



(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 219 758 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 1/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 261 153 3	(22)	22.03.84	(44)	13.03.85
(31)	48372/83	(32)	23.03.83	(33)	JP

(71) siehe (73)  
 (72) Ohsaki, Kozo; Kikuchi, Katsutoshi; Hirota, Yoshitsugu, JP  
 (73) Toyo Engineering CORP, Tokyo, JP

**(54) Verfahren zur Herstellung eines Methan enthaltenden Gases**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes, einfaches und Energie sparendes Verfahren zur Herstellung eines Methan enthaltenden Gases. Bei dem Verfahren wird ein Reaktor mit einem Katalysatorbett einer Struktur verwendet, bei der ein Synthesegas senkrecht zu den Längsrichtungen einer Vielzahl von vertikal in dem Katalysatorbett angeordneten Kühlrohren strömen kann. In den Kühlrohren läßt man ein flüssiges Kühlmittel bei dessen Siedetemperatur unter Druck nach oben strömen. Ein Teil des das Katalysatorbett verlassenden Reaktionsproduktgases wird ohne Kühlung mit frischem Speisegas vermischt und zu dem Katalysatorbett rezirkuliert. Die Menge des Recyclinggases beträgt weniger als das Fünffache der Menge an frischem Speisegas. Das genannte Verfahren erzeugt ein Produktgas, enthaltend Methan aus einem Kohlenoxide und Wasserstoff enthaltenden Speisegas.

## Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Methan enthaltenen Gases durch Kontaktieren eines Wasserstoff und Kohlenmonoxid umfassenden Methan-Synthesegases mit einem Methanierungskatalysator, bei erhöhter Temperatur innerhalb eines feststehenden Katalysatorbettes eines Methanierungsreaktors, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Synthesegas im wesentlichen horizontal durch das Katalysatorbett strömen läßt, wobei der Strom des Synthesegases im wesentlichen senkrecht zu den Längsrichtungen einer Vielzahl sich senkrecht erstreckender Kühlrohre, die sich durch das Katalysatorbett erstrecken, ist; ein flüssiges Kühlmittel bei dessen Siedetemperatur unter Druck nach oben durch die Kühlrohre strömen läßt; ein Methan enthaltendes Reaktionsproduktgas von einem Auslaß des Katalysatorbettes sammelt; ohne Kühlen einen Teil des Produktgases rezirkuliert und diesen Teil des Produktgases mit einem frischen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Speisegas vermischt, wobei die molare Menge des mit dem Speisegas zu vermischenden Produktgases weniger als das 5fache der molaren Menge des Speisegases beträgt; und die Mischung aus dem Speisegas und dem rezirkulierten Produktgas in das Katalysatorbett als Synthesegas einspeist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man weiterhin mit dem Hochdruckdampf des Kühlmittels eine Turbine betreibt, wobei der Hochdruck-Kühlmitteldampf durch Absorption der Methanierungsreaktionswärme in dem Katalysatorbett erzeugt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man weiterhin Dampf mit dem frischen Speisegas vermischt.
4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Speisegas eine Gasmischung aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umfaßt.
5. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Speisegas nicht mehr als 20 Mol-% Kohlenmonoxid enthält, das Verhältnis der molaren Menge des rezirkulierten Produktgases zu der molaren Menge des frischen Speisegases nicht größer als zwei ist und die Temperatur des Synthesegases und des Katalysatorbettes innerhalb des Bereiches von 240 bis 380°C bleibt.
6. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Speisegas nicht mehr als 20 Mol-% Kohlenmonoxid enthält, das Verhältnis der molaren Menge des rezirkulierenden Produktgases zu der molaren Menge des Speisegases im Bereich von 3 bis 5 liegt und die Temperatur des Synthesegases und des Katalysatorbettes innerhalb des Bereiches von 240 bis 550° bleibt.
7. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die molare Menge des Dampfes im Bereich des 1- bis 5fachen der molaren Menge des in dem Synthesegas am Einlaß des Katalysatorbettes vorliegenden Kohlenmonoxides liegt.
8. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Katalysatorbett weiterhin einen zweiten Katalysator enthält, der zur Katalysierung der Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasser, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu erzeugen, wirksam ist.
9. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator ein Metall, gewählt aus der Gruppe Nickel und Molybdän, umfaßt.
10. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß der zweite Katalysator ein Metall, gewählt aus der Gruppe Eisen, Zink, Chrom und Kupfer, ist.
11. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das flüssige Kühlmittel einen Siedepunkt im Bereich von 80 bis 300°C unter atmosphärischen Druck besitzt und bei Raumtemperatur flüssig ist.
12. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß das flüssige Kühlmittel aus der Gruppe Wasser, eine Mischung aus Diphenyl und Diphenyloxid, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Erdöl-Kohlenwasserstofffraktionen und Mischungen hiervon, gewählt wird.
13. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur des Synthesegases und die Temperatur des Katalysatorbettes innerhalb des Bereiches von 240 bis 600°C bleiben, der Druck des Synthesegases im Bereich von 0 bis 100kg/cm<sup>2</sup>G liegt und das Speisegas mehr als 5 bis nicht mehr als 70 Mol-% Kohlenmonoxid enthält.
14. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Methanierungskatalysator und der zweite Katalysator in dem Katalysatorbett zusammengemischt werden.
15. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Katalysatorbett in erste und zweite, benachbarte Katalysatorbetten unterteilt wird, wobei eines der ersten und zweiten Betten den Methanierungskatalysator und das andere der ersten und zweiten Betten den zweiten Katalysator enthält.
16. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Katalysatorbett ringförmig ist und man das Synthesegas alternierend radial nach innen und nach außen, bezüglich einer zentralen, vertikalen Achse des Katalysatorbettes durch eine Reihe von Reaktionskammern des Katalysatorbettes strömen läßt, wobei die Reaktionskammern durch Unterteilen des Katalysatorbettes mit radialen Trennwänden gebildet werden.

Hierzu 7 Seiten Zeichnungen

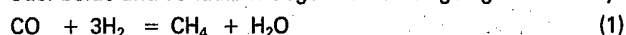
## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Methan enthaltenden Gases aus einer Ausgangsmischung (Speisegas), enthaltend Kohlenstoffoxide und Wasserstoff. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Methan enthaltenden Gases unter Anwendung eines Reaktors mit einem feststehenden Katalysatorbett.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die sogenannte Methanierungsreaktion, bei der Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Erzeugung von Methan umgesetzt werden, wurde herkömmlicherweise zum Zwecke der Umwandlung von Kohlenmonoxid, das für die bei der Ammoniaksynthese verwendeten Katalysatoren ein Gift darstellt, in Methan, das die Ammoniaksynthese-Katalysatoren nicht vergiftet, eingesetzt. In jüngster Zeit wurde die Verwendung der Methanierungsreaktion als ein Mittel zur Herstellung einer mit Methan angereicherten Gasmischung — ein Heizgas für Industrie- oder Haushaltszwecke — untersucht. Die mit Methan angereicherte Gasmischung wird aus einer im wesentlichen aus Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff bestehenden Ausgangsgasmischung, die durch Vergasung geringerwertiger Brennstoffe, wie etwa Kohle oder Schweröl, erzeugt wird, hergestellt.

Die Methanierungsreaktion benötigt als Ausgangsmaterialien Wasserstoff und entweder Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid oder beide und verläuft in Gegenwart eines geeigneten Katalysators gemäß den folgenden Gleichungen:



Sämtliche dieser Reaktionen, von denen die Reaktion (1) im allgemeinen als die Hauptreaktion und die Reaktionen (2) und (3) als Nebenreaktionen angesehen werden können, verlaufen aufgrund der chemischen Gleichgewichte, die sich bei einer hohen Reaktionstemperatur einstellen, nicht in zufriedenstellender Weise zur rechten Seite hin der entsprechenden Gleichungen. Darüber hinaus sind die Reaktionen gemäß den Gleichungen (1) und (2), wie in der Technik bekannt, von der Entwicklung einer sehr großen Wärmemenge (exotherme Reaktionswärme) begleitet.

Zur Durchführung der Methanierung gemäß den vorangehenden Reaktionen in großem Maßstab sind verschiedene Verfahren bekannt, wie in der US-PS 4 130 575, GB-PS 1 516 319 und JA-OS 82 188/1980 beschrieben. Sämtliche der vorgenannten, bekannten Verfahren sind zweistufige Reaktionsverfahren, wobei ein adiabatischer Reaktor als erster Reaktor, dem ein Speisegas zugeführt wird, verwendet wird, und wobei das Speisegas, nach dem es in dem ersten Reaktor eine teilweise Methanierung bzw. Methanisierung eingegangen ist, durch einen zweiten Reaktor geleitet wird, um die Methanierungsreaktion zu vervollständigen. Bei diesen bekannten Verfahren wird die Menge der entwickelten Reaktionswärme in jedem der Reaktoren durch Rezirkulieren eines beträchtlichen Teils des Reaktionsproduktgases, das vom Katalysatorbett des ersten oder zweiten Reaktors abgezogen und dann gekühlt wird, zum Einlaß des Katalysatorbettes des ersten Reaktors, reguliert.

Bei diesen bekannten Verfahren geht ein gewisser Teil der Reaktionswärme verloren, wenn das Reaktionsproduktgas gekühlt und rezirkuliert wird, und es ist weiterhin notwendig, einen zweiten Reaktor zum Zwecke der weiteren Durchführung der Methanierungsreaktion und um dabei den Gehalt an Kohlenmonoxid im Endproduktgas herabzusetzen, zu verwenden. Der Kohlenmonoxidgehalt des durch den ersten Reaktor, wie bei diesen bekannten Verfahren verwendet, erzeugten Produktgases ist aufgrund der hohen Temperatur des adiabatischen Katalysatorbettes des ersten Reaktors und aufgrund der durch die vorangehenden drei chemischen Reaktionen bei solch hoher Temperatur eingestellten, chemischen Gleichgewichtsbeziehungen, hoch. Demzufolge sind diese herkömmlichen Methanierungsverfahren mit den Nachteilen behaftet, daß ein großer Teil der Reaktionswärme nicht in Form von verwertbarer Hochtemperatur-Wärmeenergie rückgewonnen werden kann und daß eine komplizierte Verfahrensvorrichtung erforderlich ist.

#### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten, einfachen und Energie sparenden Verfahrens zur Herstellung eines Methan enthaltenden Gases.

#### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Gewinnung eines Methan enthaltenden Gases zur Verfügung zu stellen und die durch die Reaktionen, welche das Methan erzeugen, entwickelte Wärme durch Wärmeaustausch zurückzugewinnen.

