



(10) **DE 10 2010 008 857 A1** 2011.08.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 008 857.9**

(22) Anmeldetag: **22.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **25.08.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 29/153 (2006.01)**

C07C 31/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Lurgi GmbH, 60439, Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Hackel, Philipp Marius, Dr., 61250, Usingen, DE;

Schlichting, Holger, Dr., 65719, Hofheim, DE;

Wurzel, Thomas, Dr., 61440, Oberursel, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 05 572 A1

US 2007/02 58 883 A1

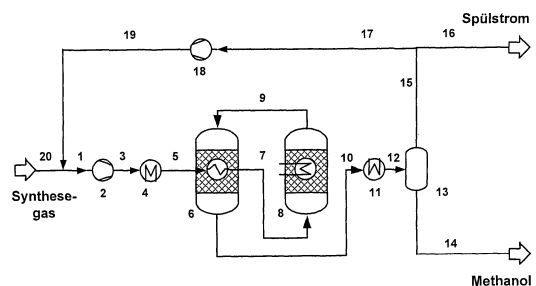
US 51 79 129 A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Methanol**

(57) Zusammenfassung: Bei der Herstellung von Methanol mittels eines katalytischen Verfahrens mit mehreren, hintereinandergeschalteten Synthesestufen, in denen die Schärfe der Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas von der ersten bis zur letzten Reaktionsstufe in Strömungsrichtung abnimmt, wird in der ersten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein erster Katalysator mit geringer Aktivität, aber hoher Langzeitstabilität und in der letzten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein zweiter Katalysator mit hoher Aktivität, aber geringer Langzeitstabilität eingesetzt.



Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Methanol

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methanol, bei dem durch optimierte Auswahl der eingesetzten Katalysatoren die Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu einem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren deutlich verbessert wird. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur optimierten Methanolsynthese in einem mehrstufigen Prozess. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Umrüstung einer bestehenden Anlage zur Herstellung von Methanol.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Methanol durch katalytische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden enthaltendem Synthesegas sind der Fachwelt seit langer Zeit bekannt. So wird in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release, Kapitel „Methanol“, Unterkapitel 5.2 „Synthesis“ ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Methanol beschrieben.

[0003] Ein moderneres, zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Methanol ist beispielsweise aus der Patentschrift EP 0 790 226 B1 bekannt. Dort wird ein Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden enthaltender Synthesegasstrom in zwei Reaktionsstufen in einem wassergekühlten Methanolsynthesereaktor, gefolgt von einem gasgekühlten Methanolsynthesereaktor, umgesetzt. In der letztgenannten Reaktionsstufe wird das Synthesegas vor Eintritt in den wassergekühlten Methanolsynthesereaktor durch indirekten Wärmeaustausch vorgewärmt. Es werden in beiden Synthesereaktoren üblicherweise dieselben Methanolsynthesekatalysatoren auf Kupferbasis verwendet. Bei dem beschriebenen Verfahren wird der wassergekühlte Reaktor typischerweise mit höherer Synthesegas-Eintrittstemperatur betrieben als ein wassergekühlter Reaktor in einem einstufigen Verfahren zur Methanolsynthese, um Dampf mit höherem Druck bereitstellen zu können. Ferner wird dieser Reaktor mit noch nicht abreagiertem Synthesegas beaufschlagt. Aufgrund der hohen Exothermie der Methanolsynthese ist daher eine sehr gute Temperaturkontrolle des Reaktors notwendig, um eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden, die zu seiner vorzeitigen Desaktivierung durch Verlust an aktiver Metalloberfläche aufgrund einer Koagulation der Metallkristallite, der so genannten Sinterung, führen würde. Neben diesem thermischen Effekt ist ferner aus dem Stand der Technik bekannt, dass Metall/Träger-Katalysatoren, wie auch der kupferbasierte Methanolsynthesekatalysator, unter Einfluss von Kohlenmonoxid zu einer Restrukturierung ihrer Oberfläche neigen, die zum Verlust an aktiver Metalloberfläche durch Sinterung und mithin zum Aktivitätsverlust führt. Als beispielhafte Referenz kann die Publikation von Nihou et al., Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique (1988), 85(3), S. 441–448 genannt werden, in der mittels EPMA-Untersuchungen gezeigt werden konnte, dass sich die Oberfläche von Katalysatoren des Typs $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ bei der Umsetzung von Kohlenoxiden mit Wasserstoff unter Methanolsynthesebedingungen dynamisch restrukturiert. Diese Restrukturierung ist bei hohen Kohlenoxid-Partialdrücken stärker ausgeprägt als bei niedrigen Kohlenoxid-Partialdrücken.

