

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **87105491.2**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 C 9/04, C 07 C 1/02**

⑱ Anmeldetag: **14.04.87**

⑳ Priorität: **16.04.86 DE 3612734**

⑦① Anmelder: **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 1913, D-5170 Jülich 1 (DE)**  
Anmelder: **Rheinische Braunkohlenwerke AG., Stüttgenweg 2, D-5000 Köln 41 (DE)**

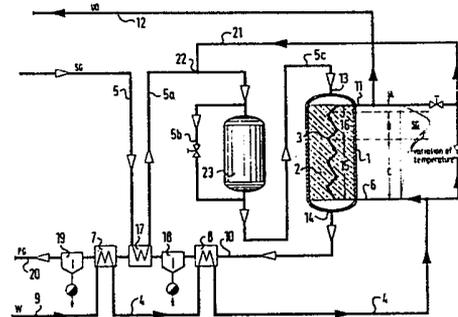
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.10.87**  
**Patentblatt 87/43**

⑦② Erfinder: **Range, Jochen, Dr., Artilleriestrasse 35, D-5170 Jülich (DE)**  
Erfinder: **Höhlein, Bernd, Dr., Korbweg 4, D-5172 Linnich-Tetz (DE)**  
Erfinder: **Niessen, Hans, Dr., Dampfmlhlenstrasse 99, D-5160 Düren (DE)**  
Erfinder: **Vau, Volker, Pfarrer-Floss-Strasse 6, D-5170 Jülich-Broich (DE)**  
Erfinder: **Schiebahn, Heinrich J.R., Lyatenstrasse 3, D-5162 Niederzier 1 (DE)**  
Erfinder: **Hoffmann, Horst, Broicher Strasse 60, D-5110 Aisdorf (DE)**  
Erfinder: **Vorwerk, Manfred, Charles-de-Gaulle-Strasse 12, D-5140 Erkelenz (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH FR GB LI NL SE**

⑤④ **Verfahren zur katalytischen Methanisierung eines Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegases und Reaktor zur Methanisierung.**

⑤⑦ Zur katalytischen Methanisierung eines Synthesegases (5), das Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthält, wird ein gekühltes Feststoff-Katalysatorbett (2) eingesetzt. Das Synthesegas durchströmt im Katalysatorbett nacheinander einen Eingangsbereich (A) für das Synthesegas, einen Bereich mit hoher Synthesegastemperatur (Hot-Spot-Bereich) (B) und einen Ausgangsbereich (C) mit im wesentlichen abklingender Synthesegastemperatur. Das die bei der Methanisierung entstehende Wärme aufnehmende Kühlmittel wird dabei in überhitzten Dampf (11, 12) überführt. Um das Verfahren einstufig zu führen, wird das Kühlmittel zumindest im Ausgangsbereich (C) des Katalysatorbettes (2) bei Siedetemperatur verdampft und der gebildete Dampf im Hot-Spot-Bereich (B) überhitzt. Zur Verdampfung des Kühlmittels wird neben dem Ausgangsbereich (C) auch der Hot-Spot-Bereich (B) genutzt. Ein Methanisierungsreaktor (1) zur Durchführung des Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt.



**EP 0 241 902 A1**

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Verfahren zur katalytischen Methanisierung eines Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegases und Reaktor zur Methanisierung

---

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Methanisierung eines Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegases. Die Methanisierung findet in einem Feststoff-Katalysatorbett statt, das von einem Kühlmittel gekühlt wird. Das Synthesegas durchströmt im Katalysatorbett nacheinander zunächst einen Eingangsbereich für das Synthesegas, anschließend einen Bereich mit hoher Synthesegastemperatur, der im folgenden als Hot-Spot-Bereich bezeichnet wird, und schließlich einen Ausgangsbereich, in dem die Synthesegastemperaturen im wesentlichen absinken. Das Kühlmittel, das die im Feststoff-Katalysatorbett entstehende Wärme abführt, dient der Erzeugung von Dampf und wird in überhitzten Dampf überführt.

Die Umwandlung eines Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegases ist, da sie exotherm verläuft, zur Gewinnung

von Energie nutzbar. Es ist bekannt, die Umwandlung der Synthesegase in Katalysatoren enthaltenden innengekühlten Reaktoren durchzuführen. Zur Dampferzeugung weisen die innengekühlten Reaktoren Kühlmitteldurchströmte Kühlsysteme auf, die innerhalb des Katalysatorbettes angeordnet sind. Durch die Kühlung wird dafür Sorge getragen, daß eine für den Katalysator maximal zulässige Betriebstemperatur nicht überschritten wird, damit das Katalysatormaterial stabil bleibt.

Innengekühlte Reaktoren zur Methanisierung von Sythesegas werden in B. Höhle, "Methanisierungsverfahren unter Berücksichtigung der Arbeiten zum NFE-Projekt", Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-1589, Mai 1979 beschrieben. In dieser Veröffentlichung gezeigte Anlagen, insbesondere Bild 10, erlauben eine Führung des Prozesses ohne Rückleiten von Gas mittels störanfälligen Kompressoren. Aus der DE-OS 29 49 588 ist es zur Erzeugung überhitzten Sattedampfes bekannt, mehrere Reaktoren hintereinander zu schalten, wobei einer der Reaktoren, der vom Synthesegas zuerst durchströmte Reaktor, als adiabater Reaktor, der nachfolgende Reaktor als innengekühlter Reaktor ausgebildet ist. Die im innengekühlten Reaktor entstehende Wärme wird durch Verdampfen des Kühlmittels abgeführt. Die Überhitzung des Kühlmittels erfolgt im Wärme-

austausch mit dem dem adiabaten Reaktor entströmenden Synthesegas. Hinsichtlich der Dampferzeugung im innengekühlten Reaktor und der Überhitzung des Dampfes mit Synthesegas, das den adiabaten Reaktor verläßt, unterscheidet sich das aus DE-PS 31 12 991 bekannte Methanisierungsverfahren vom vorgenannten Verfahren nicht. Von den bei diesem bekannten Verfahren vom Synthesegas hintereinander durchströmten drei Reaktoren wird der erste zur Erzeugung von Dampf bei Verdampfungstemperatur, der zweite Reaktor als adiabater Reaktor, der dritte Reaktor zur Aufheizung des Kühlmittels bis auf Verdampfungstemperatur genutzt. Zur Überhitzung des Kühlmittelss dient das vom adiabaten Reaktor abströmende Synthesegas.

