zugeführt, dass eine Wirbelschicht entsteht. Umsatz in einer Wirbelschicht hat den Vorteil, dass eine große Oberfläche für die chemischen Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoff und Katalysator zur Verfügung steht. Es entsteht dabei Wasserstoff und Kohlenstoff, entsprechend wird die Wirbelschicht sowohl vom Kohlenwasserstoff-Gas als auch von entstehendem Wasserstoff durchströmt und aufrechterhalten. Das zugeführte Kohlenwasserstoff-Gas wird dabei in der Regel nicht vollständig umgesetzt, ein Teil verlässt die Wirbelschicht wieder und kann rezirkuliert werden.

[0005] Als festes Katalysatormaterial werden oft Metalloxide verwendet; aus Kostengründen besonders beliebt sind Eisenoxide. Die Metalloxide werden unter den im Wirbelbett herrschenden Bedingungen durch reduzierende Bestandteile des kohlenwasserstoffhaltigen Gases und entstehenden Wasserstoff reduziert, und dabei entstehendes Metall wirkt als frischer Katalysator bei der thermischen Spaltung.

[0006] Nachteilig ist dabei jedoch, dass bei den zur thermischen Spaltung eingestellten Bedingungen das feste Katalysatormaterial mit zunehmender Metallisierung der Oberflächen seiner in der Wirbelschicht in Schwebelage gehaltenen Partikel immer stärker zur Agglomeration dieser Partikel neigt. Das kann infolge der zunehmenden Partikelgrößen zu einem Zusammenbruch der Wirbelschicht und weiters gegebenenfalls zu einem Zusammensintern des Katalysatormaterials führen. Die thermische Spaltung kommt zum Erliegen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

TECHNISCHE AUFGABE

[0007] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem die Gefahr der Agglomeration beziehungsweise des Zusammenbruchs der Wirbelschicht vermindert wird.

TECHNISCHE LÖSUNG

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und, bevorzugt graphitischem, Kohlenstoff, aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas durch Umsetzung an einem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von 600°C bis 1000°C, bevorzugt 700°C bis 900°C, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirbelschicht auch ein festes Stabilisierungsmaterial vorhanden ist in einem Verhältnis von 10 Vol% bis 60 Vol% relativ zum Katalysatormaterial.

[0009] In der Formulierung „an einem metall- und/oder metalloxid- haltigen Katalysatormaterial ist „einem“ ein unbestimmter Artikel, kein Zahlwort.

Es kann eine einzige Art von Katalysatormaterial vorliegen, aber grundsätzlich kann auch ein Gemisch aus verschiedenen Arten von Katalysatormaterial vorliegen, beispielsweise ein Gemisch verschiedener Metalloxide.

Grundsätzlich kann es sich bei dem Metall und/oder Metalloxid des Katalysatormaterials um Oxide oder elementare Metalle aus der 7. Nebengruppe und der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente handeln. Bevorzugt handelt es sich um Eisen- und/oder Eisenoxid, da es am wirtschaftlichsten ist, eisen- oder eisenoxidhaltiges Katalysatormaterial zu verwenden.

[0010] Das metall- und/oder metalloxid-haltige Katalysatormaterial wird von einem Gasstrom in einer Wirbelschicht gehalten; die Partikel des metall- und oder metalloxidhaltigen Katalysatormaterials weisen eine entsprechende Korngrößenverteilung auf, welche die Bildung einer Wirbelschicht bei der Leerrohrgeschwindigkeit des Gasstromes zulässt. Der Gasstrom umfasst das zwecks thermischer Spaltung zugeführte kohlenwasserstoffhaltige Gas und gegebenenfalls entstehenden Wasserstoff. Das kohlenwasserstoffhaltige Gas enthält bei der Temperatur von 600°C bis 1000°C gasförmige Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Aliphaten bis C10, Aromaten bis C15. Es kann sich beispielsweise um Erdgas oder Biogas handeln. Neben den Kohlenwasserstoffen kann das Gas auch andere Komponenten enthalten, beispielsweise reduzierende Komponenten wie Kohlenmonoxid CO oder Wasserstoff H₂, die eine Generierung metallischer Oberfläche durch Reduktion von Metalloxid fördern.