[0004] Aktuelle Entwicklungen von Katalysatoren zur Methanolsynthese zielen dagegen eher darauf ab, Katalysatoren bereitzustellen, die eine hohe Syntheseaktivität bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen aufweisen. So wird in Produktbroschüren aktuell am Markt erhältlicher Katalysatoren für die Methanolsynthese auf deren erhöhte Syntheseaktivität bei tiefen Temperaturen verwiesen; als Beispiel sei die Broschüre „MK-121 – High activity methanol synthesis catalyst“ (Haldor Topsoe A/S) genannt, die im Internet unter <http://www.topsoe.com/> erhältlich ist. Ermöglicht wird diese gesteigerte Tieftemperaturaktivität durch eine erhöhte Dispersion des Kupfers auf der Katalysatoroberfläche. Entwicklungen anderer Katalysatorhersteller gehen in dieselbe Richtung; so bietet die Süd-Chemie AG den Methanolsynthesekatalysator MegaMax[®] 800 als Weiterentwicklung des Katalysators MegaMax[®] 700 an, wobei sich der erstgenannte, neuentwickelte Katalysator durch eine höhere Aktivität bei tiefen Temperaturen aufgrund optimierter Kupferdispersion auszeichnet (Nitrogen + Syngas 290, 11-12 (2007), 26–42).

[0005] Generell sind allerdings Metall/Träger-Katalysatoren mit hoher Dispersion für die Desaktivierung infolge Sinterung anfälliger. So konnten Monzón et al. in Applied Catalysis A: General 248 (2003), 279–289 zeigen, dass die Geschwindigkeit der Dispersionsabnahme von Edelmetall/Träger-Katalysatoren einem kinetischen Ansatz der Art

$$dD_r/dt = \psi_D(D_r - D_{rr})^n$$

folgt, wobei D_r die relative Dispersion ist, die über die Beziehung $D_r = D/D_0$ definiert wird, in der D der Absolutwert der Dispersion zum Zeitpunkt t und D_0 der Absolutwert der Dispersion zum Zeitpunkt Null ist. D_{rr} ist der Grenzwert der relativen Dispersion für $t \rightarrow \infty$; ψ_D ist die kinetische Konstante der Desaktivierung. n ist die kinetische Ordnung der Desaktivierungsreaktion; in der oben genannten Literaturstelle wird angegeben,

dass diese für alle in der Literatur publizierten Daten zur Desaktivierungskinetik von Edelmetall/Träger-Katalysatoren aufgrund von Sinterung mit $n = 1$ bis 2 zufriedenstellend beschrieben werden kann. Daraus folgt, dass bei Einsatz eines hochdispersen Edelmetall/Träger-Katalysators bei sonst gleichen Bedingungen mit einer rascheren relativen Dispersionsabnahme zu rechnen ist. Eine raschere Dispersionsabnahme führt zu einem rascheren Aktivitätsverlust und folglich zu einer geringeren Langzeitstabilität des Katalysators. Dies ist ökonomisch besonders nachteilig, da für die neu entwickelten Katalysatorgenerationen mit höherer Dispersion seitens Hersteller zumeist ein höherer Kaufpreis gefordert wird.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die oben genannten Nachteile zu vermeiden und ein neues, robustes, wirtschaftlich vorteilhaftes sowie technisch einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von Methanol unter Beibehaltung der Vorteile der mehrstufigen Fahrweise zur Verfügung zu stellen.

