



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 10 L 3/00
C 07 C 9/04
C 07 C 1/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

630 402

⑳① Gesuchsnummer: 11125/77

⑳③ Inhaber:
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt
a.M. (DE)

⑳② Anmeldungsdatum: 12.09.1977

⑳③ Priorität(en): 13.09.1976 DE 2641113

⑳⑦ Erfinder:
Dipl.-Ing. Heinz Jockel, Klein-Gerau (DE)
Dr. Friedrich W. Möller, Friedrichsdorf (DE)
Dipl.-Ing. Hans Günter Mörtel, Frankfurt a.M.
(DE)
Dipl.-Ing. Hans J. Renner, Frankfurt a.M. (DE)

⑳④ Patent erteilt: 15.06.1982

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

⑳④ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑳④ Verfahren zur Erzeugung eines Heizgases durch katalytische Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf.

⑳⑦ Erzeugung von methanhaltigem Heizgas mit geringem Kohlenmonoxidgehalt ohne Luftzufuhr durch Umsetzung von Wasserdampf mit Methanol im Gewichtsverhältnis 0,5 - 1,5 bei Eintrittstemperatur 300 - 500 °C in einem adiabatisch wirkenden Reaktor bei 10 - 40 bar und Kühlung des Produktgases und gegebenenfalls anschließender Entfernung von CO₂. Durch Nachbehandlung mit Wasserdampf in einer Methanisierungsstufe an nickelhaltigem Katalysator ist ein mit Erdgas austauschbares Gas mit einem Methangehalt von mehr als 90 Vol.% erhältlich.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung eines methanhaltigen Heizgases durch Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf unter erhöhtem Druck an einem nickelhaltigen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserdampf mit Methanol im Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 1,5 bei einer Eintrittstemperatur von 300 bis 500°C in einem adiabatisch arbeitenden Reaktor bei einem Druck im Bereich von 10 bis 40 bar umgesetzt werden und dass das Produktgas, das den Reaktor mit einer Temperatur von 500 bis 700°C verlässt, anschliessend gekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Erzeugung von Stadtgas mit einem oberen Heizwert von 4000 bis 5000 kcal/Nm³, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgas aus dem Reaktor mit einer Temperatur von 580 bis 700°C abgezogen, gekühlt und gegebenenfalls teilweise von CO₂ befreit wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Erzeugung eines mit Erdgas austauschbaren Gases mit einem Methangehalt von über 90 Vol.%, dadurch gekennzeichnet, dass das Produktgas auf 250 bis 350°C gekühlt, an nickelhaltigem Katalysatormaterial in mindestens einer Methanisierungsstufe umgesetzt und aus dem methanisierten Gas CO₂ ausgewaschen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Nickelgehalt von 25 bis 50 Gew.-% aufweist, und mindestens 5 Gew.-% Tonerdeschmelzzement und mindestens 5 Gew.-% Zirkondioxid oder Titandioxid enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines methanhaltigen Heizgases durch Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf unter erhöhtem Druck an einem nickelhaltigen Katalysator.

Bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Stadtgas oder auch von mit Erdgas austauschbarem Heizgas arbeiten mit hohem Wirkungsgrad und erzeugen ein Gas von ausgezeichneter Qualität für die Verteilung in die entsprechenden Erdgas- oder Stadtgasnetze. Bekannt ist auch, die Kapazität von Naphthaspaltanlagen zur Heizgaserzeugung für Zeiten des Spitzenbedarfs durch Methanolzugabe zu vergrössern. Dabei wird verdampftes Methanol in wasserdampfhaltiges Spaltgas von etwa 400°C zugegeben. An einem für die CO-Konvertierung geeigneten Katalysator wird das Gemisch katalytisch in ein heizwertreiches Gas umgesetzt. Dadurch lässt sich die Leistung vorhandener Spaltanlagen um etwa 25 bis 30% steigern.

Der Einsatz von Methanol als alleiniges Ausgangsmaterial zur Erzeugung heizwertreichen Gases ist für eine Grundlastdeckung der hohen Kosten des Methanols wegen problematisch. Grundsätzlich ist aber Methanol für die Gaserzeugung gut geeignet, da es auf einfache Weise transportiert und gelagert werden kann. In einem Versorgungsnetz kommt es deshalb bevorzugt zur Deckung von Spitzenbedarf, z.B. im Winter, in Frage.