Erfindungsgemäß wird innerhalb eines Reaktors ein Speisegas durch das Katalysatorbett in einer zu einer Vielzahl von Kühlrohren, die in dem Katalysatorbett senkrecht angeordnet sind, senkrechte Richtung geleitet. Ein unter Druck befindliches, flüssiges Kühlmittel strömt kontinuierlich durch die Rohre nach oben. Die Temperatur des Katalysatorbettes wird durch die Kühlwirkung der Kühlrohre bei einem relativ niedrigen Wert gehalten, wobei ein Methan enthaltendes Produktgas aus einem Kohlenstoffoxide und Wasserstoff enthaltenden Speisegas erzeugt wird.

Insbesondere wird erfindungsgemäß ein neues Verfahren zur Beseitigung der Nachteile der herkömmlichen Verfahren zur Verfügung gestellt, wobei ein einziger Reaktor mit einem oder mehreren Katalysatorbetten, wobei in jedem dieser in senkrechter Richtung Kühlrohre angeordnet sind, durch starkes, indirektes Kühlen bei einer relativ niedrigen Temperatur gehalten wird, um hierbei die Methan erzeugenden Umsetzungen vollständiger als bei den herkömmlichen Verfahren durchzuführen. Ein Teil des von dem Katalysatorbett oder von einem oder mehreren Katalysatorbetten, wenn eine Reihe von Katalysatorbetten verwendet wird, abgezogenen Gases wird ohne Kühlen zum Reaktor rezirkuliert. Die molare Menge des rezirkulierten Gases beträgt weniger als das 5fache der molaren Menge an frischem Speisegas, das dem Einlaß des Katalysatorbettes oder zum ersten Katalysatorbett einer Reihe von Katalysatorbetten zugeführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren erreicht die der Erfindung zugrundeliegenden Ziele hauptsächlich durch die zwei folgenden Maßnahmen:

- (1) ein Synthesegas, umfassend eine Mischung aus frischem Speisegas und rezykliertem Gas, wird kontinuierlich, im wesentlichen horizontal durch ein Katalysatorbett einer solchen Struktur, daß das Synthesegas im rechten Winkel zu den Längsrichtungen von vertikal innerhalb des Katalysatorbettes eines Methan-Synthesereaktor angeordneten Kühlrohren strömt, geführt. Gleichzeitig läßt man ein flüssiges Kühlmittel bei dessen Siedetemperatur kontinuierlich unter Druck durch die Kühlrohre nach oben strömen. Das Synthesegas enthält Wasserstoff und ein oder mehrere Kohlenstoffoxide, vorzugsweise Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, sowie eine wesentliche Menge Methan.
- (2) ein Produktgas-Rezyklistrom, umfassend einen Teil des das Gaskatalysatorbett verlassenden Gesamtreaktionsproduktgases, nachstehend als Rezyklistgas bzw. Recyclinggas bezeichnet, wird ohne Kühlen zum Einlaß des Katalysatorbettes rezirkuliert und mit frischem Speisegas vermischt, nachstehend als Speisegas bezeichnet. Die molare Menge pro Zeiteinheit des in den Reaktor eingespeisten Recyclinggases beträgt weniger als das 5fache der molaren Menge pro Zeiteinheit des in den Reaktor eingespeisten frischen Speisegases. Die Mischung aus mit dem Recyclinggas verdünnten Speisegas wird dem Einlaß des Katalysatorbettes zugeleitet. Bei Ausführungsformen unter Verwendung mehrerer Katalysatorbetten in Reihe innerhalb eines einzigen Reaktors kann das Recyclinggas das von einem oder mehreren der Katalysatorbetten abgezogene Gas sein und wird zum ersten Katalysatorbett in der Reihe rezirkuliert.

Erfindungsgemäß wird mit dem Hochdruckdampf des Kühlmittels eine Turbine betrieben, wobei der Hochdruck-Kühlmitteldampf durch Absorption der Methanierungsreaktionswärme in dem Katalysatorbett erzeugt wird. Weiterhin wird Dampf mit dem frischen Speisegas vermischt. Das Speisegas umfaßt eine Gasmischung aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Vorzugsweise enthält das Speisegas nicht mehr als 20 Mol-% Kohlenmonoxid, das Verhältnis der molaren Menge des rezirkulierten Produktgases zu der molaren Menge des frischen Speisegases ist nicht größer als zwei und die Temperatur des Synthesegases und des Katalysatorbettes liegt innerhalb des Bereichs von 240 bis 380 °C,

Günstige Reaktionsbedingungen liegen auch dann vor, wenn das Speisegas nicht mehr als 20 Mol-% Kohlenmonoxid enthält, das Verhältnis der molaren Menge des rezirkulierten Produktgases zu der molaren Menge des Speisegases im Bereich von 3 bis 5 liegt und die Temperatur des Synthesegases und des Katalysatorbettes innerhalb des Bereichs von 240 bis 550 °C bleibt.

Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn die molare Menge des Dampfes im Bereich des 1- bis 5fachen der molaren Menge des in

In einer weiteren günstigen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Katalysatorbett einen zweiten Katalysator, der zur Katalysierung der Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasser, um Kohlendioxid und Wasserstoff zu erzeugen, wirksam ist. Der Katalysator umfaßt ein Metall, gewählt aus der Gruppe Nickel und Molybdän. Der zweite Katalysator umfaßt ein Metall, gewählt aus der Gruppe Eisen, Zink, Chrom und Kupfer.

Erfindungsgemäß wird ein Kühlmittel verwendet, das einen Siedepunkt im Bereich von 80 bis 300°C unter atmosphärischem Druck besitzt und bei Raumtemperatur flüssig ist. Das flüssige Kühlmittel wird gewählt aus der Gruppe Wasser, eine Mischung aus Diphenyl und Diphenyloxid, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Erdöl-Kohlenwasserstofffraktionen und Mischungen hiervon.

Erfindungsgemäß wird in der Weise verfahren, daß die Temperatur des Synthesegases und die Temperatur des Katalysatorbettes innerhalb des Bereiches von 240°C bis 600°C bleiben, der Druck des Synthesegases im Bereich von 0 bis 100 kg/cm<sup>2</sup>G liegt und das Speisegas mehr als 5 bis nicht mehr als 70 Mol-% Kohlenmonoxid enthält.

Der Methanierungskatalysator und der zweite Katalysator werden in dem Katalysatorbett zusammengemischt. Es kann aber auch in der Weise verfahren werden, daß das Katalysatorbett in erste und zweite, benachbarte Katalysatorbetten unterteilt wird, wobei eines der ersten und zweiten Betten den Methanierungskatalysator und das andere der ersten und zweiten Betten den zweiten Katalysator enthält.

Nach einer weiteren Ausbildung kann auch so verfahren werden, daß das Katalysatorbett ringförmig ist und man das Synthesegas alternierend radial nach innen und nach außen, bezüglich einer zentralen, vertikalen Achse des Katalysatorbettes durch eine Reihe von Reaktionskammern des Katalysatorbettes strömen läßt, wobei die Reaktionskammern durch Unterteilen des Katalysatorbettes mit radialen Trennwänden gebildet werden.

Gegenüber bekannten Verfahren weist das erfindungsgemäße Verfahren wesentliche Vorteile auf. Insbesondere kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgas, das durch ein einfaches Verfahren Methan enthält, hergestellt werden und die durch die Reaktionen, welche das Methan erzeugen, entwickelte Wärme durch Wärmeaustausch an ein flüssiges Kühlmittel rückgewonnen werden, um hierbei eine große Menge an Hochdruckdampf des Kühlmittels zu erzeugen.

Weiterhin kann erfindungsgemäß die zur Rezirkulierung eines Teils des vom Auslaß des Katalysatorbettes abgezogenen Gases zum Einlaß des Katalysatorbettes erforderliche Energie reduziert werden.

Erfindungsgemäß läßt man das Synthesegas im wesentlichen lotrecht zu den Längsachsen einer Vielzahl von parallelen, räumlich getrennten, senkrecht in dem Katalysatorbett angebrachten Kühlrohren strömen. Ein flüssiges Kühlmittel wird bei dessen Siedetemperatur und unter Druck kontinuierlich innerhalb der Rohre nach oben geleitet, so daß der Gesamt-Wärmeübertragungskoeffizient des vom Katalysatorbett zum flüssigen Kühlmittel gehenden Wärmestroms hierbei erhöht wird. Weiterhin wird hierbei das Verdampfen des flüssigen Kühlmittels in den Kühlrohren erleichtert, so daß die Kühlwirkung auf das Katalysatorbett und das die Umsetzung eingehenden Synthesegases in großem Ausmaß gesteigert wird. Jedoch können selbst unter solchen Merkmalen das Katalysatorbett und das Synthesegas nicht bei einer zufriedenstellend niedrigen Temperatur gehalten werden. Demzufolge wird erfindungsgemäß ein Teil des Produktgases, das eine erhöhte Methankonzentration und eine verringerte Kohlenmonoxidkonzentration als Ergebnis der Methanierungsreaktionen aufweist, zum Einlaß des Katalysatorbettes ohne gekühlt zu werden rezirkuliert. Die maximale Menge des rückgeführten Gases, das zum Katalysatorbett rezirkuliert wird, beträgt 5 Mol pro Zeiteinheit pro 1 Mol pro Zeiteinheit des frischen Speisegases, das dem Katalysatorbett eingespeist wird. Hierdurch wird die Konzentration an Kohlenstoffoxiden in dem zum Einlaß des Katalysatorbettes gespeisten Synthesegas verringert, so daß die Entwicklung von Reaktionswärme kontrolliert wird, sowie die Methanierungsreaktion durchgeführt wird.

Durch die kombinierten Wirkungen der Strömungsrichtungen des flüssigen Kühlmittels in den Kühlrohren und des Synthesegases im Katalysatorbett, zusammen mit der Rezirkulierung eines Teils des Produktgases, wie oben beschrieben, wird das das Katalysatorbett durchströmende Gas wirksam gekühlt, wodurch die Temperatur sowohl des Gases als auch des Katalysators innerhalb des Bereiches von 240 bis 600°C, vorzugsweise 240 bis 380°C, gehalten werden kann. Dies ermöglicht, daß der größere Teil der Reaktionswärme als Hochdruckdampf des flüssigen Kühlmittels rückgewonnen werden kann, wobei ein solches Ergebnis bei herkömmlichen Verfahren nicht erreicht wird.

Die Erfindung wird an einigen Beispielen näher erläutert. In der beiliegenden Zeichnung zeigen

Fig. 1: eine schematische Darstellung einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Verfahrens, umfassend eine schematische, vertikale Querschnittsansicht eines beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Reaktors,

Fig. 2A und 2B:

schematische, horizontale Querschnittsansichten entlang der Linien A-A' und B-B' des in Fig. 1 gezeigten Reaktors,

Fig. 3A bis 3D:

schematische, horizontale Querschnittsansichten entlang der Linien A-A', B-B', C-C' und D-D' gemäß den Figuren 4 bis 7 von für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Reaktoren sowie weiterhin verschiedene Möglichkeiten zum Unterteilen des Katalysatorbettes in eine Vielzahl von Reaktionskammern und

Fig. 4 bis 7

schematische, vertikale Querschnittsansichten weiterer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbarer Reaktoren.