[0007] Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1 in Verbindung mit den Merkmalen des Oberbegriffs im Wesentlichen dadurch gelöst, dass bei einem Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methanol aus Synthesegas, bei dem mindestens zwei, Katalysator enthaltende Reaktionsstufen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwendet werden, in denen Synthesegas jeweils mindestens teilweise zu Methanol umgesetzt wird, wobei die Schärfe der Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas von der ersten bis zur letzten Reaktionsstufe in Strömungsrichtung abnimmt, in der ersten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein erster Katalysator mit geringer Aktivität und in der letzten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein zweiter Katalysator mit hoher Aktivität eingesetzt wird.

[0008] Zwar ist aus dem oben beschriebenen Stand der Technik an sich bekannt, dass eine gegenläufige Beziehung zwischen Dispersion bzw. Aktivität und Langzeitstabilität von Edelmetall/Träger-Katalysatoren besteht. Interessant ist in der oben beschriebenen Arbeit von Monzón et al. die Verwendung des Grenzwertes D_{rr} für die relative Dispersion, unter den die relative Dispersion auch bei sehr langen Betriebszeiten für definierte Reaktionsbedingungen nicht weiter absinkt. Dies bedeutet, dass auch bereits sehr lange im Betrieb befindliche Edelmetall/Träger-Katalysatoren eine von Null verschiedene Dispersion und damit Restaktivität aufweisen. Überraschend wurde nun gefunden, dass diese für Edelmetall/Träger-Katalysatoren beobachtete, gegenläufige Korrelation zwischen der Dispersion bzw. Aktivität einerseits und der Langzeitstabilität andererseits auf kupferbasierte Katalysatoren zur Methanolsynthese übertragbar ist, und zu einer technischen Lehre führt, die im Wesentlichen die Aufgabe der vorliegenden Erfindung löst.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, in einem Verfahren zur Methanolsynthese mit mehr als zwei Reaktionsstufen mindestens einen weiteren, dritten Katalysator mit mittlerer Aktivität einzusetzen. Auf diese Weise wird eine optimale Anpassung der eingesetzten Katalysatoren an die in der jeweiligen Reaktionsstufe vorherrschende Schärfe der Reaktionsbedingungen erreicht.

[0010] Eine alternative Ausführungsform der Erfindung sieht vor, in einem Verfahren zur Methanolsynthese mit mehr als zwei Reaktionsstufen lediglich zwei verschiedene Katalysatoren mit unterschiedlicher Aktivität einzusetzen. Zwar wird auf diese Weise eine geringfügig schlechtere Anpassung der eingesetzten Katalysatoren an die in der jeweiligen Reaktionsstufe vorherrschende Schärfe der Reaktionsbedingungen erreicht als bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform; jedoch führt die Beschränkung auf zwei verschiedene Katalysatortypen zu logistischen Vorteilen und damit wiederum zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

[0011] Vorteilhafterweise sind alle verwendeten Katalysatoren kupferbasiert. Methanolsynthesekatalysatoren des Typs $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ werden praktisch in allen heute betriebenen industriellen Anlagen für die Methanolsynthese eingesetzt und werden vom Handel mit unterschiedlichen Kupferdispersionen und mithin unterschiedlichen Aktivitätsgraden bereitgehalten.

[0012] Besonders vorteilhaft ist es, dass die mindestens zwei Reaktionsstufen in einen Kreislauf für nicht umgesetztes Synthesegas integriert sind. Auch bei den heute erhältlichen, hochaktiven Katalysatoren zur Methanolsynthese wird pro Durchgang durch eine Reaktionsstufe jeweils nur ein Teilumsatz des Synthesegases zu Methanol erzielt, so dass die Rückführung nicht umgesetzten Synthesegases zu den Reaktionsstufen ökonomisch sinnvoll und notwendig ist. Die Kreislauffahrweise dient ferner in an sich bekannter Weise zur Temperaturkontrolle in den Reaktionsstufen aufgrund der stark exothermen Reaktion.