In einem bekannten Verfahren wird Heizgas für den Spitzenbedarf aus Methanol durch katalytische Umwandlung mit Wasserdampf erzeugt. An einem nickelreichen Katalysator mit Aluminiumoxidträger wird dabei Methanol zusammen mit Wasserdampf und Luft bei einer Eintrittstemperatur von etwa 350°C zur Reaktion gebracht. Durch die Luftzugabe wird vor allem der Heizwert des Gases in gewünschter Weise eingestellt, nachteilig ist dabei jedoch, dass die Dichte des Gases zu sehr erhöht wird, so dass aus dem Produktgas erhebliche Mengen CO₂ ausgewaschen werden müssen. Die Luftzugabe führt auch zu hoher Austrittstemperatur des Produktgases aus dem Spaltreaktor, wodurch wiederum unerwünscht

hohe CO-Mengen im Produktgas vorhanden sind. Das Kohlenmonoxid muss in einer nachgeschalteten Konvertierungsstufe umgewandelt werden. Die im bekannten Verfahren erreichten hohen Umsetzungstemperaturen belasten auch sehr das Katalysatormaterial und machen es nach relativ kurzer Zeit unbrauchbar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs genannten Art so durchzuführen, dass ohne Luftzufuhr gearbeitet werden kann und ein Produktgas entsteht, das möglichst arm an Kohlenmonoxid ist. Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass Wasserdampf mit Methanol im Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 1,5 bei einer Eintrittstemperatur von 300 bis 500°C in einem adiabatisch arbeitenden Reaktor bei einem Druck im Bereich von 10 bis 40 bar umgesetzt werden und dass das Produktgas, das den Reaktor mit einer Temperatur von 500 bis 700°C verlässt, anschliessend gekühlt wird.

Das Produktgas enthält nach diesem Verfahren einen Kohlenmonoxidanteil von typisch unter 5 Vol.%, bezogen auf trockenes Gas. Das Gas kann nach ausreichender Abkühlung und Auskondensieren von Wasserdampf bereits ohne weitere Umwandlung von Gasbestandteilen als Stadtgas verwendet werden.

Für bestimmte Stadtgasqualitäten mit einem oberen Heizwert von 4000 bis 5000 kcal/Nm³ wird das erfindungsgemässe Verfahren zweckmässig so geführt, dass das Produktgas aus dem Reaktor mit einer Temperatur von 580 bis 700°C abgezogen, gekühlt und, je nach gewünschter Stadtgasdichte, teilweise von Kohlendioxid befreit wird.

Soll ein mit Erdgas austauschbares Gas mit einem Methan- gehalt von über 90 Vol.% (trocken gerechnet) erzeugt werden, so kann das heisse produktgas der katalytischen Methanol- spaltung auf 250 bis 350°C gekühlt und mit Wasserdampf an nickelhaltigem Katalysatormaterial in mindestens einer Methanisierungsstufe umgesetzt und dem methanisierten Gas das überschüssige Kohlendioxid ausgewaschen werden. Für die Methanisierung können an sich bekannte Verfahrensbedingungen eingehalten werden.

Eine weitere erhebliche Verbesserung der erfindungsgemässen katalytischen Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf wird durch einen speziellen Katalysatortyp erreicht. Dieser Katalysatortyp weist zweckmässig einen Nickelgehalt von 25 bis 50 Gew.-% auf und enthält zusätzlich Tonerdeschmelzzement. Der Gehalt an diesem Zement liegt z.B. bei 5 bis 40 Gew.-%. Neben diesen Hauptbestandteilen kann das Trägermaterial des Katalysators auch noch Zirkondioxid und/oder Titandioxid aufweisen. Ist einer der beiden oxidischen Bestandteile im Katalysator vorhanden, dann beträgt sein Anteil vorteilhaft mindestens 5 Gew.-%.