Abgesehen vom apparativen Aufwand mit mehreren hintereinander zu durchströmenden Reaktoren und der Anordnung von zusätzlichen Wärmetauschern zur Überhitzung des erzeugten Dampfes weisen die bekannten Verfahren auch Nachteile hinsichtlich der Verfahrensführung auf. Es ist notwendig, um Überhitzungen der Katalysatoren zu vermeiden, das Synthesegas zwischen den einzelnen Reaktoren zwischenzukühlen, so daß der Methanisierungsprozeß insgesamt nur schrittweise durchführbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, zur Methanisierung

von Synthesegas ein einstufiges Verfahren vorzuschlagen, das sowohl die Erzeugung überhitzten Dampfes als auch die Erzeugung eines methanreichen Produktgases erlaubt und gewährleistet, daß innerhalb des Katalysatorbettes auch im Hot-Spot-Bereich eine ausreichende, die Stabilität des Katalysators nicht beeinträchtigende Betriebstemperatur eingehalten wird.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art gemäß der Erfindung durch die in Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Danach wird das Kühlmittel zumindest im Ausgangsbereich des Katalysatorbettes bei Siedetemperatur verdampft, während im Hot-Spot-Bereich der gebildete Dampf überhitzt wird. Durch diese Verfahrensführung mit einer weitgehend konstanten Temperatur des Kühlmittels im Ausgangsbereich und der Überhitzung des gebildeten Dampfes im Hot-Spot-Bereich läßt sich das Verfahren in einfacher Weise im optimalen Betriebsbereich des Katalysatorbettes führen.

In weiterer Ausbildung der Erfindung gemäß Patentanspruch 2 ist vorgesehen, das Kühlmittel im Ausgangsbereich des Katalysatorbettes im Gegenstrom zum Synthesegas zu führen und mit einer Temperatur in den Ausgangsbereich einzuleiten, die unterhalb der Siedetemperatur des Kühlmittels liegt. Auf

diese Weise läßt sich am Ausgang des Katalysatorbettes auch für das Synthesegas eine niedrige Ausgangstemperatur erreichen, so daß das Komponentengleichgewicht im Synthesegas in gewünschter Weise zugunsten von Methan verschiebbar ist.

Eine niedrige Maximaltemperatur im Hot-Spot-Bereich läßt sich dadurch erreichen, daß der im Ausgangsbereich gebildete Dampf im Eingangsbereich des Katalysatorbettes eingeführt wird und im Gleichstrom zum Synthesegas den Eingangsbereich und den Hot-Spot-Bereich durchströmt, Patenananspruch 3. Eine weitere Erniedrigung der Maximaltemperatur ergibt sich bei einer Nutzung auch des Hot-Spot-Bereiches zur Verdampfung des Kühlmittels, Patentanspruch 4. Für diesen zuletzt genannten Fall dient die im Hot-Spot-Bereich entstehende Reaktionswärme nicht nur zur Erzeugung überhitzten Dampfes, ein Teil der Wärme wird auch zur Verdampfung des Kühlmittels abgegeben, was die Regelbarkeit des gewünschten Prozeßverlaufes erleichtert.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren und ein Reaktor zur Durchführung dieses Verfahrens, der ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen im einzelnen

- Figur 1 Fließbild einer einstufigen Methanisierungsanlage;
- Figur 2 Einstufige Methanisierungsanlage mit Dampfkammer zwischen Verdampfer und Überhitzer;
- Figur 3 Temperaturverlauf im Katalysatorbett eines Methanisierungsreaktors bei Strömungsführung des Kühlmittels im Gegenstrom zum Synthesegas; die Eintrittszone wird vom Kühlmittel nicht durchströmt;
- Figur 4 Temperaturverlauf im Katalysatorbett bei Strömungsführung des Kühlmittels im Gegenstrom zum Synthesegas mit einem Kühlsystem, das sich im Methanisierungsreaktor vom Ausgangsbereich bis zum Eingangsbereich erstreckt;
- Figur 5 Temperaturverlauf im Katalysatorbett eines Methanisierungsreaktors, der einen vom Verdampfer getrennt angeordneten Überhitzer enthält, bei Strömungsführung des Kühlmittels im Gegenstrom zum Synthesegas; die Eintrittszone wird vom Kühlmittel nicht durchströmt;
- Figur 6 Temperaturverlauf im Katalysatorbett eines Methanisierungsreaktors mit getrennt angeordnetem Verdampfer und Überhitzer und zusätzlicher Kühlung des Eingangsbereiches des Methanisierungsreaktors (der Eingangsbereich dient zur Kühlmittelveränderung);

Figur 7 Temperaturverlauf im Katalysatorbett eines Methanisierungsreaktors mit getrennt angeordnetem Verdampfer und Überhitzer, wobei der Überhitzer vom zu überhitzenden Dampf im Gleichstrom zum Synthesegas durchströmt wird;

Figur 8 Temperaturverlauf im Katalysatorbett bei Verdampfung des Kühlmittels auch im Hot-Spot- und Eingangsbereich des Methanisierungsreaktors.