[0013] In Weiterbildung der Erfindung wird strömungsmäßig vor dem Synthesekreislauf mindestens eine weitere, Katalysator enthaltende Reaktionsstufe als Vorreaktor zur teilweisen Umsetzung von Synthesegas zu Methanol angeordnet, wobei der Katalysator eine geringere Aktivität aufweist als die strömungsmäßig erste Re-

aktionsstufe innerhalb des Synthesegaskreislaufes. Der Gebrauch von Vorreaktoren in der Methanolsynthese vor dem Synthesegaskreislauf ist an sich bekannt und wird beispielsweise in der Druckschrift DE 10126719 A1 beschrieben. Da sich die Reaktionsbedingungen im Vorreaktor durch eine besonders hohe Schärfe auszeichnen, bietet gerade hier die Verwendung eines Methanolsynthesekatalysators mit geringer Aktivität, aber hoher Langzeitstabilität besonders große Vorteile.

[0014] Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren dadurch weitergebildet, dass strömungsmäßig nach dem Synthesegaskreislauf mindestens eine weitere, Katalysator enthaltende Reaktionsstufe als Nachreaktor zur teilweisen Umsetzung von Synthesegas zu Methanol angeordnet ist, wobei der Katalysator eine höhere Aktivität aufweist als die strömungsmäßig letzte Reaktionsstufe innerhalb des Synthesegaskreislaufes. Da das in den Nachreaktor eintretende Synthesegas bereits weitgehend abreagiert ist, kann hier die höhere Aktivität des Katalysators optimal ausgenutzt werden. Da vor der Aufgabe des Synthesegases auf den Nachreaktor das zuvor synthetisierte Methanol durch Abkühlung und Kondensation entfernt wird, kann die hohe Aktivität des Methanolsynthesekatalysators vorteilhafterweise dadurch ausgenutzt werden, dass das Synthesegas vor Eintritt in den Nachreaktor auf im Vergleich zum letzten Methanolsynthesereaktor innerhalb des Synthesegaskreislaufes niedrigere Temperaturen aufgeheizt werden muss, was den Energiehaushalt des Gesamtprozesses verbessert.

[0015] In Weiterbildung der Erfindung wird ein Katalysator geringerer Aktivität nicht aus dem Handel bezogen, sondern es wird ein solcher Katalysator dadurch bereitgestellt, dass ein in einem Verfahren zur katalytischen Methanolsynthese bereits eingesetzter, teildesaktivierter Methanolsynthesekatalysator als Katalysator geringerer Aktivität im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird. Eine besondere Ausgestaltung dieser Weiterbildung sieht vor, den teildesaktivierten Katalysator aus der strömungsmäßig letzten Reaktionsstufe zu entfernen, diese Reaktionsstufe mit frischem, hochaktivem Katalysator zu befüllen und den zuvor entfernten, teildesaktivierten Katalysator in einer strömungsmäßig vorgelagerten, beispielsweise der ersten Reaktionsstufe, einzusetzen. Hierzu ist es gegebenenfalls erforderlich, den teildesaktivierten Katalysator vor seinem Ausbau aus der strömungsmäßig letzten Reaktionsstufe auf dem Fachmann bekannte Weise, beispielsweise durch kontrollierte Oxidation, gegenüber Luft zu inertisieren, und diesen nach Einbau in einer strömungsmäßig vorgelagerten Reaktionsstufe zum Beispiel durch Behandlung mit reduzierenden Gasen zu reaktivieren. Bei dieser Vorgehensweise wird nur frischer, hochaktiver Katalysator aus dem Handel bezogen, dessen Gebrauchszeitraum erfindungsgemäß verlängert werden kann, wodurch sich weitere ökonomische Vorteile ergeben und die Menge des zu entsorgenden, desaktivierten Katalysators verringert wird.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind zwei Reaktionsstufen innerhalb des Synthesegaskreislaufes vorhanden, wobei die Umsetzung des Synthesegases zunächst in einem wassergekühlten Reaktor und anschließend in einem gasgekühlten Reaktor erfolgt.

