(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2012 (12.04.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/045766 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/067369

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2011 (05.10.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 037 980.8
5. Oktober 2010 (05.10.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **THYSSENKRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MENZEL, Johannes** [DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrop (DE). **THIELERT, Holger** [DE/DE]; Westerwikstr. 38, 44379 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **ALBRECHT, Rainer**; Andrejewski - Honke, Postfach 10 02 54, 45002 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

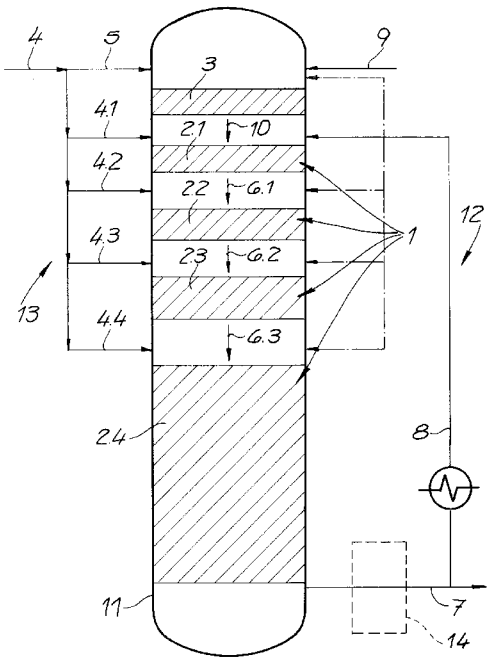
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING A METHANE-RICH GAS FROM SYNTHESIS GAS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG EINES METHANREICHEN GASES AUS SYNTHESEGAS



(57) Abstract: The invention relates to a process for producing a methane-rich gas from synthesis gas. The starting point is a process in which a synthesis gas (4) comprising CO and H_2 is mixed with a gas stream (8) branched off and recycled from the methane-rich product gas and is then conducted through a catalyst bed (1) of a methanization catalyst, methanization being effected in the catalyst bed (1) and the gas stream being heated by heat of reaction released. According to the invention, the catalyst bed (1) is divided between several methanization stages through which the flow passes successively (2.1 to 2.4) and the synthesis gas (4) is correspondingly divided into substreams (4.1 to 4.4), each of which is supplied to the catalyst bed (1) of an associated methanization stage (2.1 to 2.4). The gas (6.1 to 6.3) which leaves a methanization stage and is heated up by methanization reactions in this stage is mixed with the synthesis gas substream (4.2 to 4.4) for the downstream methanization stage and cooled at the same time. The resulting mixed gas stream is supplied to the catalyst bed of the downstream methanization stage as feed gas.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines methanreichen Gases aus Synthesegas. Vorausgesetzt wird ein Verfahren, bei dem ein CO und H_2 enthaltendes Synthesegas (4) mit einem aus dem methanreichen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/045766 A2

Produktgas abgezweigten und zurückgeführten Gasstrom (8) gemischt und danach durch ein Katalysatorbett (1) aus einem Methanisierungskatalysator geführt wird, wobei in dem Katalysatorbett (1) eine Methanisierung erfolgt und der Gasstrom durch frei werdende Reaktionswärme aufgeheizt wird. Erfindungsgemäß wird das Katalysatorbett (1) auf mehrere nacheinander durchströmte Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) aufgeteilt und wird das Synthesegas (4) entsprechend in Teilströme (4.1 bis 4.4) aufgeteilt, die jeweils dem Katalysatorbett (1) einer zugeordneten Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) zugeführt werden. Das eine Methanisierungsstufe verlassende und durch Methanisierungsreaktionen in dieser Stufe aufgeheizte Gas (6.1 bis 6.3) wird mit dem Synthesegasteilstrom (4.2 bis 4.4) für die nachfolgende Methanisierungsstufe gemischt und dabei gekühlt. Der resultierende Mischgasstrom wird dem Katalysatorbett der nachfolgenden Methanisierungsstufe als Feedgas zugeführt.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines methanreichen Gases aus Synthesegas

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines methanreichen Gases aus Synthesegas, wobei ein CO und H_2 enthaltendes Synthesegas mit einem aus dem methanreichen Produktgas abgezweigten und zurückgeführten Gasstrom gemischt und danach durch ein Katalysatorbett aus einem Methanisierungskatalysator geführt wird, wobei in dem Katalysatorbett eine Methanisierung erfolgt und der Gasstrom durch frei werdende Reaktionswärme aufgeheizt wird. Die Erfindung betrifft ferner einen Methanisierungsreaktor zur Durchführung des Verfahrens.