Figur 1 zeigt eine Methanisierungsanlage mit einem Methanisierungsreaktor 1, der ein Katalysatorbett 2 enthält und von einem Kühlsystem 3 durchzogen ist. Das Kühlmittel durchströmt das Kühlsystem 3 im Gegenstrom zum Synthesegas. Die Strömungsrichtung des Kühlmittels in Kühlmittleitungen 4 ist in der Zeichnung jeweils mit dunkel ausgefüllten Pfeilen, die Strömungsrichtung des Synthesegases in Synthesegasleitungen 5 mit hellen Pfeilen markiert. Als Kühlmittel dient Wasser, das vor Eintritt in den Methanisierungsreaktor an dessen Kühlmittleingang 6 zunächst zwei Vorwärmer 7, 8 passiert. In den Vorwärmern wird das über den Zufluß 9 mit Raumtemperatur einströmende Wasser im Wärmeaustausch mit Produktgas, das vom Methanisierungsreaktor in Produktgasleitungen 10 abströmt, auf die erforderliche Eingangstemperatur am Kühlmittleingang 6 vorgewärmt. Das Wasser wird dann im

Kühlsystem 3 des Methanisierungsreaktors durch Aufnahme der im Katalysatorbett 2 bei der Methanisierung des Synthesegases entstehenden Wärme verdampft und anschließend überhitzt. Der überhitzte Dampf strömt vom Kühlmittelausgang 11 aus dem Methanisierungsreaktor in eine Dampfleitung 12 ab.

In Strömungsrichtung des Synthesegases gesehen weist der Methanisierungsreaktor 1 drei Zonen mit charakteristischem Temperaturverlauf im Katalysatorbett 2 auf. Entsprechend diesem Temperaturprofil im Katalysatorbett läßt sich der Methanisierungsreaktor bei stabilem Betriebsverhalten in einen Eingangsbereich A mit steil ansteigender Temperatur, in einen Hot-Spot-Bereich B mit einem Temperaturmaximum im Katalysatorbett und einen Ausgangsbereich C mit stetig fallender Temperatur einteilen. Diese drei Zonen und ihr charakteristischer Temperaturverlauf in Strömungsrichtung des Synthesegases gesehen sind in Figur 1 über der Länge des Katalysatorbettes schematisch dargestellt. Der Eingangsbereich A ist dabei gekennzeichnet durch ansteigende Synthesegastemperaturen von ca.  $250^{\circ}\text{C}$  bis auf etwa  $450^{\circ}\text{C}$ , der Hot-Spot-Bereich durch Synthesegastemperaturen zwischen  $450^{\circ}\text{C}$  und  $750^{\circ}\text{C}$  und der Ausgangsbereich durch abfallende Temperaturen von ca.  $450^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $250^{\circ}\text{C}$ .

Im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 durchdringt das Kühlsystem 3 in Strömungsrichtung des Kühl-

mittels gesehen sowohl den Ausgangsbereich C, den Hot-Spot-Bereich B und den Eingangsbereich A des Methanisierungsreaktors. Das Synthesegas strömt im Methanisierungsreaktor im Gegenstrom zum Kühlmittel. Es wird am Synthesegaseingang 13 in den Methanisierungsreaktor eingeführt und im Eingangsbereich A bei einsetzender exothermer Methanisierungsreaktion im Katalysatorbett 2 zunächst stark erhitzt. Im Hot-Spot-Bereich B erreicht das Synthesegas seine maximale Temperatur. Es wird zu Produktgas umgesetzt und verläßt den Methanisierungsreaktor nach Abkühlung und weiterer Umsetzung im Ausgangsbereich C als methanreiches Produktgas. Das Produktgas strömt vom Produktgasausgang 14 aus dem Methanisierungsreaktor in die Produktgasleitung 10 ab.

Zur Kühlung des Ausgangsbereiches C des Methanisierungsreaktors wird die dort vorhandene Wärme aus dem Katalysatorbett durch Verdampfen des Kühlmittels im Kühlsystem 3 abgeführt. Im Hot-Spot-Bereich B wird die entstehende Wärme dem Katalysatorbett durch Überhitzen des gebildeten Dampfes entzogen. Das Kühlsystem 3 wirkt somit im Ausgangsbereich C als Verdampfer 15 für das Kühlmittel, im Hot-Spot-Bereich B als Überhitzer 16 für den im Verdampfer produzierten Kühlmitteldampf.

Verdampfer 15 und Überhitzer 16 gehen bei dem in Figur 1 gezeigten Methanisierungsreaktor

unmittelbar ineinander über. Es besteht daher im Kühlsystem 3 keine feste Begrenzung zwischen Verdampfer und Überhitzer. Wesentlich ist jedoch, daß innerhalb des Teils des Kühlsystems 3, der als Überhitzer 16 wirkt, die im Hot-Spot-Bereich B entstehende Reaktionswärme abgeführt wird und zur Überhitzung des im Verdampfer 15 des Kühlsystem 3 gebildeten Dampfes dient. Im Überhitzer 16 steigt somit die Temperatur des Kühlmittels an. Sie fällt beim Ausführungsbeispiel nach Figur 1, bei dem das Kühlsystem auch den Eingangsbereich A durchzieht, lediglich in diesem Bereich zum Kühlmittelausgang 11 hin leicht ab. Im Verdampfer 15 befindet sich das Kühlmittel hingegen auf konstanter Temperatur, nämlich auf der Verdampfungstemperatur, die seinem Druck entspricht. Beim Kühlsystem 3 nach Figur 1 lassen sich daher Verdampfer 15 und Überhitzer 16 durch ihren Temperaturverlauf für das Kühlmittel voneinander unterscheiden.

Das vom Produktgasausgang 14 abströmende Produktgas wird in der Produktgasleitung 10 zu den Vorwärmern 7 und 8 geführt und tauscht hier einen Teil seiner Wärme - wie bereits erwähnt - mit dem in die Methanisierungsanlage einströmenden Kühlmittel aus. Zusätzlich zu diesen Vorwärmern 7, 8 sind in die Produktgasleitung 10 noch ein Vorwärmer 17 für das Synthesegas vorgesehen, das in die Methanisierungsanlage einströmt,

sowie Flüssigkeitsabscheider 18, 19 zur Abscheidung von Wasser aus dem Produktgas eingesetzt. Das trockene methanreiche Produktgas zieht am Gasaustritt 20 aus der Methanisierungsanlage ab.