Fig. 1 ist eine schematische Abbildung eines Beispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Insbesondere veranschaulicht Fig. 1 ein Verfahrensbeispiel, bei dem ein Reaktor 1 verwendet wird. Horizontale Querschnitte des Reaktors 1 entlang den Schnittlinien A-A' und B-B' sind in den Fig. 2A und 2B gezeigt. In Fig. 2B ist nur ein Teil der Gesamtanzahl von Kühlrohren 2 dargestellt.

Der Reaktor 1 umfaßt eine Vielzahl von vertikal angeordneten Kühlrohren 2, die in einer Vielzahl von räumlich getrennten, linearen Reihen (Fig. 2B) in dem Katalysatorbett, umfassend den mit Katalysator gefüllten Raum zwischen den gasdurchlässigen Katalysatorrückhalteeinrichtungen 9 und 10, vorgesehen sind. Durch die Rohre 2 läßt man unter einem erwünschten Druck ein flüssiges Kühlmittel bei dessen Siedetemperatur nach oben strömen. Das Kühlmittel wird von einem Einlaß 7 in den Reaktor eingespeist und durch einen Auslaß 8 vom Reaktor abgezogen. Das vom Kühlmittelauslaß 7 zugeführte, flüssige Kühlmittel wird durch ein primäres Verteilerstück 4 zu einer Vielzahl von sekundären Verteilerstücken 3, die oberhalb des primären Verteilerstücks 4 angeordnet sind, verteilt. Die sekundären Verteilerstücke 3 umfassen eine Vielzahl von im wesentlichen horizontalen, parallelen, röhrenförmigen Körpern. Deren Anordnung ist im wesentlichen die gleiche, wie die Anordnung der in Fig. 2A gezeigten Sammel- bzw. Auffangstücke 5. Das in die sekundären Verteilerstücke 3 eingeströmte flüssige Kühlmittel wird durch jedes Stück 3 zu einer Vielzahl von Kühlrohren 2 verteilt. Die unteren Enden der Rohre 2 in jeder Reihe stehen mit

einem damit verbundenen sekundären Verteilerstück 3 in Verbindung. Das flüssige Kühlmittel strömt dann nach oben durch den inneren Hohlraum der Rohre 2 und absorbiert die in dem die Rohre 2 umgebenden Katalysatorbett entwickelte Reaktionswärme. Die Absorption dieser Reaktionswärme verursacht, daß das Kühlmittel siedet und nach oben durch die Kühlrohre 2 als Dampf-Flüssigkeits-Mischung, umfassend das flüssige Kühlmittel sowohl in Dampf- als auch Flüssigform, strömt. Die Dampf-Flüssig-Mischung strömt in den Kühlrohren 2 nach oben und wird an deren Kopfenden durch eine Vielzahl von sekundären Auffangstücken 5, wobei jedes Stück 5 mit einer Anzahl der Rohre 2 in Verbindung steht, gesammelt. Somit steht jede Reihe von Rohren 2 innerhalb des Katalysatorbettes in Verbindung mit einem einzigen Verteilerstück 3 und Auffangstück 5. Das Kühlmittel strömt dann zu einem primären Auffangstück 6 und verläßt den Reaktor über den Kühlmittelauslaß 8.

Außerhalb des Reaktors 1 wird die Mischung aus dem flüssigen Kühlmittel und Kühlmitteldampf durch einen Separator (nicht gezeigt) getrennt. Die flüssige Phase des Kühlmittels wird mittels geeigneter Transportmittel ohne Kühlen zum Kühlmittelinlaß 7 rezirkuliert, während der Kühlmitteldampf für einen erwünschten Zweck, beispielsweise zur Stromerzeugung durch eine Turbine, eingesetzt wird. Systeme für das Zuführen und Recycling des Kühlmittels in der oben beschriebenen Weise sind bekannt.

Ein frisches Speisegas, enthaltend Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und wahlweise Methan, wird von einer Leitung 11 zugeführt und mit Recyclinggas, das durch eine Leitung 17 rezirkuliert wird, vermischt. Das Recyclinggas enthält Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und eine geringe Menge (vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%) Kohlenmonoxid. Das von der Leitung 11 zugeführte Speisegas kann weiterhin mit unter Druck befindlichem Dampf vermischt werden. Die resultierende Mischung wird mit einem Zusatzverdichter 12 unter Druck gesetzt. Das unter Druck befindliche Synthesegas wird dann in eine Leitung 13 eingespeist und tritt durch den Gaseinlaß 19 in einen Einlaß-Strömungsdurchgang 14 des Reaktors 1. Vom Strömungsdurchgang 14 strömt das Gas gleichmäßig durch eine erste gasdurchlässige Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9 und dann im wesentlichen horizontal durch ein um die Kühlrohre 2 eingefülltes Katalysatorbett, wobei das Katalysatorbett innerhalb des Raumes zwischen der ersten Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9 und der zweiten, gasdurchlässigen Katalysator-Rückhalteeinrichtung 10 vorgesehen ist. Sowie das Gas das Katalysatorbett durchströmt, wird die Methanierungsreaktion bewirkt. Das Gas tritt dann durch die Katalysator-Rückhalteeinrichtung 10 aus dem Katalysatorbett aus, tritt dann in einen Auslaß-Strömungsdurchgang 15 und verläßt dann durch den Gasauslaß 20 als Produktgas den Reaktor. Vom Auslaß 20 strömt das Produktgas durch eine Leitung 16. Ein Teil des Produktgases wird zu den Zusatzverdichter 12 durch eine Verzweigungsleitung 17 rezirkuliert, während der Rest des Produktgases als Endproduktgas über eine Auslaßleitung 18 aus dem System abgezogen wird.

Sowie das Synthesegas das Katalysatorbett durchströmt, treten die Methanierungsreaktionen ein und die dabei entwickelte Wärme wird, wie oben beschrieben, vom flüssigen Kühlmittel absorbiert und bewirkt die Entwicklung von Kühlmitteldampf. Ein Katalysator-Beschickungseinlaß 28 und ein Katalysator-Entnahmeauslaß 29 sind am Kopf bzw. Boden des Reaktors 1 zum Beladen und Entnehmen des Katalysators vorgesehen.

Die Fig. 3A bis 3D und 4 bis 7 sind schematische Abbildungen von Beispielen von Reaktoren mit Mehrfachreaktionskammern, wie sie zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden können. Solche Reaktoren sind in der US-Patentanmeldung 530 298, angemeldet am 31. Oktober 1983, auf deren Inhalt hiermit Bezug genommen wird, beschrieben. In jeder der in (1) Fig. 4 und 3A, (2) Fig. 5 und 3B, (3) Fig. 6 und 3C bzw. (4) Fig. 7 und 3D gezeigten Ausführungsformen, ist eine Beschreibung der Teile, welche die gleiche Funktion ausüben, wie die in der ersten Ausführungsform der Erfindung gemäß Fig. 1 beschriebene, ausgelassen, um die Beschreibung zu vereinfachen. Solche entsprechenden Teile sind durch die gleichen Bezugsziffern wie in Fig. 1, 2A und 2B mit den Zusätzen A, B, C bzw. D gekennzeichnet.

Der in den Zeichnungen 3A und 4 gezeigte Reaktor 1A ist ein Radialströmungsreaktor, bei dem das Synthesegas radial nach außen durch ein ringförmiges Katalysatorbett, das innerhalb eines durch koaxiale, innere und äußere, zylindrische, gasdurchlässige Katalysator-Rückhalteeinrichtungen 9A und 10A festgelegten Zwischenzylinderraumes angeordnet ist, strömt. Die Kühlrohre 2A in diesem Reaktor sind in konzentrischen Kreisen koaxial mit der gemeinsamen Achse der Katalysator-Rückhalteeinrichtungen 9A und 10A angeordnet. Das primäre Verteilerstück 4A, die sekundären Verteilerstücke 3A, die sekundären Auffangstücke 5A und das primäre Auffangstück 6A sind ähnlich denjenigen, wie bei der ersten Ausführungsform der Erfindung gemäß Fig. 1 eingesetzten, ausgenommen, daß diese Stücke 3A, 4A, 5A und 6A entweder ring- oder bogenförmig sind.

Wie in Fig. 3A und 4 gezeigt, tritt das Synthesegas durch einen Gaseinlaß 19A, der nahe dem Zentrum des Reaktors 1A an dessen Kopf angeordnet ist, in den Reaktor 1A ein, gelangt in einen inneren Strömungsdurchgang 14A, der durch den Innenraum der Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9A festgelegt wird, und strömt dann radial nach außen durch die gasdurchlässige, innere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9A. Danach strömt das Synthesegas radial in alle Richtungen und im wesentlichen horizontal von der Innenseite zur Außenseite des Katalysatorbettes, das um die Kühlrohre 2A herum in dem Zwischenzylinderraum zwischen den Katalysator-Rückhalteeinrichtungen 9A und 10A, eingefüllt ist. Dann verläßt das Gas das Katalysatorbett über die äußere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 10A und tritt in einen ringförmigen, äußeren Strömungsdurchgang 15A ein. Schließlich verläßt das Gas den Strömungsdurchgang 15A über einen an der Seite des Reaktors gebildeten Auslaß 20A.

Bei der vorgenannten Ausführungsform sind die Kühlrohre 2A auf einer Vielzahl von koaxialen Kreisen, wie in Fig. 3A gezeigt, angeordnet und die Stücke 3A, 4A, 5A und 6A sind entsprechenderweise ringförmig oder gekrümmt. Da das Synthesegas im wesentlichen rechtwinklig zu den Längsrichtungen der Kühlrohre 2A strömt, in gleicher Weise wie bei der in Fig. 1 gezeigten, ersten Ausführungsform, kann der Gesamt-Wärmeübertragungskoeffizient der Wärmeströmung vom Katalysatorbett zum Kühlmittel über die Dicke der Kühlrohre 2A auf einem hohen Wert gehalten werden. Obwohl es möglich ist, bei der in den Fig. 3A und 4 gezeigten Ausführungsform das Synthesegas in entgegengesetzter Richtung strömen zu lassen, d. h. radial nach innen durch das kreisförmige Katalysatorbett, ist es gewöhnlicherweise vorteilhaft, das Synthesegas radial nach außen durch das Katalysatorbett strömen zu lassen, um die Methanierungsreaktion zu erleichtern.