[0017] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Umrüstung einer bestehenden Anlage zur Herstellung von Methanol aus Synthesegas, wobei mindestens zwei, Katalysator enthaltende Reaktionsstufen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwendet werden, in denen Synthesegas jeweils mindestens teilweise zu Methanol umgesetzt wird, wobei die Schärfe der Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas von der ersten bis zur letzten Reaktionsstufe in Strömungsrichtung abnimmt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator in der ersten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe entfernt und gegen einen Katalysator mit geringer Aktivität ausgetauscht wird. Eine alternative Ausführungsform dieses Verfahrens sieht vor, bei der turnusmäßigen Außerbetriebnahme eines Verfahrens zur Methanolsynthese mit wasser- und gasgekühltem Reaktor gemäß Stand der Technik den gealterten, teildesaktivierten Katalysator im wassergekühlten Reaktor zu belassen und den ebenfalls gealterten, teildesaktivierten Katalysator im gasgekühlten Reaktor gegen frischen, hochaktiven Katalysator zu ersetzen.

[0018] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und der Zeichnungen. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination die Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0019] Es zeigt die einzige [Fig. 1](#) schematisch eine Anlage zur Herstellung von Methanol nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dort wird ein Wasserstoff und Kohlenstoffoxide enthaltender Synthesegasstrom über Leitung **1** einem Verdichter **2** zugeführt und von diesem auf den Reaktionsdruck von typischerweise 5 bis 10 MPa gebracht. Der verdichtete Synthesegasstrom wird über Leitung **3** einem Wärmetauscher **4** zugeführt und in diesem auf die Reaktionstemperatur gebracht, wobei zumeist der Wärmetausch gegen den heißen

Produktgasstrom aus dem letzten Synthesereaktor erfolgt (nicht dargestellt in [Fig. 1](#)). Der vorgeheizte Synthesegasstrom tritt über Leitung **5** in den gasgekühlten Synthesereaktor **6** ein, wird hier allerdings noch nicht chemisch umgesetzt, sondern dient zunächst als Kühlgas zur Aufnahme der in Reaktor **6** freigesetzten Reaktionswärme. Gleichzeitig wird das Kühlgas auf Reaktionstemperatur auf eine Temperatur von 220 bis 280°C aufgeheizt und tritt dann über Leitung **7** in den wassergekühlten Synthesereaktor **8** ein. Hier erfolgt bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C die teilweise Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenoxiden an einem Methanolsynthesekatalysator, wobei ein Produktgemisch erhalten wird, das Methanoldampf, Wasserdampf sowie nicht umgesetztes Synthesegas enthält. Über Leitung **9** wird das Produktgemisch aus dem wassergekühlten Synthesereaktor **8** abgeführt und dem gasgekühlten Synthesereaktor **6** aufgegeben, wobei im Leitungsweg der Leitung **9** optional ein weiterer Wärmetauscher (nicht gezeigt in [Fig. 1](#)) zur Anpassung der Temperatur des in den gasgekühlten Reaktor eintretenden Synthesegasstroms angebracht sein kann. Hier erfolgt bei Temperaturen zwischen 150 und 300°C die weitere Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenoxiden an einem Methanolsynthesekatalysator, wobei ein Produktgemisch erhalten wird, das wiederum Methanoldampf, Wasserdampf sowie nicht umgesetztes Synthesegas enthält. Im ersten, wassergekühlten Synthesereaktor wird ein Methanolsynthesekatalysator normaler Aktivität verwendet (nachfolgend auch als Standardtyp bezeichnet), wohingegen im zweiten, gasgekühlten Synthesereaktor ein hochaktiver und für tiefere Reaktionstemperaturen optimierter Methanolsynthesekatalysator eingesetzt wird. Die Reaktionstemperatur im zweiten, gasgekühlten Synthesereaktor liegt daher deutlich unter derjenigen im ersten, wassergekühlten Synthesereaktor, um die Desaktivierungsgeschwindigkeit des hochaktiven Methanolsynthesekatalysator möglichst gering zu halten. Alternativ kann sie auch gleich derjenigen im ersten, wassergekühlten Synthesereaktor sein oder sogar über dieser liegen, wenn der CO-Gehalt des Synthesegases durch Abreaktion im ersten, wassergekühlten Synthesereaktor stark genug abgesenkt wurde. Die Raumgeschwindigkeit beträgt sowohl im wassergekühlten als auch im gasgekühlten Synthesereaktor typischerweise 5000 bis 30000 m³/(m³·h). Die freigesetzte Reaktionswärme dient, wie oben erläutert, der Aufheizung des Synthesegases auf die Reaktionstemperatur, sowie der Erzeugung von Dampf im wassergekühlten Reaktor. Das Produktgasgemisch verlässt den gasgekühlten Synthesereaktor über Leitung **10**. Nach Abkühlung im Wärmetauscher **11** gelangt das Produktgasgemisch über Leitung **12** in den Abscheider **13**, wo Methanol als Rohmethanol abgetrennt und über Leitung **14** der weiteren Produktaufarbeitung zugeführt wird. Diese kann in an sich bekannter, aber nicht in der Figur dargestellter Weise durch Destillation oder Rektifikation erfolgen. Das im Abscheider erhaltene Gasprodukt wird über Leitung **15** abgeführt und in einen Spülstrom, der über Leitung **16** abgeführt wird, und einen Kreislaufstrom, der über Leitung **17** dem Kreislaufverdichter **18** zugeführt wird, aufgetrennt. Über den Spülstrom werden Inert-Komponenten aus dem Verfahren ausgeschleust. Über Leitung **19** wird der Kreislaufstrom zum Synthesereaktor **6** zurückgeführt, wobei über Leitung **20** frisches Synthesegas herangeführt und mit dem Kreislaufstrom vereinigt wird. Das Verhältnis von Kreislaufstrom zu frischem Synthesegasstrom wird als Kreislaufverhältnis bezeichnet. Es liegt üblicherweise zwischen 0.5 und 7 m³/m³.