Der im Methanisierungsreaktor 1 gebildete überhitzte Dampf wird im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 über die Dampfleitung 12 als Arbeitsmittel entnommen und beispielsweise Dampfturbinen zur Erzeugung elektrischer Energie zugeführt. Zu einem Teil kann der überhitzte Dampf nach Vermischen mit vorgewärmtem Kühlmittel, das mittels einer Zuleitung 21' aus der Kühlmittelleitung 4 entnommen wird, als Sattedampf über eine Entnahmeleitung 21 in die Synthesegasleitung 5 in das hier dem Methanisierungsreaktor über den Vorwärmer 17 zuströmende Synthesegas eingeleitet werden. Im Ausführungsbeispiel befindet sich hierzu für die Entnahmeleitung 21 ein Anschluß 22 im Teil 5a der Synthesegasleitung 5. Nach Zumischen des Wasserdampfes kann das Synthesegas ganz oder teilweise in einen Konvertierungsreaktor 23 eingeführt werden, um das im Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid teilweise zu Kohlendioxid umzusetzen. Der Anteil nicht zu konvertierenden Synthesegases strömt über einen regulierbaren Bypass 5b parallel zum Konvertierungsreaktor 23 zusammen mit dem konvertierten Teil des Synthesegases in den Methanisierungsreaktor 1 ein.

Anders als die Methanisierungsanlage nach Figur 1 weist der Methanisierungsreaktor 1' nach Figur 2 einen Verdampfer 15' und einen Überhitzer 16' auf, die im Methanisierungsreaktor voneinander getrennte Rohrsysteme bilden. Zwischen Verdampfer 15' und Überhitzer 16' ist eine Dampfkammer 24 geschaltet, in der sich der vom Verdampfer 15' über eine Verbindungsleitung 25 einströmende Dampf sammelt und mitgerissene noch unverdampfte Kühlflüssigkeit abgeschieden wird. An der höchsten Stelle der Dampfkammer 24 ist eine Dampfzuleitung 26 angeschlossen, die den sich hier sammelnden trockenen Dampf zum Überhitzer 16' leitet. Von der Dampfkammer 24 führt in gleicher Weise wie beim Ausführungsbeispiel nach Figur 1 auch eine Entnahmeleitung 21' zum Anschluß 22 im Teil 5a der Synthesegasleitung 5. Es wird somit ebenso wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 Sattedampf in das Synthesegas eingeführt.

Beim Ausführungsbeispiel ist die Dampfkammer 24 außerhalb des Methanisierungsreaktors 1 angeordnet. Abweichend hiervon ist es auch möglich, die Dampfkammer innerhalb des Methanisierungsreaktors als integrierter Bestandteil einzusetzen. Die Dampfkammer wird in diesem Fall zweckmäßig oberhalb des Katalysatorbettes angeordnet und vom Synthesegas umströmt, das in den Methanisierungsreaktor eintritt.

Der im Überhitzer 16' überhitzte Dampf strömt auch bei der Methanisierungsanlage nach Figur 2 als Arbeitsmittel z.B. zu einer Dampfturbine. In Figur 2 sind im Übrigen für alle Anlagenteile, die unverändert den Anlagenteilen der Figur 1 entsprechen, gleiche Bezugszeichen wie in Figur 1 angegeben.

In Figuren 1 und 2 sind Verdampfer 15, 15' und Überhitzer 16, 16' nur schematisch dargestellt. Sie lassen sich im Katalysatorbett auch in anderer Weise verlegen, als dies in Figuren 1 und 2 gezeigt ist. Stets befindet sich jedoch ein Verdampfer im Ausgangsbereich C des Methanisierungsreaktors und ein Überhitzer im Hot-Spot-Bereich B. Spezielle Ausführungsformen für die Anordnung von Verdampfer und Überhitzer sind in Figuren 3 bis 8 wiedergegeben. Diese Figuren zeigen auch die Temperaturverläufe, die sich bei entsprechender Wärmeabfuhr durch das Kühlmittel im Synthesegas bzw. im Katalysatorbett einstellen. Die Temperaturen sind sowohl für das Synthesegas als auch für das Kühlmittel jeweils über der Reaktorlänge in Strömungsrichtung des Synthesegases bzw. des Kühlmittels eingetragen. Der Temperaturverlauf für das Synthesegas über der Reaktorlänge ist in den Figuren mit durchgezogenem Linienzug, der Temperaturverlauf für das Kühlmittel mit gestricheltem Linienzug angegeben. In allen Ausführungsbeispielen strömt

das Synthesegas durch den Methanisierungsreaktor 1 vom Synthesegaseingang 13 zum Produktgasausgang 14. Die Strömungsrichtung des Kühlmittels ist im Verdampfer stets entgegengesetzt zur Strömungsrichtung des Synthesegases gerichtet. Im Überhitzer kann der Kühlmitteldampf auch im Gleichstrom zum Synthesegas geführt sein, wie dies im Ausführungsbeispiel nach Figur 7 dargestellt ist. Die Strömungsrichtung für Kühlmittel bzw. Kühlmitteldampf in Verdampfer und Überhitzer und die Strömungsrichtung für das Synthesegas im Katalysatorbett sind in Figuren 3 bis 8 in gleicher Weise wie in Figuren 1 und 2 jeweils durch dunkel ausgeführte Strömungspfeile (Kühlmittel) bzw. helle Strömungspfeile (Synthesegas) markiert.