Die Fig. 3B und 5 veranschaulichen eine dritte Ausführungsform eines zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Reaktors, bei dem das in Fig. 3A gezeigte, ringförmige Katalysatorbett in vertikaler Richtung durch drei sich radial erstreckende Trennwände 25B, 26B und 27B unterteilt ist, um hierbei drei Reaktionskammern 21B, 22B und 23B, wobei jedes ein getrenntes Katalysatorbett enthält, zu definieren. Bei dieser Ausführungsform tritt das Synthesegas über einen Gaseinlaß 19B in den Reaktor 1B ein und betritt einen sich in Längsrichtung erstreckenden Gasströmungsdurchgang 14B zwischen den Trennwänden 25B, 26B und der inneren Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9B. Der Einlaß 19B ist am Kopf oder Boden des Reaktors 1B vorgesehen. Bei der in Fig. 5 gezeigten Ausführungsform ist der Gaseinlaß 19B am Kopf des Reaktors 1B nahe

Die Strömungsbahn des Synthesegases in dem Reaktor 1B wird durch die Pfeile in Fig. 3B und in ähnlicher Weise in den weiteren Ausführungsformen der nachstehend diskutierten Fig. 3C und 3D angezeigt. Das Synthesegas strömt vom Strömungsdurchgang 14B radial nach außen und dann nacheinander durch die innere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9B, das erste Katalysatorbett in der Reaktionskammer 21B und die äußere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 10B. Danach tritt das Synthesegas in einen äußeren Gasströmungsdurchgang 30B ein, in dem das Gas, wie in Fig. 3B angezeigt, im Uhrzeigersinn und dann radial nach innen durch die äußere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 10B, das zweite Katalysatorbett in der Reaktionskammer 22B und die innere Katalysator-Rückhalteeinrichtung 9B strömt, um hierbei in einen zweiten inneren Strömungsdurchgang 32B einzutreten. Das Synthesegas bewegt sich im Uhrzeigersinn innerhalb des Strömungsdurchganges 32B und strömt dann radial nach außen durch die Rückhalteeinrichtung 9B, das dritte Katalysatorbett in der Reaktionskammer 23B und die äußere Rückhalteeinrichtung 10B, um hierbei in einen äußeren Gasströmungsdurchgang 15B einzutreten. Das so gebildete Produktgas verläßt dann den Reaktor 1B über den Produktgasauslaß 20B.

Die vertikale Unterteilung des Katalysatorbettes in drei Katalysatorbetten, wie oben beschrieben, erhöht die Geschwindigkeit des in jedem Katalysatorbett strömenden Gases und steigert ebenso den Gesamt-Wärmeübertragungskoeffizient bezüglich dem in der Ausführungsform gemäß Fig. 3A erreichten Wärmeübertragungskoeffizienten. Wird das Katalysatorbett, wie in Fig. 3B unterteilt, so können die Verteiler- und Auffangstücke durch Reaktionskammern 21B; 22B; 23B gruppiert und unabhängig für jede Reaktionskammer 21B; 22B; 23B betrieben werden. Werden für jede Reaktionskammer 21B; 22B; 23B unabhängige Verteiler und Auffangstücke 3; 4; 5; 6 installiert, so kann der Druck des flüssigen Kühlmittels getrennt für jede Reaktionskammer 21B; 22B; 23B reguliert werden. Durch diese Maßnahmen ist es bezüglich der Reaktionskammer, in der die Umsetzung am heftigsten eintritt und eine große Wärmemenge erzeugt, möglich, die Temperatur des Kühlmittels, bei der das Kühlmittel siedet, durch Reduzieren des Druckes des Kühlmittels auf einem niedrigen Wert zu halten, um hierbei die Kühlkapazität der Kühlrohre 2B zu erhöhen.

Die Fig. 3C und 6 zeigen eine weitere Ausführungsform, bei der das ringförmige Katalysatorbett in Zonen ungleicher Größe unterteilt ist. Bei der vorher beschriebenen, in Fig. 3B gezeigten Ausführungsform wurde das Katalysatorbett durch die Trennwände 25B; 26B und 27B in drei Reaktionskammern 21B; 22B und 23B gleicher Größe unterteilt. Bei der jetzigen Ausführungsform gemäß Fig. 3C wird das Katalysatorbett in ähnlicher Weise in drei Reaktionskammern 21C; 22C; 23C verschiedener Größe unterteilt. Die Beschreibung der Kühlrohre 2C wurde bei den nachstehend diskutierten Fig. 3C und 3D ausgelassen, da deren Anordnung im wesentlichen die gleiche ist, wie in den Fig. 3A und 3B gezeigt. Wie in Fig. 3C und 6 gezeigt, strömt das Synthesegas nacheinander durch den Einlaß 19C, den inneren Gasströmungsdurchgang 14C, die erste Reaktionskammer 21C, den ersten äußeren Strömungsdurchgang 30C, die zweite Reaktionskammer 22C, den zweiten inneren Strömungsdurchgang 32C, die dritte Reaktionskammer 23C, den zweiten äußeren Gasströmungsdurchgang 15C und den Produktgasauslaß 20C. Wie durch die Pfeile in Fig. 3C angedeutet, ist das Gasströmungsmuster bei dieser Ausführungsform im wesentlichen das gleiche Strömungsmuster wie hinsichtlich der Fig. 3B beschrieben.

Die Fig. 3D und 7 zeigen eine andere Ausführungsform eines für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Reaktors, bei der das ringförmige Katalysatorbett im wesentlichen in gleicher Weise wie in Fig. 3B unterteilt ist, mit der Ausnahme, daß vier Trennwände 25D; 26D; 27D; 33D verwendet werden, um vier Reaktionskammern 21D; 22D; 23D; 24D gleicher Größe festzulegen. Bei dieser Ausführungsform strömt das Synthesegas nacheinander durch den Einlaß 19D, den inneren Strömungsdurchgang 14D, die erste Reaktionskammer 21D, den ersten äußeren Gasströmungsdurchgang 30D, die zweite Reaktionskammer 22D, den zweiten inneren Gasströmungsdurchgang 32D, die dritte Reaktionskammer 23D, den zweiten äußeren Gasströmungsdurchgang 31D, die vierte Reaktionskammer 24D, den dritten inneren Gasströmungsdurchgang 15D und den Gasauslaß 20D. Bei dieser Ausführungsform können der Gaseinlaß 19D und der Auslaß 20D Seite an Seite nahe dem Zentrum des Reaktors 1D an dessen Kopf oder Boden, insbesondere an dessen Kopf, wie in Fig. 7 gezeigt, angebracht werden. Bei einer anderen Ausführungsform können der Gaseinlaß und -auslaß 19; 20 voneinander getrennt in senkrechter Richtung angeordnet sein.

Wie die obigen Ausführungsformen zeigen, kann das erfindungsgemäße Verfahren durch Anwendung eines Radialströmungsreaktors ausgeführt werden, wobei das Katalysatorbett unterteilt wird, um eine Vielzahl von Reaktionskammern 21; 22; 23; 24, die gleiche oder ungleiche Katalysatormengen enthalten, zu bilden. Weiterhin kann für jede Reaktionskammer 21; 22; 23; 24 ein getrenntes Kreislaufsystem für das flüssige Kühlmittel verwendet werden, so daß der gleiche oder verschiedene Drucke in den verschiedenen Reaktionskammern 21; 22; 23; 24 angewandt werden können.

Bei Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es wichtig, eine geeignete Katalysatorbett-Temperatur und ein geeignetes Verhältnis der molaren Menge pro Zeiteinheit des Recyclinggases bezüglich der molaren Menge pro Zeiteinheit des frischen Speisegases, wobei dieses Verhältnis nachstehend als Rezirkulationsverhältnis bezeichnet wird, zu wählen. Die Wahl der bestimmten Temperaturen und Rezirkulationsverhältnisse hängt hauptsächlich vom Gehalt an Kohlenmonoxid im frischen Speisegas ab. Enthält das Speisegas beispielsweise 20 Mol-% oder weniger Kohlenmonoxid, sollte das Rezirkulationsverhältnis vorzugsweise 2 oder weniger sein, da die durch die Methanierungsreaktion verursachte Wärmeentwicklung relativ schwach ist. In einem solchen Fall kann eine relativ niedere Temperatur von 240 bis 380°C als Katalysatorbett-Temperatur angewandt werden, wenn es erwünscht ist, daß der Kohlenmonoxidgehalt des Produktgases 0,1 Mol-% oder weniger beträgt. Eine relativ hohe Temperatur im Bereich von 450 bis 550°C für das Katalysatorbett kann angewandt werden, wenn ein Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas von 2 Mol-% oder mehr erwünscht ist. Weiterhin kann, wenn der erwünschte Kohlenmonoxidgehalt für das Produktgas im Bereich von 0,1 bis 2,0 Mol-% liegt, ein Zwischentemperaturbereich, vorzugsweise 380 bis 450°C angewandt werden.

Enthält das Speisegas mehr als 20 Mol-% Kohlenmonoxid, liegt das bevorzugte Rezirkulationsverhältnis im Bereich von 3 bis 5, und der Kohlenmonoxidgehalt des Produktgases kann durch Wahl der Temperatur des Katalysatorbettes, wie oben beschrieben, eingestellt werden. Weiterhin kann die Temperatur des frischen Speisegases so eingestellt werden, daß die Temperatur am Einlaß des Katalysatorbettes im Bereich von 240 bis 260°C liegt, in Übereinstimmung mit dem gewählten Rezirkulationsverhältnis, wie oben beschrieben, der Temperatur des Strahlsaugers (ejector), wie nachstehend beschrieben und ähnlicher Betrachtungen.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte die Umsetzung in Gegenwart von Dampf ausgeführt werden, wenn das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Gas am Einlaß des Reaktors 3 oder weniger beträgt. In anderen Worten, wie durch die oben angegebene Gleichung (1) angezeigt, beträgt die erforderliche stöchiometrische, molare Menge an Wasserstoff mindestens das Dreifache der molaren Menge an vorliegendem Kohlenmonoxid, um einen großen Teil

des Kohlenmonoxids durch die Methanierungsreaktion in Methan umzuwandeln. Die Menge an Wasserstoff ist demgemäß ungenügend, wenn das molare Verhältnis von  $H_2/CO$  im Einlaßgas, das den Reaktor betritt, weniger als 3 beträgt. In einem solchen Fall kann die Methanierungsreaktion wirksam ausgeführt durch Erzeugen von Wasserstoff aus Kohlenmonoxid und Wasser gemäß der oben gezeigten Reaktion (3) durch Zugabe von Dampf zu dem Speisegas und/oder dem rezirkulierten Gas. Hierbei liegt die bevorzugte Dampfmenge im Bereich von 1 bis 5 Mol Dampf pro Mol Kohlenmonoxid im Synthesegas (Mischung aus Speisegas und rezirkuliertem Produktgas) am Einlaß des Reaktors. Das Vorliegen von Dampf im Gas am Reaktoreinlaß trägt in vorteilhafter Weise dazu bei, die Temperatur des Katalysatorbettes bei einem niederen Wert zu halten, da der Dampf das Synthesegas bis zu einem gewissen Ausmaß verdünnt. Jedoch ist es sogar bei Einführung eines Synthesegases mit einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 3 oder mehr am Einlaß des Katalysatorbettes oft erwünscht, die Methanierungsreaktion in Gegenwart einer relativ geringen Menge an Dampf, der wirksam ist, die Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Katalysator aufgrund der Zersetzung von Kohlenmonoxid zu verhindern, durchzuführen.