[0020] Mit der Erfindung wird somit ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Methanol vorgeschlagen, das sich dadurch auszeichnet, dass bestehende, mehrstufige Anlagen zur Methanolsynthese ohne Umbauten weiterverwendet werden können. Durch den geringeren Marktpreis von Methanolsynthesereaktoren geringerer Aktivität ergeben sich wirtschaftliche Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ferner können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren teildesaktivierte Methanolsynthesekatalysatoren vorteilhaft weiterverwendet werden. Hierdurch erhöht sich die Nutzungsdauer der Katalysatoren. Ferner wird die Menge des zu entsorgenden Katalysators verringert, wodurch sich Vorteile bezüglich der Umweltverträglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben.

Zahlenbeispiele

[0021] Zur Beurteilung der Aktivität und des Desaktivierungsverhaltens zweier Methanolsynthesekatalysatoren Typ A (Standardtyp, normale Aktivität) und Typ B (optimiert für hohe Aktivität bei tieferen Temperaturen) wurden Langzeitversuche in gleichartigen, parallelgeschalteten Festbettreaktoren mit Siedewasserkühlung durchgeführt. Die Reaktoren wurden dabei mit Synthesegas gleicher Zusammensetzung und gleichen Volumenstroms im geraden Durchgang ohne Synthesegastrückführung beaufschlagt. Eintrittstemperatur und Druck waren in beiden Festbettreaktoren gleich.

Katalysatordaten	Reaktor 1	Reaktor 2
Katalysatortyp	Typ A	Typ B
Originalform (mm)	6 × 4 (Tablette)	6 × 4 (Tablette)

Schüttgewicht (kg/l)	1,10	1,12
Eingesetztes Volumen (ml)	30,0	29,4
Eingesetzte Masse (g)	32,9	32,9

[0022] Der Vergleichstest wurde mit Synthesegas der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung durchgeführt.