[0011] Die Temperatur beträgt 600°C bis 1000°C. Bei tieferen Temperaturen ist, speziell bei eisen- beziehungsweise eisenoxidhaltigem Katalysatormaterial, die Kinetik ungünstig. Bei höheren Temperaturen steigt das Risiko von Werkstoffproblemen unverhältnismäßig. Bevorzugt beträgt sie 700 -900°, dann ist, speziell bei eisen- beziehungsweise eisenoxidhaltigem Katalysatormaterial, die Qualität des Produktes Kohlenstoff besser als bei tieferen oder höheren Temperaturen; es werden wirtschaftlich höherwertige Modifikationen gewonnen.

VORTEILHAFTE WIRKUNGEN DER ERFINDUNG

[0012] Erfindungsgemäß ist in der Wirbelschicht neben dem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial - in der Folge auch kurz Katalysatormaterial genannt - auch Stabilisierungsmaterial vorhanden. Als Stabilisierungsmaterial ist Material zu verstehen, dass unter den in der Wirbelschicht herrschenden Bedingungen mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Gas, dem Wasserstoff oder dem Kohlenstoff nicht chemisch reagiert. Das Vorhandensein des Stabilisierungsmaterials vermindert die Wahrscheinlichkeit, dass Partikel des Katalysatormaterials in der Wirbelschicht kollidieren und dadurch agglomerieren. Die Gefahr des Zusammenbruchs der Wirbelschicht - auch Defluidisierung genannt - wird dadurch grundsätzlich vermindert. Die Wirbelschicht wird durch das Stabilisierungsmaterial also stabilisiert. Die chemischen Reaktionen der thermischen Spaltung werden durch das Stabilisierungsmaterial nicht beeinflusst.

[0013] Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis von Stabilisierungsmaterial zu Katalysatormaterial 10 Vol% bis 60 Vol%. Unter 10 Vol% ist zu wenig Stabilisierungsmaterial vorhanden, um Agglomeration in ausreichendem Ausmaß zu vermindern. Über 60 Vol% sind die Vorteile von zusätzlichem Stabilisierungsmaterial gering. Entsprechend wird auf den zusätzlichen Aufwand, der notwendig wäre, um mehr Material in der Wirbelschicht zu halten, verzichtet - zumal bei zunehmendem Anteil von Stabilisierungsmaterial in der Wirbelschicht verhältnismäßig weniger thermische Spaltung stattfindet, weil die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktes zwischen Katalysator-

material und Kohlenwasserstoffen sinkt.

[0014] Das aus der Wirbelschicht austretende Gas umfasst Wasserstoff H₂ und nicht umgesetztes kohlenwasserstoffhaltiges Gas. Nach Abtrennung von Wasserstoff kann dieses nicht umgesetzte kohlenwasserstoffhaltige Gas wieder in die Wirbelschicht rezirkuliert werden.

[0015] Bei kontinuierlicher Verfahrensführung in einer Wirbelschicht, wie in WO2011029144, WO2016154666, WO2017031529 und US20160156051A1 gezeigt, wird durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung die Gefahr, dass Agglomeration und Defluidisierung den Ablauf stören, vermindert.

[0016] Der Druck beträgt bevorzugt 0 - 50 bar (g). Mit steigendem Druck wird ein kleinerer Bau des Reaktionsgefäßes möglich, was die Kosten senkt. Zu hoch sollte der Druck nicht eingestellt werden, um das Gleichgewicht der thermischen Spaltung nicht ungünstig zu verschieben.

[0017] Bevorzugt werden die Verfahrensbedingungen gemäß wie in WO2011029144, WO2016154666, WO2017031529 oder US20160156051A1 so eingestellt, dass graphitischer Kohlenstoff erzeugt wird. Unter graphitischem Kohlenstoff soll jegliche dort erwähnte Art von Kohlenstoff umfasst sein, die nicht amorph ist.

[0018] Bevorzugt umfasst das Stabilisierungsmaterial Quarz und/oder Kohlenstoff. Diese Materialien sind leicht und wirtschaftlich günstig verfügbar. Unter Quarz ist SiO₂ Siliziumdioxid zu verstehen.

[0019] Bevorzugt besteht das Stabilisierungsmaterial zum überwiegenden Teil aus Quarz und/oder Kohlenstoff. Es kann auch vollständig aus Quarz und/oder Kohlenstoff bestehen. Das Stabilisierungsmaterial kann auch eine Mischung aus mehreren verschiedenen Stoffen sein. Das Stabilisierungsmaterial kann auch beispielsweise Magnesiumoxid MgO, Calciumoxid CaO, Aluminiumoxid Al₂O₃, Bentonit, oder Montmorrillonit umfassen, oder aus einzelnen oder mehreren dieser Stoffe bestehen.