Erfindungsgemäß wird das Produktgas rückgeführt und mit dem Speisegas vermischt, wobei das molare Rezirkulationsverhältnis von rückgeführtem Produktgas zu dem Speisegas 0,2 oder größer sein kann.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren unter solchen Bedingungen durchgeführt, so kann folgendes erläutert werden. Beträgt das molare Verhältnis von Wasserstoffgas zu Kohlenmonoxid im Einlaß eines Reaktors 3 oder mehr, enthält das rückgeführte Produktgas Dampf, der gemäß den Umsetzungen, wie in den oben erwähnten, chemischen Gleichungen (1) und (2) gezeigt, erzeugt worden ist. Der auf diesem Weg rückgeführte Dampf ist in einer ausreichenden Menge enthalten, um eine Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Katalysator zu verhindern. In diesem Fall kann die Kohlenstoffabscheidung durch die Gegenwart von mindestens  $1/5$  Mol, pro Mol Kohlenmonoxid, an Dampf in dem Synthesegas verhindert werden. Demzufolge würde kein zusätzlicher Dampf benötigt werden.

Beträgt das Verhältnis von Wasserstoffgas zu Kohlenmonoxid am Einlaß weniger als 3, ist es erforderlich, weiteren Dampf zuzufügen und schließlich die Umsetzung gemäß der chemischen Gleichung (3) zur rechten Seite hin fortzuführen, wodurch eine Kohlenstoffabscheidung verhindert werden kann.

Als Katalysator für die beim erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Methanierungsreaktion können bekannte Katalysatoren, die bezüglich der Methanierung gemäß den Reaktionen (1) und (2) wirksam sind, verwendet werden. Die meisten solcher Katalysatoren sind ebenso in der Lage, die Reaktion gemäß der obigen Gleichung (3) zu fördern. Wird ein solcher Katalysator verwendet, so müssen keine speziellen Maßnahmen zur Förderung der Reaktion (3) verwendet werden. Ist der Methanierungskatalysator zur Förderung der Reaktion gemäß Gleichung (3) nicht fähig, kann die Reaktion gemäß Gleichung (3) durch Vermischen des Methanierungskatalysators mit einem Katalysator für die Reaktion (3), vorzugsweise in einer gewählten Reaktionskammer eines Mehrkammerreaktors, gefördert werden um dadurch zusätzlichen Wasserstoff für die Reaktionen (1) und (2) zuzufügen.

Wenn die Anwendung eines gemischten Katalysators, wie oben beschrieben, nicht durchführbar ist, können eine oder zwei zusätzliche, gasdurchlässige Katalysator-Rückhalteeinrichtungen eingebaut werden, beispielsweise in dem Raum zwischen den Katalysator-Rückhalteeinrichtungen 9; 10 gemäß Fig. 1, und der Katalysator zur Förderung der Reaktion gemäß Gleichung (3) kann, getrennt vom anderen Katalysator, zwischen den Katalysator-Rückhalteeinrichtungen 9 und 10 eingefüllt werden. Das durch die zusätzlichen Katalysator-Rückhalteeinrichtungen definierte Katalysatorbett bewirkt vorzugsweise die Umsetzung gemäß Gleichung (3) vor den Umsetzungen (1) und (2). Werden zwei zusätzliche Katalysator-Rückhalteeinrichtungen angewandt, kann der Katalysator für die Umsetzung gemäß Gleichung (3) in den zwischen den zwei zusätzlichen Katalysator-Rückhalteeinrichtungen gebildeten, ringförmigen Innenzylinderraum, eingefüllt werden, so daß zuerst die Methanierungsreaktion teilweise bewirkt wird, dann die Zufuhr von Wasserstoff aufgrund der Umsetzung gemäß Gleichung (3), sowie das Synthesegas durch das Zwischenkatalysatorbett strömt, erhöht wird und dann die Methanierungsreaktion vervollständigt wird. Ein ähnliches Resultat kann bei Anwendung eines Reaktors mit einer Vielzahl von Reaktionskammern, wie die in den Fig. 3 B; 3 C und 3 D gezeigten, erhalten werden. Der Katalysator für die Umsetzung gemäß Gleichung (3) wird vollständig in die erste Reaktionskammer oder ein Teil hiervon nahe dem Einlaß des Synthesegases oder in eine der folgenden Reaktionskammern eingefüllt, so daß die Methanierungsreaktion bewirkt wird, während die Umsetzung gemäß Gleichung (3) zur Erzeugung von zusätzlichem Wasserstoff verwendet wird.

Zur Förderung der Methanierungsreaktion geeignete Katalysatoren umfassen metallisches Nickel, Molybdän und andere Metalle mit ähnlichen katalytischen Eigenschaften. Solche Katalysatoren werden vorzugsweise zusammen mit einem Promotor, gewählt aus Iridium, Zirkonium, Ruthenium und ähnlichen Elementen, eingesetzt. Katalysatoren für die Umsetzung gemäß Gleichung (3) umfassen Eisen, Zink, Chrom und Kupfer. Die vorgenannten Katalysatoren werden im allgemeinen in Granulat- oder Pelletform eingesetzt oder das Katalysatormetall kann auf den Teilchen eines inerten Trägers abgeschieden werden. Erfindungsgemäß kann das bezüglich Fig. 1 beschriebene Verfahren in einem zweiten Reaktor dupliziert werden, und die Umsetzung kann in Reihe zur Bildung eines zweistufigen Reaktionssystems, wie üblicherweise bei den herkömmlichen Verfahren verwendet, durchgeführt werden. In der Praxis ist jedoch ein solches zweistufiges Reaktionssystem zur Durchführung der erfindungsgemäßen Methanierungsreaktion nicht notwendig, damit einer einstufigen Umsetzung unter Verwendung eines einzigen Reaktors ein Produktgas mit einem sehr geringen Gehalt an Kohlenmonoxid erhalten werden kann. Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Durchführung einer Methanierungsreaktion sehr einfach und die Kosten einer Verfahrensanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind geringer, verglichen mit den Kosten bei herkömmlichen Verfahren. Diese durch die hohe Wirksamkeit bzw. Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Einfachheit ist der erste Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung.

Der zweite erfindungsgemäß erzielbare Vorteil ist der, daß ein großer Teil der Reaktionswärme in Form von Hochdruckdampf des flüssigen Kühlmittels rückgewonnen werden kann, wobei diese Wärme daher verfügbar ist, weil keine Notwendigkeit zur Kühlung des rezirkulierten Gases besteht. Bei den herkömmlichen Verfahren kann nur eine relativ geringe Wärmemenge durch Wärmeaustausch rückgewonnen werden, da es notwendig ist, das rezirkulierte Gas zu kühlen, so daß bei den herkömmlichen Verfahren eine solch große Wärmemenge, wie erfindungsgemäß, nicht gewonnen werden kann.

Ein dritter Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der Gesamt-Wärmeübertragungskoeffizient der Kühlrohre durch Verwendung eines Katalysatorbettes, wobei das Synthesegas im wesentlichen senkrecht zu der Längsrichtung der sich senkrecht im Katalysatorbett des Reaktors erstreckenden Kühlrohre strömt, wie oben beschrieben, erhöht werden kann. Dies ermöglicht es, die Anzahl der Kühlrohre zu verringern, wodurch die strukturelle Anordnung der Rohre vereinfacht und die Dicke des Katalysatorbettes in Richtung des Gasstromes ebenso in einfacher Weise verringert werden kann. Folglich

ist der Druckabfall, wenn das Synthesegas durch das Katalysatorbett geführt wird, geringer, wodurch die zum Betrieb des Zusatzverdichters erforderliche Leistung um eine Zirkulation des Synthesegases zu bewirken, aufrechterhalten wird. Ein vierter erfindungsgemäßer Vorteil ist der, daß die Temperatur des Katalysatorbettes bei einem niedrigeren Wert als bei herkömmlichen Verfahren gehalten werden kann, so daß für die Herstellung des Reaktors ein weniger teurer Stahl verwendet werden kann. Erfindungsgemäß ist es möglich, die Temperatur des Katalysatorbettes bei 350 bis 380°C beizubehalten, auch wenn der Kohlenmonoxidgehalt im Speisegas 50 Mol-% übersteigt, da im Katalysatorbett Kühlrohre mit einer sehr starken Kühlwirkung vorliegen. Waren zur Herstellung der bei den herkömmlichen Verfahren eingesetzten Reaktoren teure Materialien, wie etwa nichtrostender Stahl, erforderlich, kann dahingegen ein zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeter Reaktor unter Verwendung eines billigeren Stahles, etwa ein herkömmlicher, kohlenstoffarmer Stahl oder ein niedrig legierter Stahl, der einige Prozent mindestens eines der Elemente Nickel, Chrom, Mangan, Molybdän und andere bekannte Legierungselemente enthält, hergestellt werden. Trotzdem werden die Innenflächen des beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Reaktors, die Rohrleitungen und dergleichen vorzugsweise mit einer Metallschicht, die gegenüber den katalytischen Eigenschaften unschädlich ist, zum Zwecke der Verhinderung von Rost, beschichtet. Als flüssige Kühlmittel für das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise Substanzen mit einem Siedepunkt im Bereich von 80 bis 300°C bei atmosphärischem Druck und welche bei normalen Umgebungstemperaturen flüssig sind, verwendet. Solche Substanzen umfassen Wasser, eine Mischung aus Diphenyl und Diphenyloxid, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Erdöl-Kohlenwasserstofffraktionen und Mischungen hiervon.

Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugte Hochdruckdampf des flüssigen Kühlmittels kann wirksam ausgenützt werden, in dem er entweder direkt oder nach Überhitzung in eine Turbine eingeführt wird, um Leistung abzugeben. Wird ein organisches Kühlmittel mit einem hohen Siedepunkt als flüssiges Kühlmittel verwendet, kann außerhalb des beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reaktors ein Wärmeaustauscher vorgesehen werden, wobei das Kühlmittel mit Wasser einen Wärmeaustausch eingeht unter Erzeugung eines gesättigten Hochdruckdampfes, der direkt oder nach einer Vorerhitzung zur Abgabe von Leistung in eine Turbine eingeführt wird. Alternativ hierzu kann der Kühlmitteldampf zur Vorerhitzung des Speisegases und zusätzlichem, flüssigen Kühlmittel, wie beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, eingesetzt werden. Schließlich kann der Kühlmitteldampf ebenso als Wärmequelle zur Erwärmung von in einem anderen Verfahren verwendeten Materialien eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß enthält das Speisegas mehr als 5, bis zu 70 Mol-% Kohlenmonoxid. Das Speisegas kann ebenso Wasserstoff, Kohlendioxid, Stickstoff, Methan, andere Kohlenwasserstoffe als Methan, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, und dergleichen enthalten.