Eine erste Ausführungsform eines vorteilhaften Katalysators wird nachfolgend beschrieben. Dieser Katalysator enthält die Verbindungen Ni₅MgAl₂O₉ und ZrO₂ im Gewichtsverhältnis 13:1 und dazu einen Tonerdeschmelzzement, der 30% des gesamten Katalysatorgewichts ausmacht. (Zusammensetzung des Tonerdeschmelzzements in Gew.-%: 26,4 CaO; 71,9 Al₂O₃; 0,2 Fe₂O₃; 0,2 MgO; 0,4 Na₂O; 0,07 SiO₂ und Spuren K, Cr, Cu, Mn, Ni sowie Pb.) Die Herstellung dieser ersten Ausführungsform des vorteilhaften Katalysators geschieht z.B. wie folgt:

Zu der Suspension I wird innerhalb von 15 Minuten Lösung II hinzugefügt. Die Zusammensetzung der Suspension bzw. der Lösung ist folgende:

Suspension I:	1250 g Soda in 6 l Wasser mit 37,5 g ZrO ₂
Lösung II:	250 g Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O 1280 g Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O 690 g Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O in 6 l Wasser.

Der entstehende Niederschlag von $\text{Ni}_5\text{Mg}(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf Zirkondioxid wird abfiltriert, alkalifrei gewaschen, 12 Stunden lang bei 110°C getrocknet und anschliessend 4 Stunden lang bei 400°C kalziniert. Die dabei erhaltene Röstmasse enthält somit Nickeloxid und Magnesiumoxid, Aluminiumoxid und Zirkondioxid als Trägerbestandteile. 350 g der Röstmasse werden mit 150 g Tonerdeschmelzzement trocken gemischt, mit 60 g Wasser versetzt, zu 3×3 mm Tabletten verpresst, im Anschluss daran kurz gewässert und zum vollständigen Abbinden noch 6 Tage lang bei 40°C in einem geschlossenen System in feuchtem Zustand aufbewahrt. Danach erreichen die Tabletten eine Stirndruckfestigkeit von 464 kg/cm^2 und ein Schüttgewicht von $1,57 \text{ kg/l}$. Der Nickelgehalt, bezogen auf den oxidischen Zustand, liegt bei 28,7 Gew.-%. Vor seiner Verwendung wird der Katalysator noch reduziert, was mit Wasserstoff oder mit anderen reduzierenden Gasen geschehen kann.

Eine zweite Ausführungsform eines vorteilhaften Katalysators enthält die Verbindungen $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2\text{O}_9$, ZrO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Gewichtsverhältnis 12:1:2 und dazu den bereits erläuterten Tonerdeschmelzzement. Dieser Zement nimmt einen Anteil von 15% des gesamten Katalysatorgewichts ein. Diese zweite Katalysatorform kann auf folgende Weise hergestellt werden:

Die Lösungen I und II werden in der Suspension III bei einer Temperatur von 60°C kontinuierlich so vereinigt, dass der pH-Wert der Lösung nicht unter 8,5 abfällt. Die Zusammensetzung der Lösungen bzw. der Suspension ist folgende:

Lösung I:	1250 g Soda in 6 l Wasser
Lösung II:	255 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 1280 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 690 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 6 l Wasser
Suspension III:	43,2 g Zirkondioxid und 74,0 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in 3 l Wasser.

Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, der Filterkuchen 12 Stunden lang bei 110°C getrocknet und anschliessend 4 Stunden lang bei 400°C kalziniert.

425 g der so hergestellten Röstmasse werden mit 75 g Tonerdeschmelzzement trocken gemischt, mit 75 g Wasser versetzt und zu 3×3 mm Tabletten verpresst. Der fertige Katalysator wird kurz gewässert und dann 12 Stunden lang bei 110°C getrocknet. Danach erreicht der Katalysator eine Stirndruckfestigkeit von 453 kg/cm^2 und ein Schüttgewicht von $1,52 \text{ kg/l}$. Der Nickelgehalt, bezogen auf den oxidischen Zustand, liegt bei 30,3 Gew.-%. Vor der Verwendung wird der Katalysator noch reduziert.