CO ₂	8 vol%
CO	6 vol%
H ₂	59,5 vol%
CH ₄	19,5 vol%
N ₂	7 vol%
Eintrittstemperatur:	230°C (270°C zwischen 630 und 700 h)
Druck:	59 bar
Raumgeschwindigkeit:	16.000 m ³ /(m ³ ·h)

[0023] In der nachfolgenden Tabelle wird der gemessene CO-Umsatz für verschiedene Laufzeiten der Katalysatoren dargestellt.

Laufzeit/h	CO-Umsatz/% Katalysator Typ A	CO-Umsatz/% Katalysator Typ B
120	70	68
440	67	58
760	61	49

[0024] Wie der Tabelle zu entnehmen ist, liegen die CO-Umsätze für die Katalysatortypen A und B nach 120 h Laufzeit auf einem vergleichbaren Niveau von 70 bzw. 68%. Nach 440 h Laufzeit beträgt der Unterschied zwischen den gemessenen CO-Umsätzen bereits 9%, nach 760 h Laufzeit sogar 12%. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Reaktionstemperatur zwischen 630 und 700 h Laufzeit von 230 auf 270°C angehoben wurde. Offensichtlich neigt der Katalysatortyp B (optimiert für hohe Aktivität bei tieferen Temperaturen) bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen, wie sie für die Methanolsynthese mit Methanolsynthesekatalysatoren des Standardtyps typisch sind, zu einem rascheren Aktivitätsverlust.

Bezugszeichenliste

1	Leitung
2	Verdichter
3	Leitung
4	Wärmetauscher
5	Leitung
6	gasgekühlter Synthesereaktor
7	Leitung
8	wassergekühlter Synthesereaktor
9–10	Leitung
11	Wärmetauscher
12	Leitung
13	Abscheiden
14–17	Leitung
18	Verdichter
19–20	Leitung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0790226 B1 [0003]
- DE 10126719 A1 [0013]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release, Kapitel „Methanol“, Unterkapitel 5.2 „Synthese“ [0002]
- Nihou et al., Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique (1988), 85(3), S. 441–448 [0003]
- <http://www.topsoe.com/> [0004]
- Nitrogen + Syngas 290, 11-12 (2007), 26–42 [0004]
- Monzón et al. in Applied Catalysis A: General 248 (2003), 279–289 [0005]
- Monzón et al. [0008]

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methanol aus Synthesegas, wobei mindestens zwei, Katalysator enthaltende Reaktionsstufen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwendet werden, in denen Synthesegas jeweils mindestens teilweise zu Methanol umgesetzt wird, wobei die Schärfe der Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas von der ersten bis zur letzten Reaktionsstufe in Strömungsrichtung abnimmt, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der ersten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein erster Katalysator mit geringer Aktivität und in der letzten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe ein zweiter Katalysator mit hoher Aktivität eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei mehr als zwei Reaktionsstufen mindestens ein weiterer, dritter Katalysator mit mittlerer Aktivität und mittlerer Langzeitstabilität eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass alle Katalysatoren kupferbasiert sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei Reaktionsstufen in einen Kreislauf für nicht umgesetztes Synthesegas integriert sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass strömungsmäßig vor dem Synthesegaskreislauf mindestens eine weitere, Katalysator enthaltende Reaktionsstufe als Vorreaktor zur teilweisen Umsetzung von Synthesegas zu Methanol angeordnet ist, wobei der Katalysator eine geringere Aktivität aufweist als die strömungsmäßig erste Reaktionsstufe innerhalb des Synthesegaskreislaufes.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass strömungsmäßig nach dem Synthesegaskreislauf mindestens eine weitere, Katalysator enthaltende Reaktionsstufe als Nachreaktor zur teilweisen Umsetzung von Synthesegas zu Methanol angeordnet ist, wobei der Katalysator eine höhere Aktivität aufweist als die strömungsmäßig letzte Reaktionsstufe innerhalb des Synthesegaskreislaufes.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen innerhalb des Synthesegaskreislaufes vorhanden sind, wobei die Umsetzung des Synthesegases zunächst in einem wassergekühlten Reaktor und anschließend in einem gasgekühlten Reaktor erfolgt.
8. Herstellung von Katalysatoren geringerer Aktivität, insbesondere zur Verwendung in einem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren bei ihrem Einsatz zur Methanolsynthese deaktiviert werden.
9. Verwendung von hochaktivem, aber teildesaktiviertem Katalysator in einer Reaktionsstufe mit schärferen Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas, insbesondere in einem Verfahren nach Anspruch 1.
10. Verfahren zur Umrüstung einer bestehenden Anlage zur Herstellung von Methanol, wobei mindestens zwei, Katalysator enthaltende Reaktionsstufen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verwendet werden, in denen Synthesegas jeweils mindestens teilweise zu Methanol umgesetzt wird, wobei die Schärfe der Reaktionsbedingungen, gemessen an der Reaktionstemperatur und/oder der Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas von der ersten bis zur letzten Reaktionsstufe in Strömungsrichtung abnimmt, dadurch gekennzeichnet,
 - (a) dass der Katalysator in der ersten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe entfernt und gegen einen Katalysator mit geringerer Aktivität ausgetauscht wird oder
 - (b) dass der Katalysator in der letzten von Synthesegas durchströmten Reaktionsstufe entfernt und gegen einen Katalysator mit höherer Aktivität ausgetauscht wird oder
 - (c) dass beide Schritte (a) und (b) durchgeführt werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