Als Zusatzverdichter, um die Mischung aus Speisegas und rezirkuliertem Produktgas unter Druck zu setzen, kann ein Kolben- oder Kreiselkompressor oder -gebläse oder ein Zusatzverdichter, der keine sich bewegende Teile aufweist, etwa ein Kolben- oder Kreiselverdichter verwendet, wird die Temperatur des Gases am Auslaß des Katalysatorbettes vorzugsweise bei einem niedrigeren Wert gehalten. Wird ein Strahlsauger (ejector) verwendet werden. Wird ein Strahlsauger verwendet, so kann das Antriebsfluid des Speisegases, der damit zu mischende Dampf oder eine Mischung hiervon sein. Die erfindungsgemäße Methanierungsreaktion kann bei Synthesegasdrucken im Bereich von 0 bis 100 kg/cm<sup>2</sup>G durchgeführt werden.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

#### Beispiel

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Methanierungsreaktion unter Verwendung eines in Fig. 1 gezeigten Reaktionssystems durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Reaktor der in Fig. 4 B der US-Patentanmeldung Nr. 530 298, auf welche weiter oben Bezug genommen wurde, beschriebene war, wobei ein ringförmiges Katalysatorbett durch eine vertikale Trennwand in zwei Reaktionskammern unterteilt wurde. Als flüssiges Kühlmittel wurde Wasser verwendet. Der Reaktor war aus Stahl mit einem Gehalt 0,5 Gew.-% Molybdän hergestellt worden. Die wesentlichen Abmessungen des Reaktors waren wie folgt:

Außendurchmesser der inneren Katalysator-Rückhalteeinrichtung	200 mm
Innendurchmesser der äußeren Katalysator-Rückhalteeinrichtung	1572 mm
Außendurchmesser des Kühlrohres	47,2 mm
Anzahl koaxialer Kreise, auf denen die Kühlrohre angeordnet sind	9
Wirksame Länge des Kühlrohres	4000 mm
Vier m <sup>3</sup> eines handelsüblichen Nickelkatalysators wurden in den Reaktor eingefüllt. Die Teilchen des Katalysators waren zylinderförmig mit einem Durchmesser und einer Länge von jeweils 5 mm. Ein durch das Speisegas angetriebener Strahlsauger (ejector) wurde als Zusatzverdichter 12 bei einem Rezirkulationsverhältnis (Mole rezirkuliertes Gas/Mole Speisegas) von 3 verwendet. Die weiteren Verfahrensbedingungen und erhaltenen Ergebnisse waren wie folgt:	
Temperatur des Speisegases	224 °C
Druck des Speisegases	32,1 kg/cm <sup>2</sup> G
Menge an zugeführtem Speisegas	10 000 Nm <sup>3</sup> /h
Zusammensetzung des Speisegases (Gew.-%):	
Kohlenmonoxid	26,2 %
Kohlendioxid	3,4 %
Wasserstoff	54,4 %
Methan	15,7 %
Wasserdampf	0,0 %
Stickstoff	0,3 %
Gasdruck am Reaktoreinlaß	29,8 kg/cm <sup>2</sup> G
Gastemperatur am Reaktoreinlaß	350 °C
Gasvolumen am Reaktoreinlaß	40 000 Nm <sup>3</sup> /h
Gaszusammensetzung am Reaktoreinlaß (Gew.-%):	
Kohlenmonoxid	6,62 %

Kohlendioxid	12,89 %
Wasserstoff	14,94 %
Methan	48,19 %
Wasserdampf	16,91 %
Stickstoff	0,45 %
Gasdruck am Reaktorauslaß	29,69 kg/cm <sup>2</sup> G
Gasstemperatur am Reaktorauslaß	380 °C
Gasvolumen am Reaktorauslaß	36026 Nm <sup>3</sup> /h
Gaszusammensetzung am Reaktorauslaß (Gew.-%):	
Kohlenmonoxid	0,09 %
Kohlendioxid	16,06 %
Wasserstoff	1,78 %
Methan	59,02 %
Wasserdampf	22,55 %
Stickstoff	0,50 %
Druckdifferenz zwischen Katalysatorbetteinlaß und -auslaß	0,11 kg/cm <sup>2</sup> G
zirkulierendes Gasvolumen	30000 NM <sup>3</sup> /h
zirkulierende Gaszusammensetzung	gleiche Gaszusammensetzung wie am Reaktorauslaß
Produktgasvolumen	6,026Nm <sup>3</sup> /h
Produktgaszusammensetzung	gleiche Gaszusammensetzung wie am Reaktorauslaß
Kühlwassersystem:	
Kühlwasserdruck	106 kg/cm <sup>2</sup> G
Temperatur des Zusatzkühlwassers	120 °C
Druck des rückgewonnenen Dampfes	106 kg/cm <sup>2</sup> G
Volumen des rückgewonnenen Dampfes	9277 kg/h