Figur 3 zeigt einen Methanisierungsreaktor 1a, bei dem ein Kühlsystem 3a das Katalysatorbett 2 vom Ausgangsbereich C bis zum Hot-Spot-Bereich B durchzieht. Im Ausgangsbereich C dient das Kühlsystem 3a als Verdampfer 15a, im Hot-Spot-Bereich als Überhitzer 16a. Das Kühlwasser strömt in den Verdampfer 15a mit einer Temperatur unterhalb Verdampfungstemperatur ein, wird im Verdampfer auf Verdampfungstemperatur gebracht, verdampft und wird anschließend im Überhitzer 16a überhitzt. Dabei nimmt das Kühlwasser im Ausgangsbereich C, der Dampf im Hot-Spot-Bereich B die entstehende Reaktionswärme auf. Im Hot-

Spot-Bereich wird der Dampf bei 100 bar bis auf eine Temperatur von ca. 500<sup>0</sup>C erhitzt. Das Katalysatorbett bleibt dabei unterhalb der adiabaten Temperatur, die bei dem im Ausführungsbeispiel verwendeten Synthesegas unterhalb 800<sup>0</sup>C liegt. Bei Übergang vom Hot-Spot-Bereich B zum Ausgangsbereich C tritt wegen der vom Verdampfer bei konstanter Siedetemperatur aufgenommenen Wärme vorallem konstruktionsbedingt, insbesondere bei Ausführung des Methanisierungsreaktors in der in DE-OS 32 47 821 beschriebenen Art, eine Unstetigkeitsstelle auf. Die Temperatur nimmt nochmals leicht zu und fällt dann auf Werte unter 400<sup>0</sup>C.

In Figur 4 weist der Methanisierungsreaktor 1b ein Kühlsystem 3b auf, das den gesamten Methanisierungsreaktor von seinem Ausgangsbereich C über den Hot-Spot-Bereich B bis zum Eingangsbereich A durchzieht. Das Kühlsystem 3b entspricht somit dem in Figur 1 dargestellten Kühlsystem 3. Am zugehörigen Temperaturverlauf in Figur 4 erkennt man, daß sich prinzipiell ein mit dem Methanisierungsreaktor nach Figur 3 vergleichbarer Temperaturverlauf einstellt. Der überhitzte Dampf wird im Eingangsbereich C jedoch vom einströmenden Synthesegas etwas unter seine Maximaltemperatur von 500<sup>0</sup>C abgekühlt. Auffällig ist im Vergleich zum Ausführungsbeispiel nach Figur 3 jedoch die starke Überhöhung der Maximaltempe-

ratur des Synthesegases im Hot-Spot-Bereich. Das Synthesegas wird im Katalysatorbett 2 bis auf eine Temperatur von etwa  $770^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Ausgangstemperatur des Produktgases ist somit auch leicht erhöht gegenüber der Ausgangstemperatur des Produktgases beim Ausführungsbeispiel nach Figur 3, sie liegt jedoch noch unterhalb  $400^{\circ}\text{C}$ .

Im Ausführungsbeispiel nach Figur 5 weist der Methanisierungsreaktor 1c voneinander getrennte Rohrleitungssysteme für Verdampfer 15c und Überhitzer 16c auf. Der Verdampfer 14c ist ausschließlich im Ausgangsbereich C des Methanisierungsreaktors verlegt, der Hot-Spot-Bereich B wird nur durch Dampfüberhitzung gekühlt. Das Kühlmittel tritt in den Verdampfer bei diesem und in den folgenden Ausführungsbeispielen bereits mit Verdampfungstemperatur ein. Im Ausführungsbeispiel nach Figur 5 stellen sich im Hot-Spot-Bereich etwa die gleichen Temperaturen ein, wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 3. Das Synthesegas wird im Methanisierungsreaktor maximal auf ca.  $730^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Es wird jedoch eine stärkere Abkühlung des Produktgases erreicht, das Produktgas zieht mit einer Temperatur von etwa  $310^{\circ}\text{C}$  aus dem Methanisierungsreaktor ab.

Der in Figur 6 gezeigte Methanisierungsreaktor 1d ist hinsichtlich Verdampfer 15d und Überhitzer

16d in gleicher Weise ausgerüstet wie der Methanisierungsreaktor 1c nach Figur 5. Zusätzlich weist er jedoch im Eingangsbereich einen Kühlmittelvorwärmer 27 auf. Im Kühlmittelvorwärmer wird das Kühlmittel vor Eintritt in den Verdampfer 15d auf Verdampfungstemperatur gebracht und strömt erst im Anschluß daran zum Kühlmittelleingang 6 des Verdampfers. Das Kühlmittel wird im Kühlmittelvorwärmer im Gegenstrom zum Synthesegas geführt. Durch diese Abkühlung des Synthesegases bereits im Eingangsbereich A wird die maximale Erwärmung des Katalysatorbettes im Methanisierungsreaktor auf ca.  $700^{\circ}\text{C}$  begrenzt.

$700^{\circ}\text{C}$  als Maximaltemperatur im Hot-Spot-Bereich lassen sich auch beim Ausführungsbeispiel nach Figur 7 erreichen. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird der zu überhitzende Dampf im Überhitzer 16e im Gleichstrom zum Synthesegas geführt. Der Überhitzer 16e ist im Hot-Spot-Bereich und im Eingangsbereich des Methanisierungsreaktors 1e angeordnet. Dem Eingangsbereich wird der zu überhitzende Dampf mit Siedetemperatur zugeführt. Auch bei diesem Methanisierungsreaktor wird der Dampf auf eine Temperatur von etwa  $500^{\circ}\text{C}$  bei 100 bar erhitzt. Das Produktgas strömt mit einer Temperatur von etwa  $310^{\circ}\text{C}$  aus dem Methanisierungsreaktor ab.

Eine sehr starke Erniedrigung des Temperaturmaxi-

mums im Hot-Spot-Bereich wird durch die Ausbildung des Kühlsystems gemäß Figur 8 erreicht. Bei diesem Ausführungsbeispiel erstreckt sich der Verdampfer 15f des Kühlsystems über die gesamte Länge des Katalysatorbettes vom Ausgangsbereich C über den Hot-Spot-Bereich B bis zum Eingangsbereich A des Methanisierungsreaktors 1f. Der Überhitzer 16f ist im Hot-Spot-Bereich angeordnet, er ragt jedoch auch in den Ausgangsbereich C des Methanisierungsreaktors hinein, so daß sich Überhitzer und Verdampfer überlagern. Konstruktiv läßt sich die in diesem Falle notwendige Wärmeübertragung zugleich auf Überhitzer 16f und Verdampfer 15f zweckmäßig dadurch erreichen, daß die Dampfüberhitzungsleitungen innerhalb der die Katalysatorteilchen enthaltenden Katalysatorrohre verlaufen, so daß die Reaktionswärme sowohl an das zu verdampfende Kühlmittel, das die Katalysatorrohre umgibt, als auch an den zu überhitzenden Dampf abgebar ist. Bei dieser Ausführung läßt sich die Maximaltemperatur des Synthesegases bis auf  $650^{\circ}\text{C}$  herabsetzen, ohne daß sich die Qualität des Arbeitsmittels, nämlich bis auf  $500^{\circ}\text{C}$  bei 100 bar überhitzter Dampf verschlechtert und ohne Verringerung des Methangehaltes im Produktgas. Methanisierungsreaktoren dieser Art sind daher optimal zur Durchführung von Methanisierungsreaktion geeignet.