Als Methanisierungskatalysator werden nickelhaltige Katalysatoren verwendet, deren nickelhaltige Wirksubstanz an Trägermaterialien z.B. aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumoxid und dergleichen gebunden sind. Im Katalysatorbett laufen im Wesentlichen die nachfolgenden exothermen Methanisierungsreaktionen ab:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

Die Bildung von Methan wird von einer starken Wärmeentwicklung begleitet, so dass die Temperaturen der Reaktanten und der Produkte während des Durchganges durch das Katalysatorbett ansteigen. Dabei nimmt bei steigenden Temperaturen die Gleichgewichtskonzentration von Methan ab. Je höher die Temperatur des das Katalysatorbett verlassenden Gasstromes ist, desto kleiner ist der Methangehalt des Gasstromes entsprechend des nach dem vorstehend angegebenen Reaktionsgleichungen zugrunde liegenden Reaktionsgleichgewichtes. Aus diesem Grunde sollte bei den Methanisierungsreaktionen die

Reaktionstemperatur möglichst niedrig gehalten werden. Die Festlegung einer geeigneten Eintrittstemperatur für das Synthesegas in das Katalysatorbett wird jedoch von anderen Kriterien bestimmt. Zu berücksichtigen ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Vor allem muss aber auch berücksichtigt werden, dass eine Eintrittstemperatur von weniger als 290 °C zu einer irreversiblen Schädigung des Nickelkatalysators führen kann, was nach gegenwärtigem Kenntnisstand durch eine Reaktion von Nickel mit Kohlenmonoxid zu Nickelcarbonyl hervorgerufen wird.

Bei einem aus DE 29 14 806 A1 bekannten Verfahren, von dem die Erfindung ausgeht, wird dem aus einem Methanisierungskatalysator bestehenden Katalysatorbett eine CO-Konvertierungsstufe vorgeschaltet, um den CO-Gehalt des Feedgases zu reduzieren und den CO-Partialdruck so weit abzusenken, dass es zu keiner den Katalysator schädigenden Carbonylbildung kommen kann. In der CO-Konvertierungsstufe läuft eine katalytische Shift-Reaktion nach folgender Reaktionsgleichung

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

ab. Der Katalysator für die CO-Konvertierungsstufe, auch Shift-Katalysator genannt, enthält beispielsweise zwei der Metalle Cu, Zn und Cr, die ebenfalls auf einem Träger gebunden sind. Bei dem bekannten Verfahren werden der gesamte Synthesegasstrom sowie der zu Kühlzwecken aus dem Produktgas abgezweigte Rückführgasstrom durch die CO-Konvertierungsstufe geführt. Der Shift-Katalysator beansprucht dabei bis zu 75% des gesamten Katalysatorvolumens, der für die Methanisierungsreaktionen und für die CO-Konvertierung insgesamt benötigt wird und erfordert entsprechend einen erheblichen apparatetechnischen Aufwand. Da auch die Shift-Reaktion exotherm abläuft, wird das Synthesegas im Zuge der CO-Konvertierung erwärmt, wodurch die Eintritts-

temperatur des Synthesegasstromes in den Methanisierungsreaktor ansteigt, was ebenfalls zu einer steigenden Austrittstemperatur führt, womit eine niedrige Eintrittstemperatur in das katalytische CO-Shift Bett nur zum Teil genutzt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Wirkungsgrad des Methanisierungsprozesses zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Die nachgeordneten Ansprüche 2 bis 12 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens.

Erfindungsgemäß wird das Katalysatorbett auf mehrere nacheinander durchströmte Methanisierungsstufen aufgeteilt. Das Synthesegas wird entsprechend in Teilströme aufgeteilt, die jeweils dem Katalysatorbett einer zugeordneten Methanisierungsstufe zugeführt werden, wobei das eine Methanisierungsstufe verlassende und durch Methanisierungsreaktionen in dieser Stufe aufgeheizte Gas mit dem kälteren Synthesegasteilstrom für die nachfolgende Methanisierungsstufe gemischt und dabei gekühlt wird und wobei der resultierende Mischgasstrom dem Katalysatorbett der nachfolgenden Methanisierungsstufe als Feedgas zugeführt wird. Im Rahmen der Erfindung liegt es insbesondere auch, die Synthesegasströme unterschiedlich auf die einzelnen Katalysatorstufen aufzuteilen. Besonders vorteilhaft ist es hierbei, die zugeführte Synthesegasmenge von Katalysatorstufe zu Katalysatorstufe sukzessive zu erhöhen, da der Produktgasstrom von der jeweils davorliegenden Methanisierungsstufe auch eine moderierende Funktion, ähnlich wie bei dem zurückgeführten Endgasproduktstrom, auf die Reaktionstemperatur hat.