[0020] Unter der Austragsgeschwindigkeit eines Partikels mit einer bestimmten Korngröße und Dichte ist die Leerrohrgeschwindigkeit eines Gasstromes aus dem kohlenwasserstoffhaltigen Gas zu verstehen, bei der dieser Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen wird. Stabilisierungsmaterial und das Katalysatormaterial sollen möglichst wenig aus der Wirbelschicht ausgetragen werden, damit möglichst wenig Stabilisierungsmaterial und Katalysatormaterial von dem ebenfalls ausgetragenen Kohlenstoff getrennt werden muss. Es soll auch möglichst wenig ausgetragen werden, damit möglichst wenig Stabilisierungsmaterial und/oder Katalysatormaterial nachgeliefert werden muss zur Herstellung stabiler Verfahrensbedingungen in der Wirbelschicht.

[0021] Bevorzugt ist es, wenn das metall- und/oder metalloxid- haltige Katalysatormaterial eine größere Austragsgeschwindigkeit hat als der hergestellte Kohlenstoff. Das ist beispielsweise durch Verwendung eines entsprechenden Korngrößenbereichs des eingesetzten Katalysatormaterials erreichbar; je nach Leerrohrgeschwindigkeit des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in der Wirbelschicht wird ein anderer Korngrößenbereich zu wählen sein. Während das Produkt Kohlenstoff aus der Wirbelschicht ausgetragen werden soll, soll Katalysatormaterial möglichst weitgehend in der Wirbelschicht bleiben, um dort eine Umsetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases zu ermöglichen.

Bevorzugt ist es, wenn das Stabilisierungsmaterial eine Austragsgeschwindigkeit hat, die größer oder gleich der Austragsgeschwindigkeit des Katalysatormaterials ist. Das ist beispielsweise durch Verwendung eines entsprechenden Korngrößenbereichs des Stabilisierungsmaterials erreichbar; je nach Geschwindigkeit des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in der Wirbelschicht wird ein anderer Korngrößenbereich zu wählen sein.

[0022] Während des Aufenthaltes in der Wirbelschicht kann es mit der Zeit dazu kommen, dass sich Größe beziehungsweise Dichte der Partikel des Stabilisierungsmaterials beziehungsweise des Katalysatormaterials verändern - beispielweise durch mechanische Abrasion oder chemische Reaktion wie Reduktion - und sie infolgedessen bei der herrschenden Leerrohrgeschwindigkeit ausgetragen werden. Zur Herstellung stabiler Verfahrensbedingungen in der Wirbelschicht muss

solches Material nachgeliefert werden.

Bevorzugt erfolgt kontinuierliche Zugabe von Stabilisierungsmaterial, und/oder von metall- und/oder metalloxid-haltigem Katalysatormaterial, zu der Wirbelschicht.

Partikel von festen Materialien - Katalysatormaterial, Stabilisierungsmaterial, bei der thermischen Spaltung hergestellter Kohlenstoff - werden aus der Wirbelschicht ausgetragen, wenn die Leerrohrgeschwindigkeit des aus der Wirbelschicht austretenden Gases über ihrer Austragsgeschwindigkeit liegt. Der dadurch entstehende Verlust an Stabilisierungsmaterial und/oder an eisenoxid-haltigem Katalysatormaterial sollte daher ausgeglichen werden, um ein Verarmen der Wirbelschicht und damit Steigerung des Agglomerationsrisikos beziehungsweise Sinken des Reaktionswahrscheinlichkeit zu vermeiden. Kontinuierliche Zugabe wirkt kontinuierlich erfolgreichem Austrag unter Beibehaltung weitgehend stabiler Verfahrensbedingungen in der Wirbelschicht entgegen.

[0023] Bevorzugt erfolgt eine Trennung von aus der Wirbelschicht ausgetragenen Materialien. Die Trennung erfolgt gemäß der verschiedenen Arten von Material, also in Katalysatormaterial, Stabilisierungsmaterial, bei dem Verfahren hergestellter Kohlenstoff. Das ermöglicht eine ressourcen- und damit umweltschonende und wirtschaftlich günstige Rezirkulierung von Stabilisierungsmaterial und/oder Katalysatormaterial in die Wirbelschicht und erleichtert weitere Nutzung von bei dem Verfahren hergestelltem Kohlenstoff.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Signalverarbeitungseinrichtung mit einem maschinenlesbaren Programmcode, dadurch gekennzeichnet, dass er Regelbefehle zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens aufweist.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein maschinenlesbarer Programmcode für eine Signalverarbeitungseinrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass der Programmcode Regelbefehle aufweist, welche die Signalverarbeitungseinrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens veranlassen.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Speichermedium mit einem darauf gespeicherten erfindungsgemäßen maschinenlesbaren Programmcode.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0027] Die Figur 1 zeigt schematisch beispielhaft eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