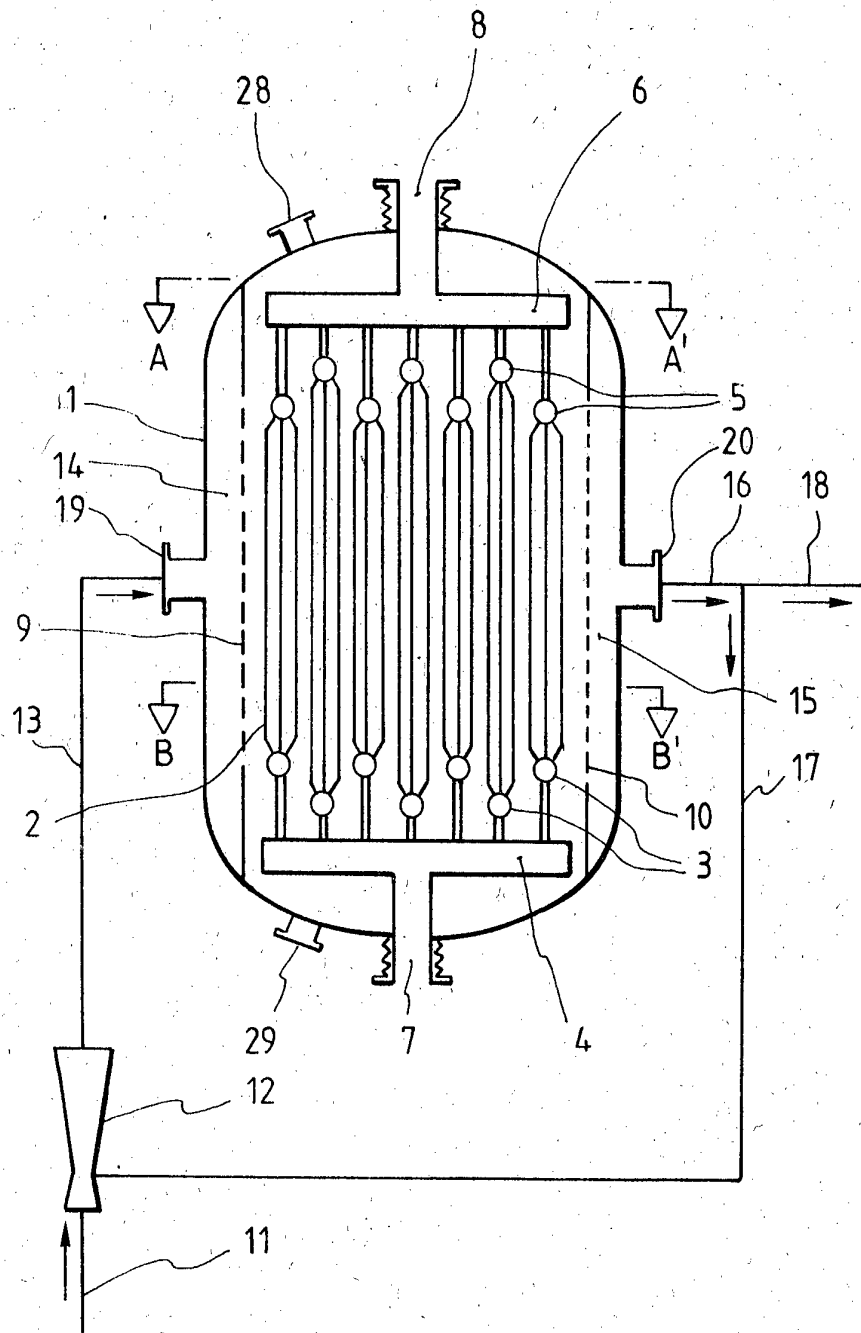


Fig. 1

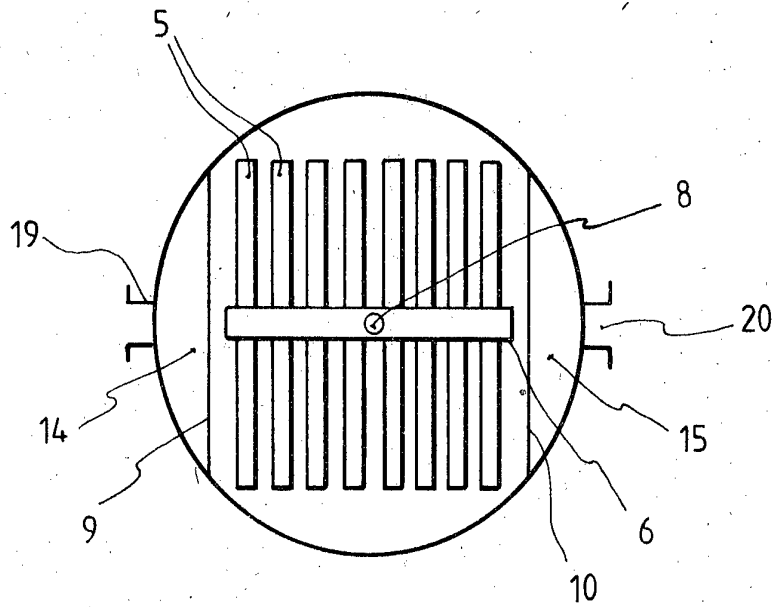


Fig. 2A

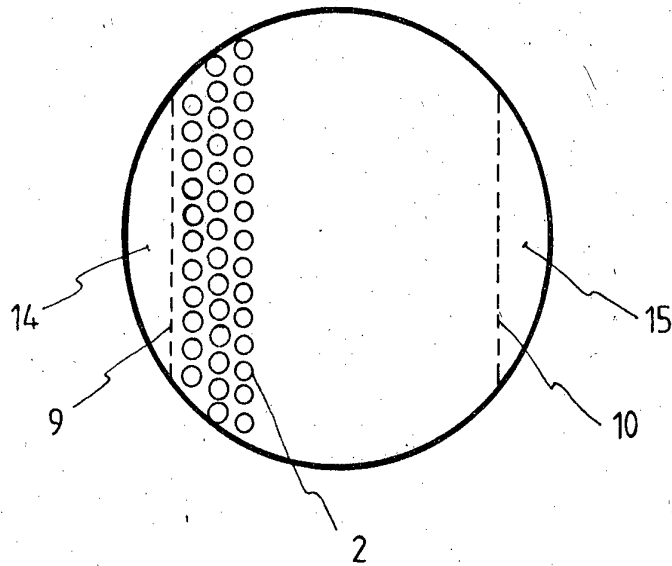


Fig. 2B

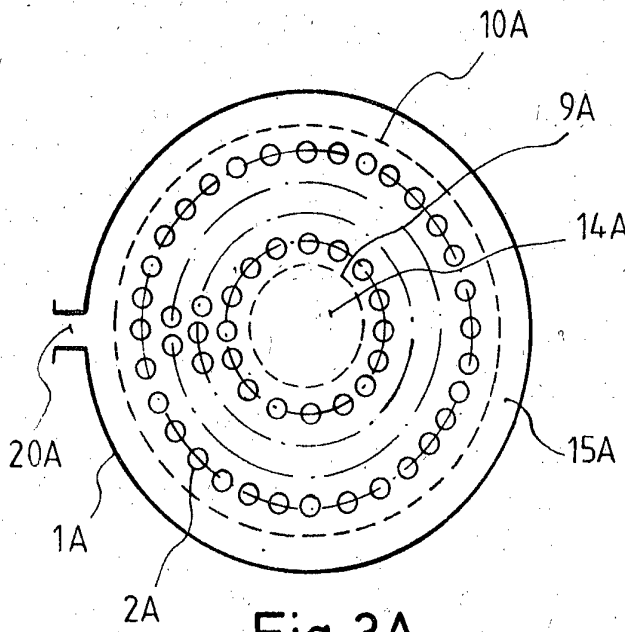


Fig. 3A

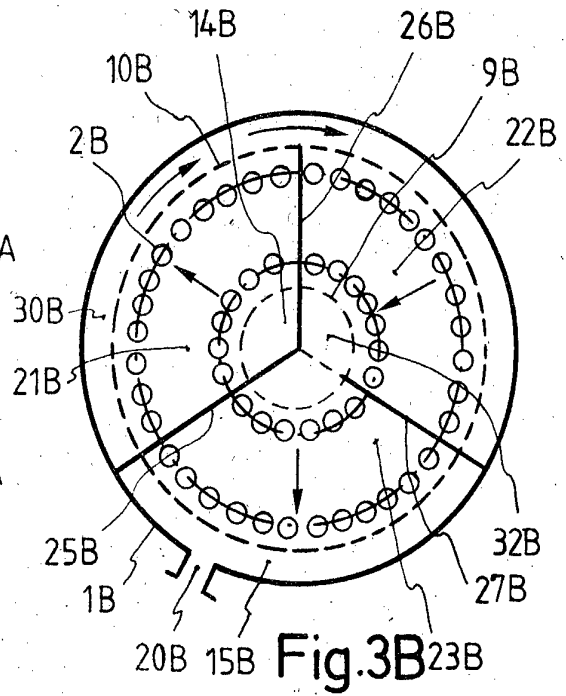


Fig. 3B

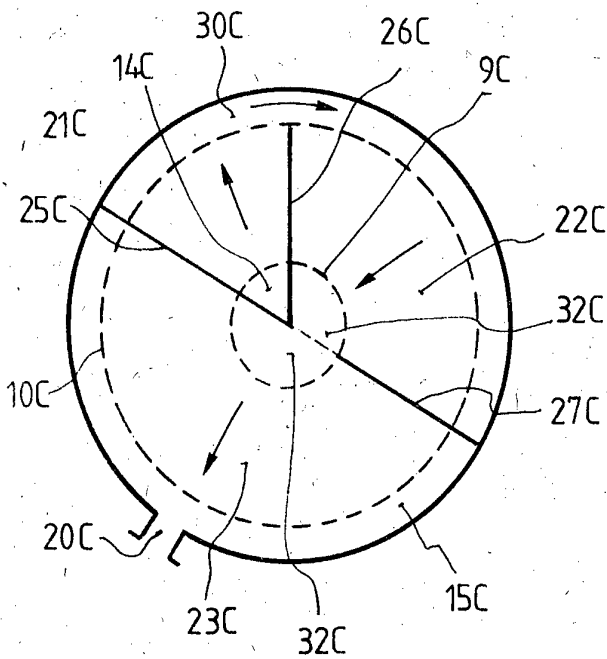