Durch die mengengestufte Prozessführung ist es möglich, das jeweils aus einer Methanisierungsstufe austretende methanreiche Produktgas mit dem für die nächste Methanisierungsstufe vorgesehenen Synthesegasteilstrom wirksam zu kühlen. Die Synthesegasteilströme werden daher vorzugsweise mit einer Temperatur von weniger als 250 °C, z.B. mit einer Temperatur von etwa 100 °C bis 200 °C, zugeführt und mit dem aus der vorhergehenden Methanisierungsstufe austretenden methanreichen Gas gemischt. Durch diese direkte Kühlung wird ein Großteil der Reaktionswärme der Methanisierungsreaktionen dem Gas entzogen, wodurch die aus dem Produktgas abgezweigte und zurückgeführte Gasmenge verringert werden kann. Ferner kann die Temperaturführung in den Methanisierungsstufen verbessert und die Austrittstemperatur aus den Methanisierungsstufen reduziert werden, was zu einem besseren Gleichgewichtsumsatz der Methanisierungsreaktionen führt. Durch die erfindungsgemäße Aufteilung des Synthesegasstromes auf eine Mehrzahl von nacheinander durchströmten Methanisierungsstufen und Ausnutzung der direkten Gaskühlung können die Methanisierungsreaktionen auf einem niedrigeren Temperaturniveau betrieben werden. Mit zunehmender Anzahl der Methanisierungsstufen sind daher höhere Methanumsätze möglich.

Der aus dem methanreichen Produktgas abgezweigte und zurückgeführte Gasstrom kann dem Katalysatorbett der ersten Methanisierungsstufe zugeführt werden. Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welches zu einer weiteren Prozessverbesserung beiträgt, sieht vor, dass der aus dem Produktgas abgezweigte und zurückgeführte Gasstrom in Teilströme aufgeteilt wird, die den jeweiligen Methanisierungsstufen zugeführt werden. Ab der zweiten Methanisierungsstufe sollte die Temperatur des zugeführten Feedgas so eingestellt sein, dass sich eine Mischgastemperatur von mindestens 300 °C ergibt. Der zurückgeführte Gasstrom wird zweckmäßig gekühlt. Ferner sind die Temperaturen und Mengenströme der vor einer Methanisie-

rungsstufe zusammengeführten Gasströme unter Berücksichtigung der in der nachfolgenden Methanisierungsstufe ablaufenden Methanisierungsreaktionen so aufeinander abzustimmen, dass das die Methanisierungsstufe verlassende methanreiche Gas eine Austrittstemperatur von 600 °C bis 850 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C, aufweist.

Die Menge des der ersten Methanisierungsstufe zugeführten Gasstroms entspricht zweckmäßig dem 2- bis 4-fachen der Menge an Synthesegas, welches als Teilstrom des Gesamtstroms an Synthesegas der ersten Methanisierungsstufe zugeführt wird. Der ersten Methanisierungsstufe kann weniger als 10 %, vorzugsweise 2 % bis 5 % des Synthesegases als Feedgas zugeführt werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass der ersten Methanisierungsstufe eine CO-Konvertierungsstufe mit einem CO-Konvertierungskatalysator vorgeschaltet wird und dass aus dem Synthesegas ein Synthesegasteilstrom abgezweigt wird, welcher der CO-Konvertierungsstufe zugeführt wird. In der Konvertierungsstufe wird ein Shift-Katalysator verwendet, der jedoch keine Teile enthält, die Metallcarbonyle bilden. Übliche und geeignete Shift-Katalysatoren enthalten Kombinationen der Metalle Kupfer, Zink und Chrom. Erfindungsgemäß wird nicht der gesamte Synthesegasstrom durch die CO-Konvertierungsstufe zugeführt, sondern in vorteilhafter Weise lediglich ein aus dem Synthesegas abgezweigter Teilstrom von weniger als 10 % der gesamten Synthesegasmenge. Vorzugsweise wird nur 2 % bis 5 % des Synthesegases mit einer Eintrittstemperatur von 200 °C bis 250 °C in das aus einem Shift-Katalysator bestehende Katalysatorbett der CO-Konvertierungsstufe eingeleitet. Bei Bedarf wird durch Zugabe von Direktdampf das im Feedgas vorhandene CO zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt. Dadurch wird das in der kleinen Feedgasmenge befindliche CO stark in der Konzentration ab-

gesenkt, so dass eine mögliche Bildung von Nickelcarbonyl in der nachfolgenden Methanisierungsstufe praktisch ausgeschlossen ist.