BEISPIELE

[0028] In der Figur 1 ist schematisch dargestellt, wie ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und, bevorzugt graphitischem, Kohlenstoff, aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas durch Umsetzung an einem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial abläuft. In einen Wirbelschichtreaktor 1 wird kohlenwasserstoffhaltiges Gas 2 eingeleitet sowie metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial 3,; im vorliegenden Fall Eisen und Eisenoxidhaltiges Katalysatormaterial angedeutet als Kreise, eingegeben. Es wird auch festes Stabilisierungsmaterial 4 - angedeutet als Quadrate - in einem Verhältnis von circa 40 Vol% relativ zum Katalysatormaterial 3 eingegeben. Es bildet sich im Reaktor 1 eine Wirbelschicht, deren obere Grenze durch eine gewellte Linie angedeutet ist. Die Temperatur in der Wirbelschicht beträgt 600°C bis 1000°C. Kohlenwasserstoffe werden katalytisch in Kohlenstoff 5 - dargestellt durch hakenförmige Zeichenelemente - und Wasserstoff gespalten. Der aus dem Wirbelschichtreaktor austretende Gasstrom 6 besteht aus nicht umgesetzten Komponenten des kohlenwasserstoffhaltigen Gases und aus in der Wirbelschicht entstandenem Wasserstoff. Er trägt Partikel aus der Wirbelschicht aus, deren Austragsgeschwindigkeit entsprechend gering ist. Dargestellt ist schematisch das Austragen von kleinen Partikeln von Katalysatormaterial, Stabilisierungsmaterial und in der Wirbelschicht entstandenem Kohlenstoff. Eine nachfolgende Trennung der ausgetragenen Partikel in diese 3 Arten von Material ist schematisch angedeutet.

Auf eine Darstellung einer Trennung des Wasserstoffs von nicht umgesetzten Komponenten des kohlenwasserstoffhaltigen Gases beziehungsweise eine grundsätzlich mögliche Rezirkulierung dieser Komponenten in die Wirbelschicht wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

LISTE DER BEZUGSZEICHEN

1	Wirbelschichtreaktor
2	kohlenwasserstoffhaltiges Gas
3	Katalysatormaterial
4	Stabilisierungsmaterial
5	Kohlenstoff
6	austretender Gasstrom

LISTE DER ANFÜHRUNGEN

Patentliteratur

WO2011029144

WO2016154666

US20160156051A1

WO2017031529

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und, bevorzugt graphitischem, Kohlenstoff (5), aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gas (2) durch Umsetzung an einem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial (3) in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von 600°C bis 1000°C, bevorzugt 700°C bis 900°C, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Wirbelschicht auch ein festes Stabilisierungsmaterial (4) vorhanden ist in einem Verhältnis von 10 Vol% bis 60 Vol% relativ zum Katalysatormaterial (3).
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Stabilisierungsmaterial (4) Quarz und/oder Kohlenstoff umfasst.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das metall- und/oder metalloxid-haltige Katalysatormaterial (3) eine größere Austragsgeschwindigkeit hat als der hergestellte Kohlenstoff (5).
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Stabilisierungsmaterial (4) eine Austragsgeschwindigkeit hat, die größer oder gleich der Austragsgeschwindigkeit des Katalysatormaterials (3) ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass kontinuierliche Zugabe von Stabilisierungsmaterial (4), und/oder von metall- und/oder metalloxid-haltigem Katalysatormaterial (3), zu der Wirbelschicht erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Trennung von aus der Wirbelschicht ausgetragenen Materialien erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem metall- und/oder metalloxid-haltigen Katalysatormaterial (3) um eisen- und/oder eisenoxid-haltiges Katalysatormaterial (3) handelt.
8. Signalverarbeitungseinrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Computerprogrammprodukt umfassend Befehle für eine Signalverarbeitungseinrichtung, die bei der Ausführung des Programms für die Signalverarbeitungsvorrichtung diese veranlassen, das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durchzuführen.
10. Speichermedium mit einem darauf gespeicherten Computerprogramm zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

1/1