Fig. 3C

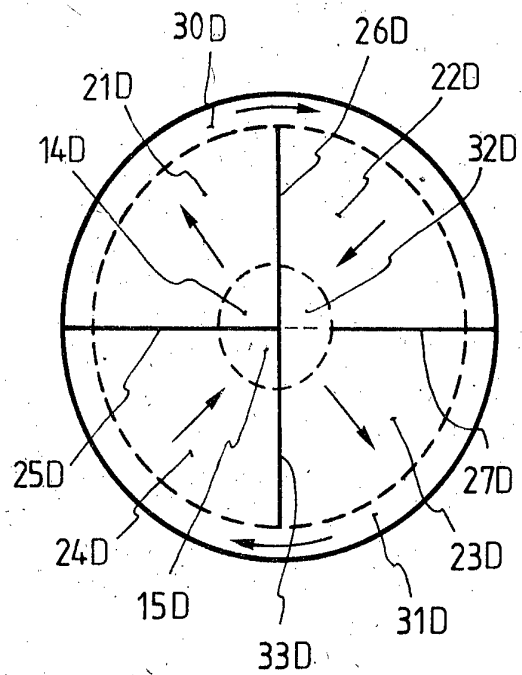


Fig. 3D

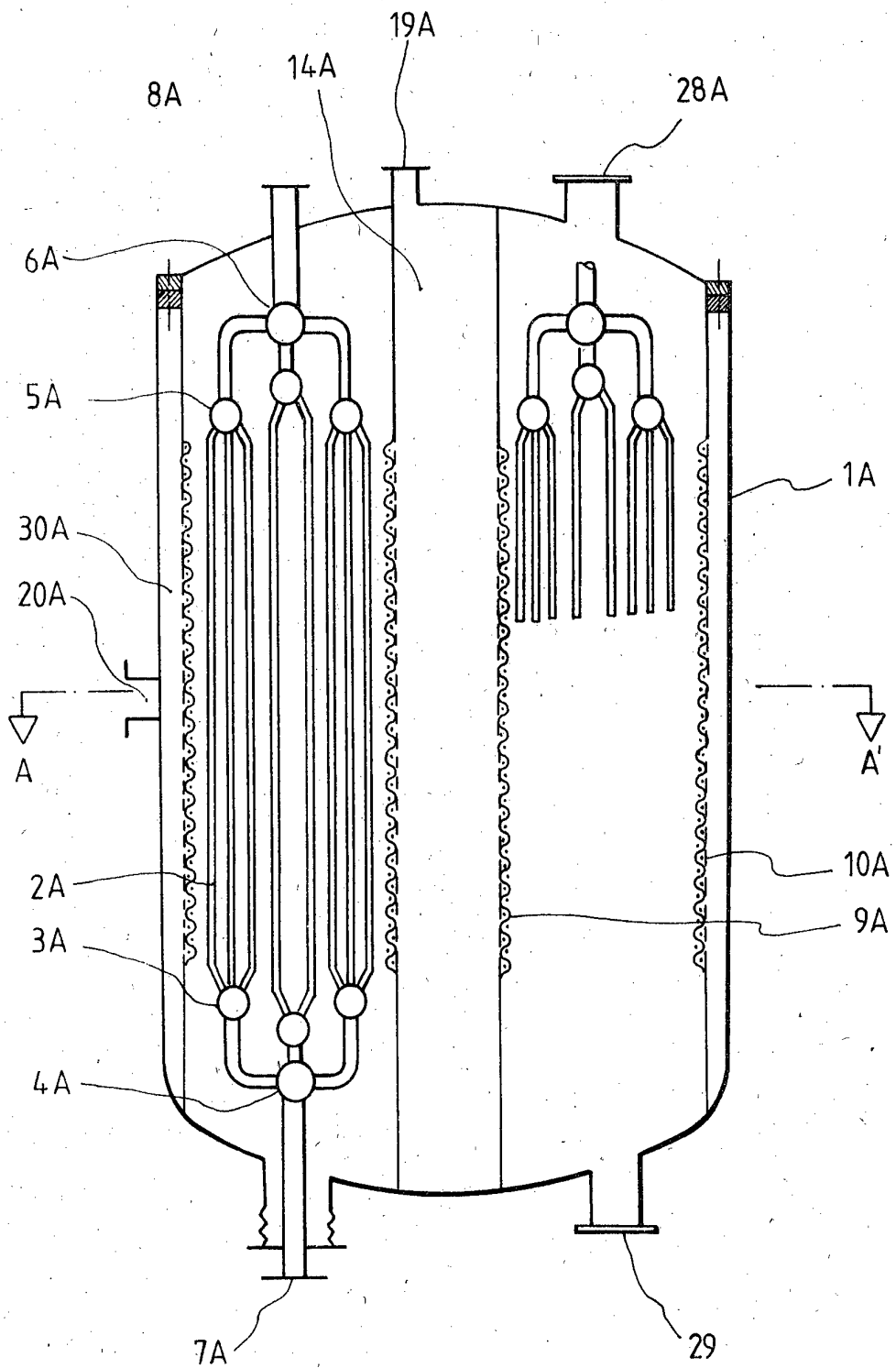


Fig.4

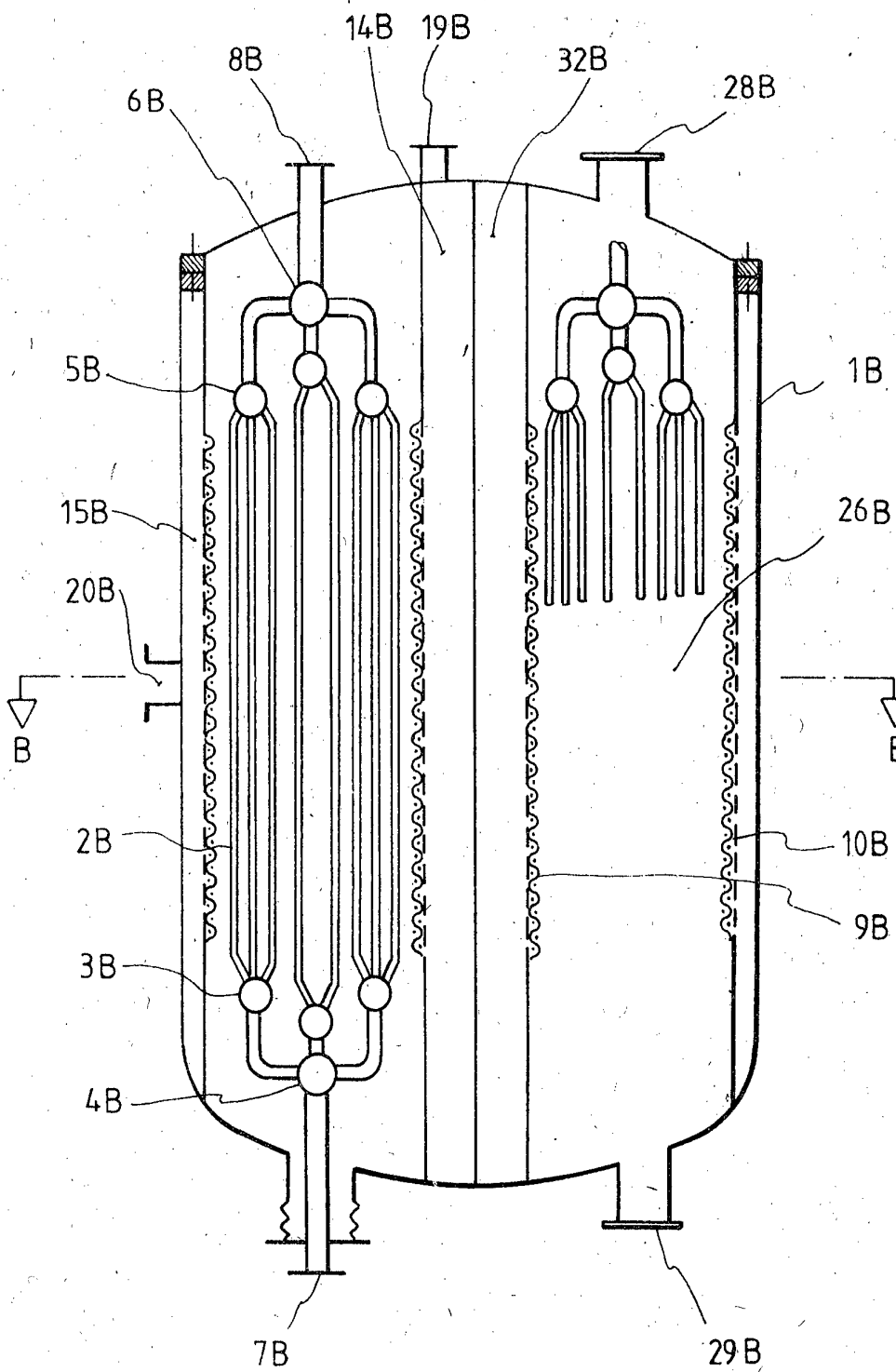


Fig. 5

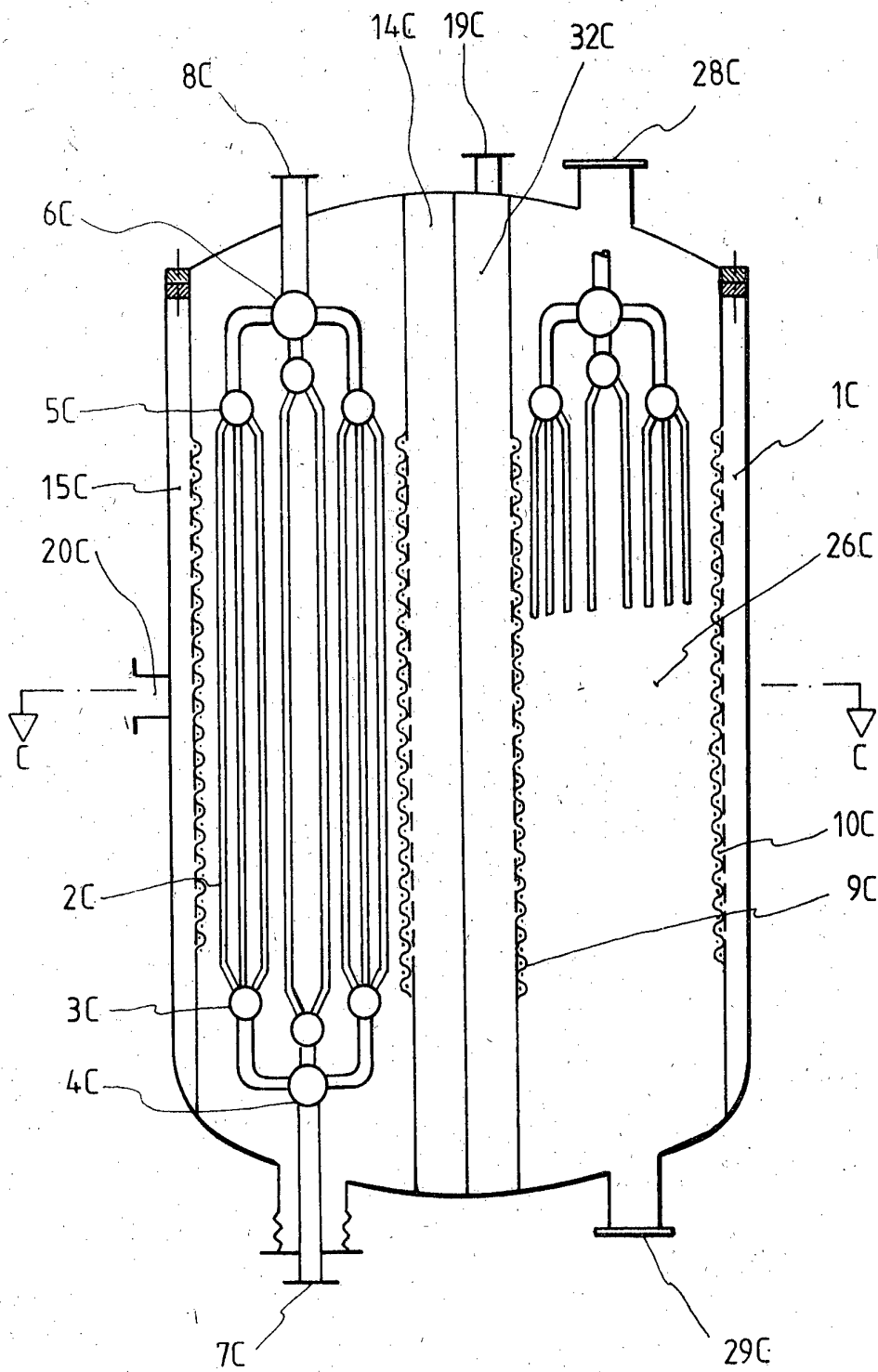


Fig.6

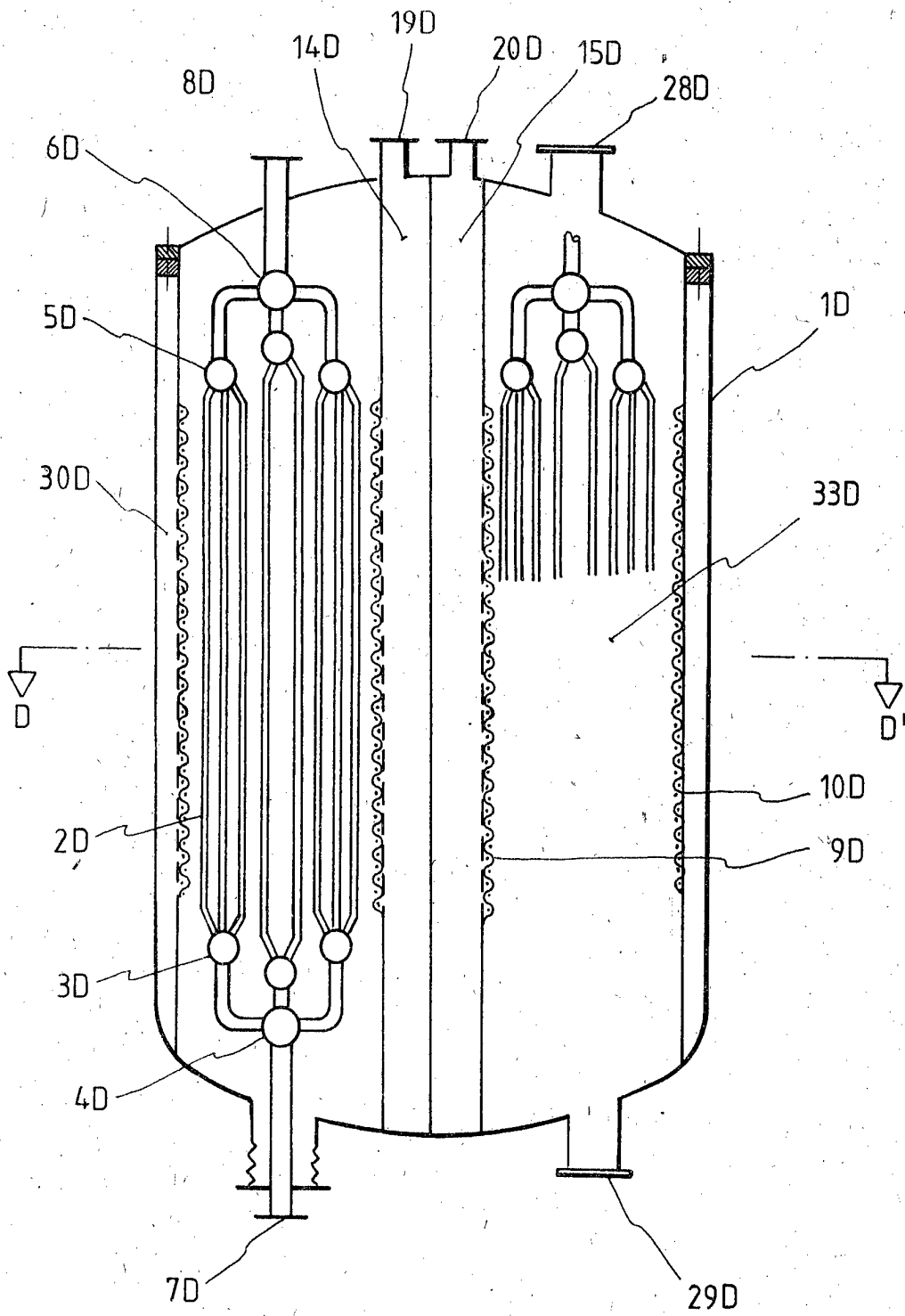


Fig. 7