In Figur 2 sind für den zuletzt genannten Fall der Ausbildung des Kühlsystems nach Figur 8 der Massenfluß, die Gasanteile in Synthesegas und Produktgas, die Temperaturen und Drücke eingetragen. Im Ausführungsbeispiel werden in die Methanisierungsanlage 1,27 kg/s Synthesegas eingeführt, das folgende Gasanteile in Vol% enthält: 1 % H<sub>2</sub>O; 13,51 % CH<sub>4</sub>; 8,93 % CO; 10,07 % CO<sub>2</sub>; 67,48 % H<sub>2</sub>. Das Synthesegas wird im Vorwärmer 17 aus etwa 180<sup>0</sup>C erhitzt und im Teil 5a der Synthesegasleitung 5 mit Sattedampf vermischt. Mit einer Temperatur von 210<sup>0</sup>C bei einem Druck von 50 bar wird im Ausführungsbeispiel bei geschlossenem Bypass 5b das gesamte Synthesegas konvertiert und dabei weiter erwärmt. Es strömt mit einer Temperatur von 280<sup>0</sup>C an Synthesegas-eingang 13 in den Methanisierungsreaktor 1' ein.

Nach Umsetzung des Synthesegases im Methanisierungsreaktor erhält man am Produktgasausgang 14 ein Produktgas, das in Vol% 58,66 % H<sub>2</sub>O; 39,13 % CH<sub>4</sub>; 0 % CO; 0,35 % CO<sub>2</sub> und 1,89 % H<sub>2</sub> enthält. Das Produktgas strömt aus dem Methanisierungsreaktor bei einem Druck von 47 bar mit einer Temperatur von 350<sup>0</sup>C ab. Der Massenstrom des Produktgases in der Produktgasleitung beträgt 1,67 kg/s. Nach Durchströmen der Vorwärmer 8,

17 und 7 und nach Abscheidung von Wasser in den Flüssigkeitsabscheidern 18 und 19 erhält man am Gasaustritt 20 ein Produktgas mit einem Anteil von 94,6 %  $\text{CH}_4$ . Zum Abführen der in der Methanisierungsanlage entstehenden Wärme wird der Kühlmittelleitung 1,89 kg/s Kühlwasser mit einer Temperatur von ca.  $20^\circ\text{C}$  zugeführt. Das Kühlwasser wird in den Vorwärmern 7 und 8 bis auf eine Temperatur von  $260^\circ\text{C}$  erwärmt, mit der es im Ausführungsbeispiel in die Dampfkammer 24 eingeführt wird. In der Dampfkammer wird das Kühlwasser auf eine Temperatur von  $310^\circ\text{C}$  bei 100 bar gebracht und in den Verdampfer 15' eingeführt, in dem es bei einer Verdampfungstemperatur von  $311^\circ\text{C}$  verdampft. Der gebildete Dampf wird in die Dampfkammer 24 zurückgeführt und strömt über die Verbindungsleitung 25 in den Überhitzer 16' ein. Hier wird der Dampf auf  $500^\circ\text{C}$  bei 100 bar überhitzt. Es wird aus der Methanisierungsanlage 1,49 kg/s überhitzter Dampf abgeführt. Der restliche Dampf von 0,4 kg/s strömt von der Dampfkammer 24 über die Entnahmelinie 21' am Anschluß 22 in das Synthesegas ein.

Die in Figur 2 für Synthesegas und Kühlmittel eingetragenen Daten gelten mit geringen Abweichungen auch für die Methanisierungsanlage gemäß Figur 1. Sie sind als Daten außerhalb des Methanisierungsreaktors auch zutreffend für die Ausfüh-

rungsbeispiele nach Figur 3 bis 7. Zu berücksichtigen sind dabei lediglich die abweichenden Temperaturen für das Produktgas in den Ausführungsbeispielen nach Figuren 3 und 4 sowie die beim Ausführungsbeispiel nach Figur 4 gegenüber allen anderen Ausführungsbeispielen unter  $500^{\circ}\text{C}$  bleibende Temperatur für den vom Überhitzer abströmenden überhitzten Dampf. Die in Figuren 3 bis 7 wiedergegebenen Temperaturverläufe sind in soweit quantitativ, es handelt sich also um halbquantitative Kurvenbilder.

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur katalytischen Methanisierung eines Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Synthesegases in einem Feststoff-Katalysatorbett, das von einem Kühlmittel gekühlt wird, wobei das Synthesegas im Katalysatorbett nacheinander einen Eingangsbereich für das Synthesegas, einen Bereich mit hoher Synthesegastemperatur (Hot-Spot-Bereich) und einen Ausgangsbereich mit im wesentlichen abklingender Synthesegastemperatur durchströmt und wobei das Kühlmittel durch Übertragung der bei der Methanisierung entstehenden Wärme in überhitzten Dampf überführt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Kühlmittel zumindest im Ausgangsbereich des Katalysatorbettes bei Siedetemperatur verdampft und der gebildete Dampf im Hot-Spot-Bereich überhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Kühlmittel im Ausgangsbereich im Gegenstrom zum Synthesegas geführt und in den Ausgangsbereich mit einer Temperatur unterhalb Siedetemperatur eingeleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß der im Ausgangsbereich gebildete Dampf  
zur Überhitzung in den Eingangsbereich  
des Katalysatorbettes eingeführt wird und  
den Eingangsbereich und den Hot-Spot-Bereich  
im Gleichstrom zum Synthesegas durchströmt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß zur Verdampfung des Kühlmittels neben  
dem Ausgangsbereich auch der Hot-Spot-Bereich  
genutzt wird.
5. Methanisierungsreaktor zur Durchführung  
des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einem  
Zugang für zur Methanisierung geeignetem  
Synthesegas, das Kohlenmonoxid, Kohlendioxid  
und Wasserstoff enthält, mit einem vom  
Synthesegas durchströmbaren Feststoff-Kata-  
lysatorbett und einem Ausgang für methani-  
siertes Produktgas und mit einem das Kataly-  
satorbett kühlenden Kühlsystem, wobei der  
Katalysatorraum in Strömungsrichtung des  
Synthesegases gesehen einen Eingangsbereich  
für Synthesegas, einen Bereich mit hoher  
Synthesegastemperatur (Hot-Spot-Bereich)  
und einen Ausgangsbereich mit abklingender  
Synthesegastemperatur aufweist, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das Kühlsystem (3) im Ausgangsbereich-