Eine dritte Ausführungsform eines vorteilhaften Katalysators enthält die Verbindungen $\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{O}_9$ und TiO_2 im Gewichtsverhältnis 7:2 und dazu Tonerdeschmelzzement (20% des Katalysator-Gesamtgewichts). Die Herstellung geschieht z.B. folgendermassen:

Zunächst werden die Lösungen I und II sowie die Suspension III zubereitet. Ihre Bestandteile sind folgende:

Lösung I:	1909 kg Soda in 6 l Wasser
Lösung II:	1745 kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 750 kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 6 l Wasser
Suspension III:	57 g TiO_2 in 3 l Wasser.

In der Suspension III werden bei 60°C und einem pH-Wert von nicht kleiner als 8 die Lösungen I und II vereinigt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, alkalifrei gewa-

schien, bei 110°C 12 Stunden lang getrocknet und anschliessend 4 Stunden lang bei 400°C kalziniert.

400 g der so hergestellten Röstmasse werden mit 100 g Tonerdeschmelzzement trocken gemischt, mit 150 g Wasser versetzt und danach zu 3×3 mm Tabletten verpresst. Die Tabletten werden kurz gewässert und 12 Stunden lang bei 110°C behandelt. Danach erreicht der Katalysator eine Stirndruckfestigkeit von 463 kg/cm^2 und ein Schüttgewicht von $1,53 \text{ kg/l}$. Der Nickelgehalt, bezogen auf den oxidischen Zustand, liegt bei 41,3 Gew.-%. Eine Reduktion schliesst sich an.

Das in der Zeichnung dargestellte Beispiel für ein Verfahrensschema wird folgendermassen erläutert:

Das zu spaltende Methanol wird in der Leitung 1 herangeführt, durch die Pumpe 2 in die Leitung 3 gedrückt und von dort über mehrere Erhitzungsstufen in den Schachtreaktor 4 geleitet. Die Erhitzung erfolgt zunächst im Wärmeaustauscher 5, von wo das Methanol durch die Leitung 6 zu einem weiteren Wärmeaustauscher 7 geführt und dort verdampft wird. Der Methanoldampf strömt dann in der Leitung 8 zu einem Erhitzer 9 und in der Leitung 10 schliesslich zum Reaktor 4.

Der für die katalytische Umsetzung im Reaktor 4 erforderliche Wasserdampf wird dem Methanol durch die Leitung 11 zugegeben; dieser Wasserdampf kommt aus dem Dampfsammler 12. Im Reaktor 4 ist das Katalysatormaterial im Festbett angeordnet. Die Umsetzung im Reaktor 4 erfolgt unter autotherm-adiabatischen Bedingungen. Das wasserdampfhaltige Produktgas verlässt den Reaktor 4 durch die Leitung 13, es weist eine Temperatur im Bereich von 500 bis 700°C auf. Diese höhere Temperatur gegenüber der Eintrittstemperatur des umzusetzenden Materials ergibt sich durch die Exothermie der Umsetzung im Reaktor.

Eine erste Kühlung des Produktgases der Leitung 13 erfolgt in einem Abhitzekegel 14, dann wird das Produktgas in der Leitung 15 zum Wärmeaustauscher 7 und durch die Leitung 16 zu einem Speisewasservorwärmer 17 geführt. Weitere Kühlungsstufen für das Produktgas sind der Wärmeaustauscher 5, der Frischwasservorwärmer 18 und ein Luftkühler 19. Das gekühlte, in der Leitung 20 vorhandene Produktgas kann bereits als Stadtgas direkt verwendet werden.

Für bestimmte Stadtgasqualitäten wird das Gas in der Leitung 20 zu einer an sich bekannten Wascheinrichtung zum Entfernen überschüssigen Kohlendioxids geleitet. Ist die Weiterverarbeitung des Gases zu mit Erdgas austauschbarem Gas vorgesehen, wird das Produktgas zu einer ein- oder mehrstufigen Methanisierung geleitet. Die CO_2 -Auswaschung erfolgt dabei vor oder auch hinter der letzten Methanisierungsstufe.