Neben Prozessdampf kann der CO-Konvertierungsstufe auch ein methanreiches Rückführgas mit vorzugsweise größer 60 vol% zugeführt werden, welches als Produktgas zurückgeführt wird. Dabei kann das Produktgas auch durch weitere, den hier beschriebenen Methanisierungsstufen nachgelagerten Methanisierungsreaktoren entstammen. Der methanreiche Rückführgasstrom, bzw. ein Teilstrom davon kann auch dem die CO-Konvertierungsstufe verlassenden Gasstrom zugemischt werden, wobei gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung die Gesamtmenge des zu der ersten CO-Konvertierungsstufe und der ersten Methanisierungsstufe zurückgeführten Gasstroms dem 2- bis 4-fachen der Menge an Synthesegas entspricht, welches als Teilstrom des Gesamtstroms an Synthesegas der CO-Konvertierungsstufe sowie der ersten Methanisierungsstufe zugeführt wird. Das Verhältnis wird im Folgenden auch als Rückflussverhältnis bezeichnet. Durch das erfindungsgemäße große Rückflussverhältnis von vorzugsweise 2 bis 4 wird durch Verdünnung der CO-Gehalt im Mischgas weiter herabgesetzt. Durch eine entsprechende Einstellung des Rücklaufverhältnisses lässt sich eine Mischtemperatur für das Mischgas aus dem Produktgas der CO-Konvertierung, dem zugeführten Synthesegasstrom und dem zurückgeführten Produktgasstrom einstellen, die größer oder gleich der Anspringtemperatur für die nachfolgende Methanisierung ist, und beispielsweise zwischen 250°C und 400°C, je nach eingesetztem Katalysatortyp beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Methanisierungsreaktor nach Anspruch 16 zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens. Die Ansprüche 17 bis 21 beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Methanisierungsreaktors.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung erläutert. Die einzige Figur zeigt schematisch einen Methanisierungsreaktor zur Erzeugung eines methanreichen Gases aus Synthesegas.

Der Methanisierungsreaktor enthält ein Katalysatorbett 1 aus einem nickelhaltigen Methanisierungskatalysator, wobei das Katalysatorbett 1 auf mehrere nacheinander durchströmte Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4 aufgeteilt ist. Der ersten Methanisierungsstufe 2.1 ist eine CO-Konvertierungsstufe 3 mit einem CO-Konvertierungskatalysator, auch Shift-Katalysator genannt, vorgeschaltet. Der Figur entnimmt man, dass ein CO und H_2 enthaltendes Synthesegas 4 in Teilströme 4.1 bis 4.5, 5 aufgeteilt wird, wobei ein Teilstrom 5 der CO-Konvertierungsstufe zugeführt wird und die übrigen Teilströme 4.1 bis 4.4 jeweils dem Katalysatorbett einer zugeordneten Methanisierungsstufe 2.1 bis 2.4 zugeführt werden. Das eine Methanisierungsstufe verlassende und durch Methanisierungsreaktionen in dieser Stufe aufgeheizte Gas 6.1 bis 6.3 wird mit dem Synthesegasteilstrom 4.2 bis 4.4 für die nachfolgende Methanisierungsstufe gemischt und dabei gekühlt. Der resultierende Mischgasstrom wird dem Katalysatorbett der nachfolgenden Methanisierungsstufe als Feedgas zugeführt.

Aus dem methanreichen Produktgas 7 wird ein Gasstrom 8 abgezweigt und in den Methanisierungsreaktor zurückgeführt. Der zurückgeführte Gasstrom 8 wird im Ausführungsbeispiel dem Katalysatorbett der ersten Methanisierungsstufe 2.1 zugeführt. Optional besteht auch die Möglichkeit, dass der aus dem Produktgas 7 abgezweigte und zurückgeführte Gasstrom in Teilströme aufgeteilt wird, die den Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4 zugeordnet sind und diesen zugeführt werden. Der zurückgeführte Gasstrom 8 wird gekühlt.

Die Mengenströme und Temperaturen der Gasströme werden so aufeinander abgestimmt, dass die Mischgasströme am Eintritt der zweiten und jeder weiteren Methanisierungsstufe 2.2 bis 2.4 eine Mischgastemperatur von mindestens 300 °C aufweisen. Ferner werden die Temperaturen und Mengenströme der vor einer Methanisierungsstufe zusammengeführten Gasströme unter Berücksichtigung der in der nachfolgenden Methanisierungsstufe ablaufenden Methanisierungsreaktionen so aufeinander abgestimmt, dass das die Methanisierungsstufe verlassende methanreiche Gas 6.1 bis 6.3 eine Austrittstemperatur von 600 °C bis 850 °C, vorzugsweise etwa 800 °C, aufweist.