(C) zur Verdampfung des Kühlmittels als Verdampfer (15, 15'), im Hot-Spot-Bereich (B) zur Überhitzung des entstandenen Kühlmitteldampfes als Überhitzer (16, 16') dient.

6. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Verdampfer (15') und Überhitzer (16') im Katalysatorbett (2) voneinander getrennte Leitungssysteme bilden.
7. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Verdampfer (15f) neben dem Ausgangsbereich (C) zumindest teilweise auch den Hot-Spot-Bereich (B) durchzieht.
8. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß dem Verdampfer (15') eine Dampfkammer (24) nachgeschaltet ist, an der eine zum Überhitzer (16') führende Dampfzuleitung (26) angeschlossen ist.
9. Methanisierungsreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche 5 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zum Einleiten von Dampf in eine Synthesegasleitung (5, 5a), die zum Synthesegaseingang (13) des Methanisierungsreaktors (1, 1') führt,

mit der Synthesegasleitung (5, 5a) eine Entnahmeleitung (21, 21') für Dampf verbunden ist.

10. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Synthesegasleitung (5) zwischen Anschluß (22) der Entnahmeleitung (21, 21') und Synthesegaseingang (13) am Methanisierungsreaktor (1, 1') ein Konvertierungsreaktor (23) angeordnet ist.
  
11. Methanisierungsreaktor nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß parallel zum Konvertierungsreaktor (23) ein regulierbarer Bypass (5b) geführt ist.