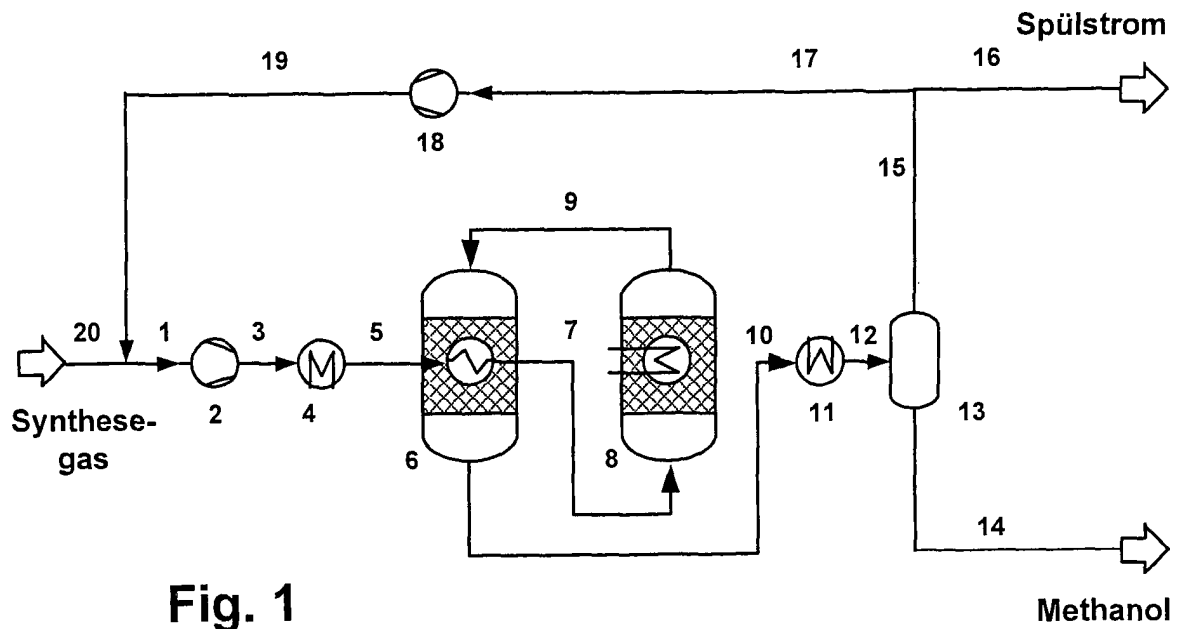


Fig. 1