Die Menge des der CO-Konvertierungsstufe zugeführten Synthesegasteilstromes 5 liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 2% und 5% des insgesamt zugeführten Synthesegases 4 als Feedgas. Durch Zugabe von Wasserdampf (Direktdampf) 9 wird das im Feedgas vorhandene CO zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt. Der CO-Gehalt des Gasstromes 10 wird durch die CO-Konvertierung so weit reduziert, dass es in der nachfolgenden Methanisierungsstufe 2.1 zu keiner den Katalysator schädigenden Nickelcarbonylbildung kommen kann.

Der die CO-Konvertierungsstufe 3 verlassende Gasstrom 10 wird mit einem aus dem methanreichen Produktgas abgezweigten Rückführgasstrom 8 gemischt, wobei der Rückführgasstrom 8 das Zwei- bis Vierfache der Menge des Gasstromes beträgt, der sich aus der Mischung des die CO-Konvertierungsstufe verlassenden Gasstromes 10 und des der ersten Methanisierungsstufe 2.1 zugeführten Synthesegasteilstromes 4.1 ergibt. Das Verhältnis wird im Folgenden auch als Rückflussverhältnis bezeichnet. Durch das gewählte Rückflussverhältnis kann der CO-Gehalt in dem Mischgas, welches der ersten Methanisierungsstufe 2.1 zugeführt wird, so weit abgesenkt werden, dass eine Schädigung des Methanisierungskatalysators durch Nickelcarbonylbildung ausgeschlossen ist.

Das Mischgas wird nun dem unterhalb des CO-Konvertierungskatalysators 3 angeordneten Katalysatorbett der ersten Methanisierungsstufe 2.1 zugeführt. Hier kommt es zu einer Methanisierung, die mit einer Aufheizung des Gasstromes auf 600 °C bis 800°C verbunden ist. Dem methanreichen Produktgas, welches das Katalysatorbett der ersten Methanisierungsstufe 2.1 verlässt, wird ein weiterer Synthesegasteilstrom 4.2 zugemischt, wobei eine Mischtemperatur eingestellt wird, die mehr als 300 °C beträgt. Dadurch wird sichergestellt, dass es zu keiner Schädigung des Methanisierungskatalysators durch Nickelcarbonylbildung kommt. Zur weiteren Einstellung der Mischgastemperatur oder auch zur Absenkung der Austrittstemperatur aus der nachfolgenden Methanisierungsstufe 2.2 kann dem Mischgas auch ein aus dem Rückführgas 8 abgezweigter Teilstrom zugeführt werden, bevor das Mischgas der zweiten Methanisierungsstufe 2.2 zugeführt wird. Auch die zweite Methanisierungsstufe 2.2 weist ein Katalysatorbett aus einem Methanisierungskatalysator auf. Dabei kommt es zu einer Methanisierung und einem Temperaturanstieg im Gasstrom.

Das beschriebene Verfahren wiederholt sich in einer oder mehreren weiteren Methanisierungsstufen.

Der in der Figur dargestellte Methanisierungsreaktor zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens umfasst ein Gehäuse 11, mehrere innerhalb des Gehäuses angeordnete Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4, die jeweils ein Katalysatorbett aus einem Methanisierungskatalysator aufweisen, mehrere Synthesegaseinlässe für die Zuführung von Synthesegas 4, einen Produktgasauslass sowie eine Einrichtung 12 zur Gasrückführung eines Produktgasteilstromes zur Einlassseite der ersten Methanisierungsstufe 2.1. In Durchströmungsrichtung ist jeweils vor jeder Methanisierungsstufe 2.1 bis 2.4 mindestens ein Synthesegaseinlass angeordnet. Die Synthesegaseinlässe sind durch einen Strömungsver-

teiler 13 verbunden, welcher das Synthesegas 4 in Synthesegasteilströme 4.1 bis 4.4 aufteilt und den Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4 zuführt.

Der Darstellung entnimmt man, dass das Gehäuse 11 einen stehenden und von oben nach unten durchströmten Apparat bildet, wobei zwischen den Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4 katalysatorfreie Räume angeordnet sind, an welche die Synthesegaseinlässe angeschlossen sind. Die katalysatorfreien Räume können Mischungselemente, wie z. B. Kugelschüttungen, Füllkörperschüttungen und dergleichen aus Inertmaterial enthalten, die dafür sorgen, dass die jeweiligen Produktgase aus den einzelnen Katalysatorschüttungen sich mit den zugeführten Gasen gut vermischen.