FIG. 3

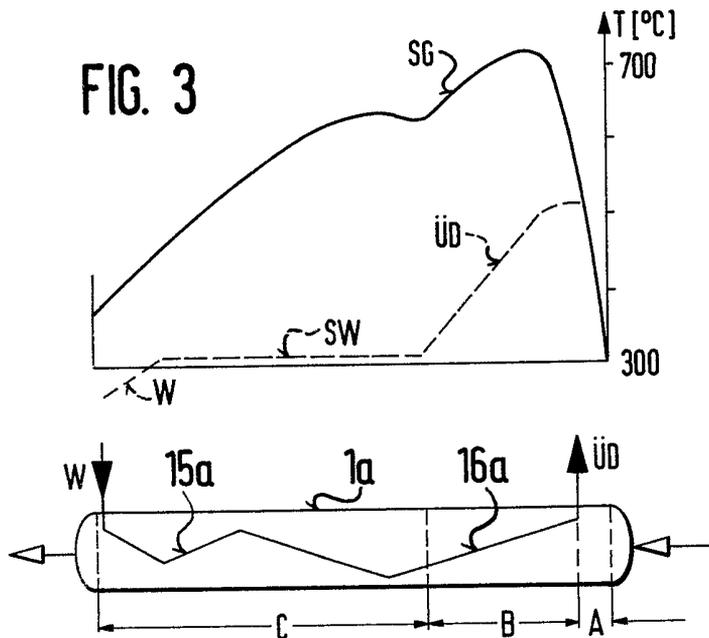
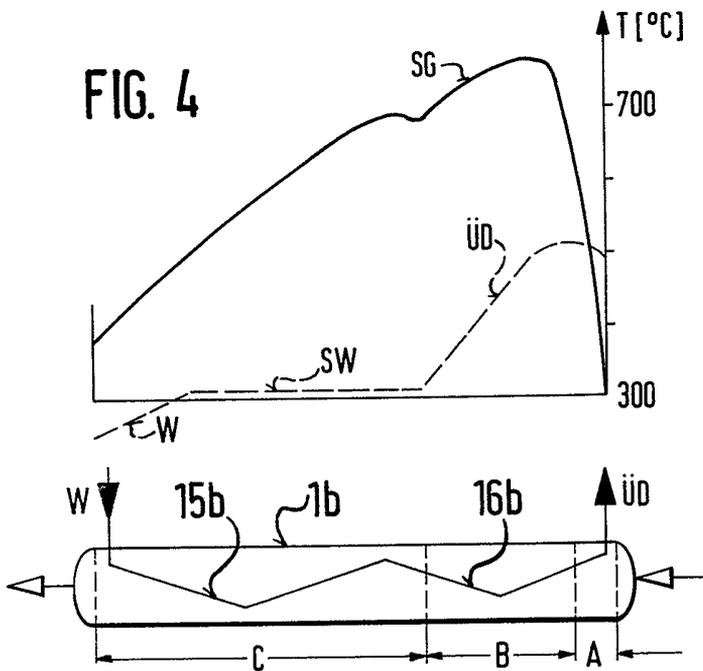
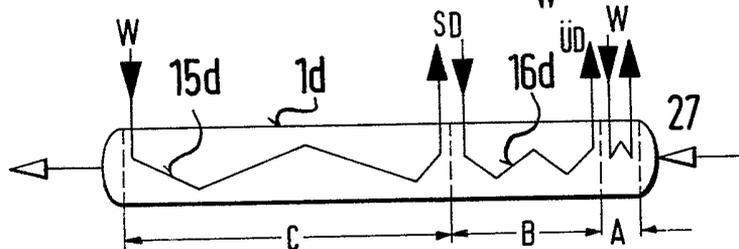
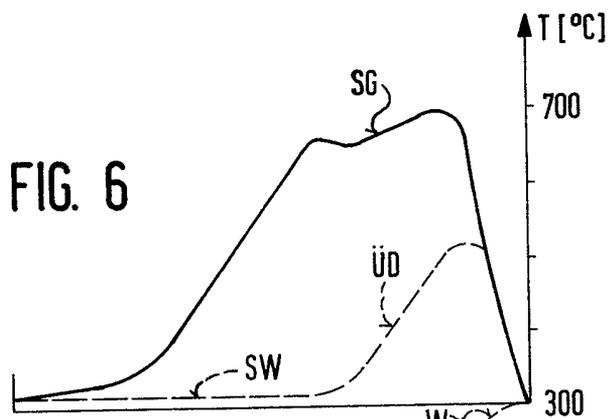
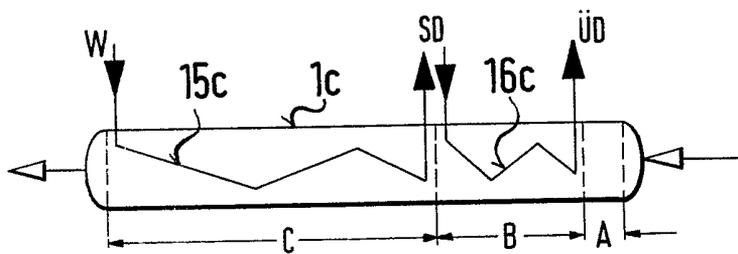
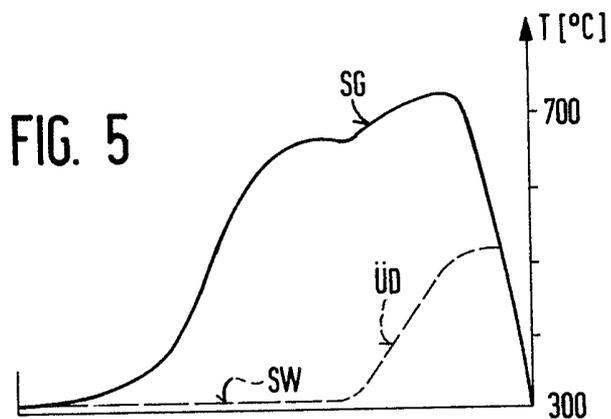
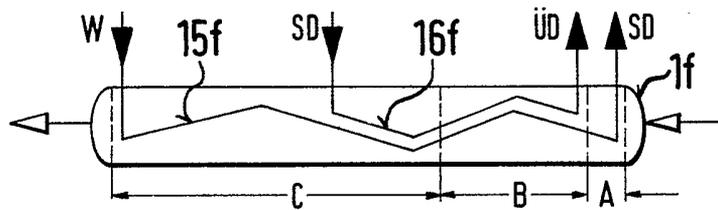
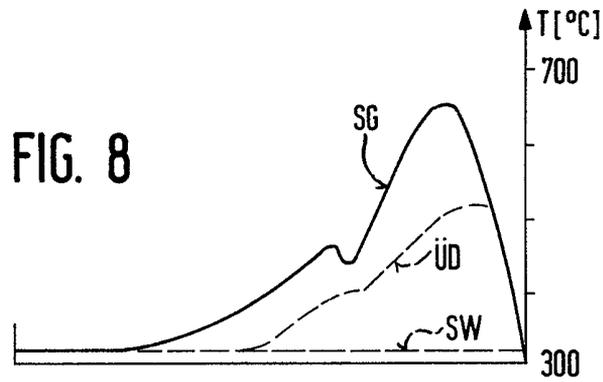
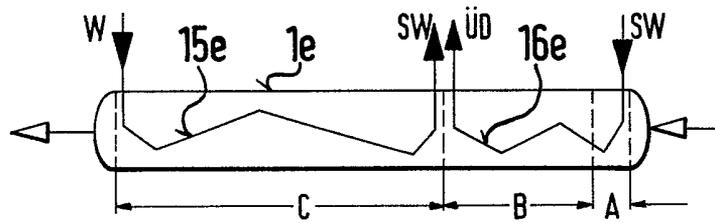
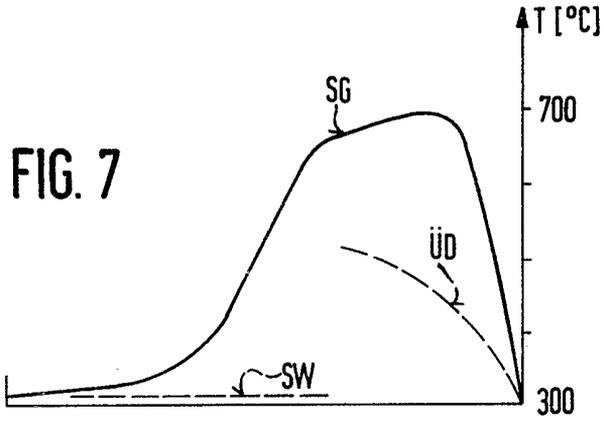


FIG. 4









EP 87105491.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	DE - A1 - 2 834 589 (THYSSENGAS GMBH) * Ansprüche 1,10-12; Seite 5, letzter Absatz; Seite 6, letzter Absatz; Seite 7, erster Absatz; Seite 8, Absätze 3, 4; Seite 10, zweiter Absatz; Fig. *	1,8,9	C 07 C 9/04 C 07 C 1/02
	--		
A	DE - A1 - 2 705 141 (LINDE AG) * Seite 11, Zeilen 7-23; Fig. 2; Ansprüche 1,7,8,15 *	1,2	
	--		
A	US - A - 4 431 751 (HÖHLEIN et al.) * Zusammenfassung *	1	
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 9/00 C 07 C 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-07-1987	Prüfer KÖRBER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	