An die Einrichtung 12 zur Gasrückführung können Abzweigleitungen anschließen, wobei in Durchströmungsrichtung vor den Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4 jeweils zumindest eine Abzweigleitung in das Gehäuse 11 mündet.

In Durchströmungsrichtung vor und im Ausführungsbeispiel oberhalb der ersten Methanisierungsstufe 2.1 ist eine CO-Konvertierungsstufe 3 angeschlossen, die eine Katalysatorschicht aus einem CO-Konvertierungskatalysator aufweist. In Strömungsrichtung vor dem Katalysatorbett der Konvertierungsstufe 3 ist ein Synthesegaseinlass angeordnet, durch den ein Synthesegasteilstrom 5 zuführbar ist. Ferner mündet in den Bereich vor dem Katalysatorbett des CO-Konvertierungskatalysators eine Dampfleitung für die Zuführung von Direktdampf 9 an. In dem Ausführungsbeispiel schließt an die Einrichtung 12 auch eine Abzweigleitung an, welche in Durchströmrichtung vor der Konvertierungsstufe 3 in das Gehäuse mündet und es ermöglicht auch die Konvertierungsstufe mit einem Anteil des Rückführgases zu beaufschlagen. Die Vermischung der zugeführten Gase (5, 4.1 bis 4.4, 12) mit den aus den jeweiligen Katalysatorbetten austretenden Gasströmen (10, 6.1 bis 6.3) erfolgt über Mischungselemente wie

z. B. einer Schüttung aus Inertkugeln oder anderen Mischelementen. Aufgrund des von oben nach unten zunehmenden Gasmengenstromes nimmt die für den Synthesegasumsatz benötigte Katalysatorbetthöhe immer weiter zu, wobei die ersetzten Betten aufgrund der anfangs kleinen Gasmenge auch entsprechend wenig Katalysator benötigen. Dies gilt insbesondere auch für das CO-Shift Katalysatorbett.

Das Rückführgas 8 wird in Strömungsrichtung gesehen hinter den zuvor beschriebenen Methanisierungsstufen 2.1 bis 2.4, also hinter dem Gehäuse 11 abgeführt. In der einzigen Figur ist in diesem Zusammenhang angedeutet, dass das Rückführgas 8 vor seiner Ausschleusung auch durch weitere nur schematische Methanisierungsreaktoren 14 geführt werden kann. Des Weiteren versteht es sich, dass die Leitungssysteme mit Zuführleitungen, Abzweigleitungen und dergleichen nur rein schematisch dargestellt sind und insbesondere Mittel zur Durchflusssteuerung aufweisen können, um die gewünschten Strömungsverhältnisse einstellen zu können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung eines methanreichen Gases aus Synthesegas, wobei ein CO und H_2 enthaltende Synthesegas mit einem aus dem methanreichen Produktgas (7) abgezweigten und zurückgeführten Gasstrom (8) gemischt und danach durch ein Katalysatorbett (1) aus einem Methanisierungskatalysator geführt wird, wobei in dem Katalysatorbett (1) eine Methanisierung erfolgt und der Gasstrom durch frei werdende Reaktionswärme aufgeheizt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatorbett (1) auf mehrere nacheinander durchströmte Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) aufgeteilt wird und dass das Synthesegas (4) entsprechend in Teilströme (4.1 bis 4.4) aufgeteilt wird, die jeweils dem Katalysatorbett einer zugeordneten Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) zugeführt werden, wobei das eine Methanisierungsstufe verlassende und durch Methanisierungsreaktionen in dieser Stufe aufgeheizte Gas (6.1 bis 6.3) mit dem Synthesegasteilstrom (4.2 bis 4.4) für die nachfolgende Methanisierungsstufe gemischt und dabei gekühlt wird und wobei der resultierende Mischgasstrom dem Katalysatorbett (1) der nachfolgenden Methanisierungsstufe als Feedgas zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem methanreichen Produktgas (7) abgezweigte und zurückgeführte Gasstrom (8) zumindest dem Katalysatorbett der ersten Methanisierungsstufe (2.1) zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem methanreichen Produktgas (7) abgezweigte und zurückgeführte Gasstrom (8) in Teilströme aufgeteilt wird, die den Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) zugeführt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem einer Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) zugeführten Feedgas eine Mischgastemperatur von mindestens 300 °C eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zu der ersten Methanisierungsstufe (2.1) zugeführten Gasstromes (8) dem 2- bis 4-fachen der Menge an Synthesegas (4) entspricht, welches als Teilstrom (4.1) des Gesamtstroms an Synthesegas (4) der ersten Methanisierungsstufe (2.1) zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der ersten Methanisierungsstufe (2.1) weniger als 10 %, vorzugsweise 2 % bis 5 % des Synthesegases (4), als Feedgas zugeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen und Mengenströme der vor einer Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) zusammengeführten Gasströme unter Berücksichtigung der in der nachfolgenden Methanisierungsstufe ablaufenden Methanisierungsreaktionen so aufeinander abgestimmt werden, dass das die Methanisierungsstufe verlassende methanreiche Gas eine Austrittstemperatur von 600 °C bis 850 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C, aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der ersten Methanisierungsstufe (2.1) eine CO-Konvertierungsstufe (3) mit einem CO-Konvertierungskatalysator vorgeschaltet wird und dass aus dem Synthesegas (4) ein Synthesegasteilstrom (5) abgezweigt wird, welcher der CO-Konvertierungsstufe (3) zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der CO-Konvertierungsstufe (3) Wasserdampf (9) zugeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der CO-Konvertierungsstufe (3) ein Teilstrom des zurückgeführten Gasstroms zugeführt wird

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des zu der CO-Konvertierungsstufe (3) und der ersten Methanisierungsstufe (2.1) zurückgeführten Gasstroms (8) dem zwei- bis vierfachen der Menge an Synthesegas (4) entspricht, welches als Teilstrom (5, 4.1) des Gesamtstroms an Synthesegas (4) der CO-Konvertierungsstufe (3) sowie der ersten Methanisierungsstufe (2.1) zugeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Synthesegasteilstrom (5) mit einer Temperatur von 200 °C bis 250 °C der CO-Konvertierungsstufe (3) zugeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Konvertierungsstufe (3) weniger als 10%, vorzugsweise 2% bis 5%, des Synthesegases (4) als Feedgas zugeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem die CO-Konvertierungsstufe verlassenden Gasstrom sowie dem die Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.3) verlassenden Gas vor Eintritt in die nachfolgende Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) derart ein Synthesegasteilstrom (4.1 bis 4.4) und optional zumindest ein Anteil des zurückgeführten Gasstroms (8) in solchen Mengen beigemischt wird, dass sich eine Mischtemperatur ergibt, die größer oder gleich der Anspringtemperatur für

die Methanisierung in der jeweils nachfolgenden Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) ist, wobei die sich ergebende Mischgastemperatur bevorzugt größer als 300°C ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthesegasteilströme (4.1 bis 4.4) zur Kühlung des aus den Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) austretenden methanreichen Gases mit einer Temperatur von weniger als 250 °C zugeführt werden.

16. Methanisierungsreaktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, mit

einem Gehäuse (11),

mehreren innerhalb des Gehäuses (11) angeordneten Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4), die jeweils ein Katalysatorbett aus einem Methanisierungskatalysator aufweisen,

mehreren Synthesegaseinlässen für die Zuführung von Synthesegas (4) ,

einem Produktgasauslass,

einer Einrichtung (12) zur Gasrückführung eines Produktgasteilstromes zur Einlassseite der ersten Methanisierungsstufe (2.1),

wobei in Durchströmungsrichtung jeweils vor jeder Methanisierungsstufe (2.1 bis 2.4) mindestens ein Synthesegaseinlass angeordnet ist und wobei die Synthesegaseinlässe durch einen Strömungsverteiler (13) verbunden sind, der

das Synthesegas (4) in Synthesegasteilströme (4.1 bis 4.4) aufteilt und den Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) zuführt.

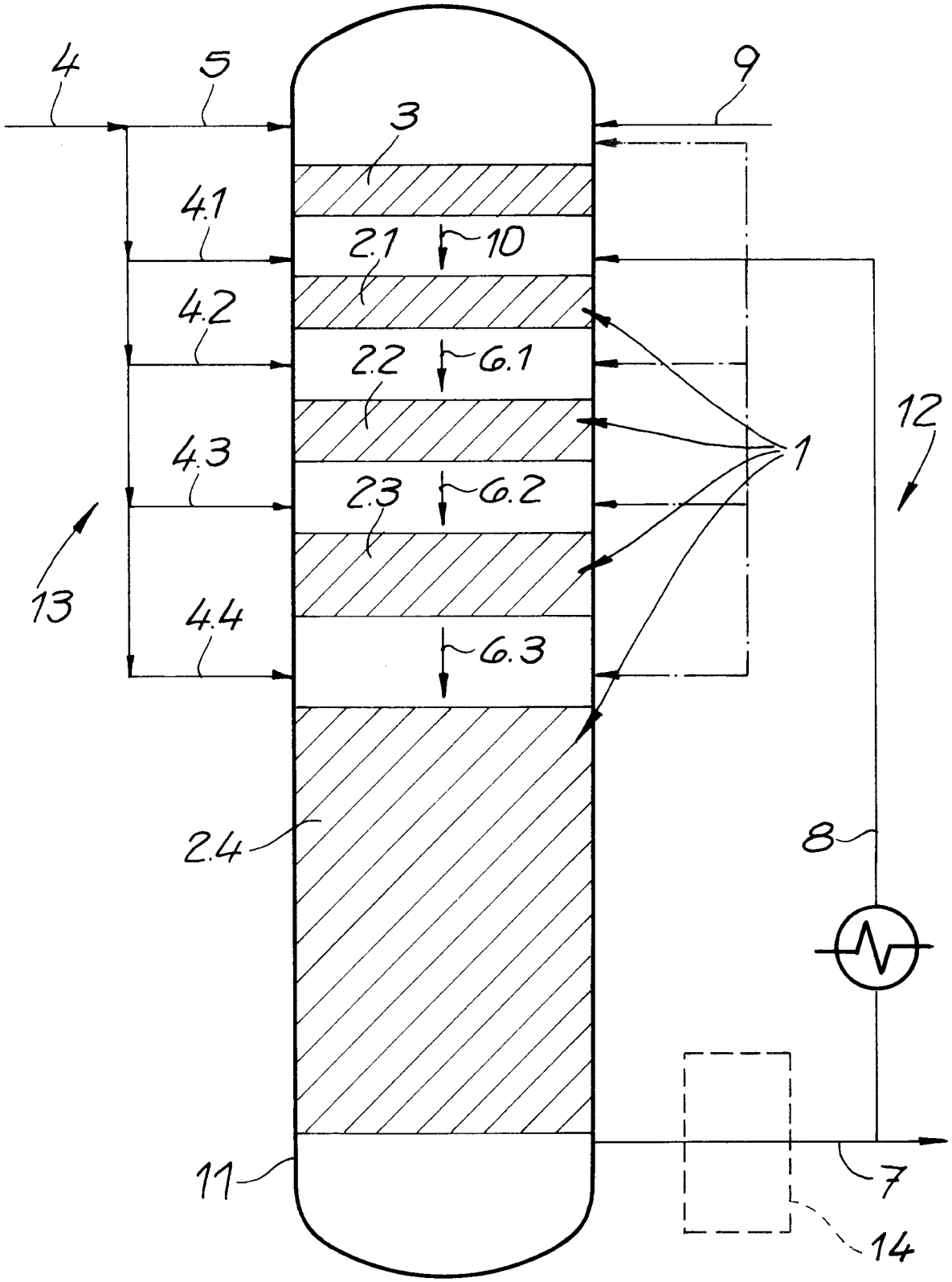
17. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Gehäuse (11) einen stehenden und von oben nach unten durchströmten Apparat bildet und dass zwischen den Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) katalysatorfreie Räume angeordnet sind, an welche die Synthesegaseinlässe angeschlossen sind.

18. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysatorfreien Räume Mischungselemente, wie z. B. Kugelschüttungen oder Füllkörperschüttungen aus Inertmaterial enthalten, die dafür sorgen, dass die jeweiligen Produktgase aus den einzelnen Katalysatorschüttungen sich mit den zugeführten Gasen gut vermischen.

19. Methanisierungsreaktor nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass an die Einrichtung (12) zur Gasrückführung Abzweigleitungen anschließen und dass in Durchströmungsrichtung vor den Methanisierungsstufen (2.1 bis 2.4) jeweils zumindest eine Abzweigleitung in das Gehäuse (11) mündet.

20. Methanisierungsreaktor nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in Durchströmungsrichtung vor der ersten Methanisierungsstufe (2.1) eine CO-Konvertierungsstufe (3) angeschlossen ist, die ein Katalysatorbett aus einem CO-Konvertierungskatalysator aufweist, und dass in Strömungsrichtung vor dem Katalysatorbett der CO-Konvertierungsstufe (3) ein Synthesegaseinlass angeordnet ist, durch den ein Synthesegasteilstrom (5) zuführbar ist.

21. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass an die Einrichtung (12) zur Gasrückführung zumindest eine Abzweigleitung anschließt, die in Durchströmungsrichtung vor der CO-Konvertierungsstufe (3) in das Gehäuse mündet.


4
5
9
3
4.1
2.1
10
4.2
2.2
6.1
12
4.3
2.3
6.2
1
13
4.4
6.3
2.4
8
11
7
14