Der für die Umsetzung nötige Wasserdampf wird auf folgende Weise erzeugt: Das Speisewasser, z.B. auch Gaskondensat, wird in der Leitung 25 durch den Frischwasservorwärmer 18 geführt und zunächst in den Speisewasserbehälter 26, der auch der Entgasung dient, gesammelt. Von dort wird das Wasser durch die Leitung 27, die Pumpe 28 und die Leitung 29 zum Vorwärmer 17 geführt und von dort durch die Leitung 30 in den Dampfsammler 12 gegeben. Kondensat im Dampfsammler 12 fliesst durch die Leitung 31 und eine Abzweigleitung 32 durch den Erhitzer 9, in welchem mittels einer nicht dargestellten Heizung die Verdampfung erfolgt. Der Dampf strömt in den Leitungen 33 und 34 zurück in den Sammler 12. Ein weiterer Teil des Kondensats der Leitung 31 wird durch die Leitung 35 zum Abhitzekegel 14 geführt, dort zumindest teilweise verdampft und durch die Leitung 36 der Rückleitung 34 zugegeben.

Beispiel 1

Die Erzeugung von Stadtgas erfolgt in einer Laborapparatur mit einer Verfahrensführung nach der Zeichnung. Pro Stunde wird 1 kg Methanol über die Leitung 1 der Pumpe 2 zugeführt und auf den Betriebsdruck der Gaserzeugung von 24 bar gebracht. Über die Leitung 3 strömt das Methanol zum Wärmeaustauscher 5 und wird dort mit sich abkühlendem Spaltgas auf 150°C vorgewärmt. Das vorgewärmte Methanol wird dann im Wärmeaustauscher 7 verdampft. Dem verdampften Methanol in der Leitung 8 wird 1 kg/h Prozessdampf mit Sattdampfentemperatur aus der Leitung 11 zuge-mischt und das Gemisch anschliessend im befeuerten Erhitzer 9 auf eine Temperatur von 460°C gebracht. Mit dieser Temperatur tritt das Gemisch in den Spaltreaktor 4 ein, der als Schachtreaktor ausgeführt ist. Der Reaktor enthält den Katalysator, der zuvor als erste Ausführungsform eines vorzugsweisen Katalysators beschrieben wurde.

Pro Stunde verlassen den Reaktor 4 durch die Leitung 13 1,29 Nm³ Produktgas mit einer Temperatur von 630°C und einem Druck von 20 bar und folgender Zusammensetzung:

CO ₂	21,7 Vol.%
CO	4,4 Vol.%
H ₂	45,7 Vol.%
CH ₄	28,2 Vol.%

Ferner enthält dieses Gas noch 1,03 Nm³ Wasserdampf pro Nm³ trockenes Gas. Das Produktgas wird anschliessend in mehreren Wärmeaustauschern gekühlt und steht in der Leitung 20 schliesslich mit folgenden, für ein Stadtgas charakteristischen Werten zur Verfügung:

Unterer Heizwert:	4200 kcal/Nm ³
Dichte:	0,727 kg/Nm ³
Dichteverhältnis, bezogen auf Luft:	0,562

Der Abgabedruck liegt bei 18 bar, die Temperatur beträgt 40°C. Das Gas ist bei diesen Bedingungen wasserdampfgesättigt.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines mit Erdgas austauschbaren Gases wird das Produktgas nach dem Wärmeaustauscher 5 mit dem gesamten Wasserdampfgehalt von 1,03 Nm³ pro Nm³ trock-

kenes Gas einer Nassmethanisierung mit der Eintrittstemperatur von 260°C zugeführt. Pro Nm³ Produktgas verlassen 0,7 Nm³ methanisiertes Gas mit 480°C und nachfolgend genannter Zusammensetzung die erste Methanisierungsstufe:

CO ₂	24,6 Vol.%
CO	0,6 Vol.%
H ₂	22,1 Vol.%
CH ₄	52,7 Vol.%

Weiterhin enthält dieses Gas noch 1,665 Nm³ Wasserdampf pro Nm³ trockenes Gas. Nach Abkühlen des Gases in einem Abhitzekessel auf 250°C wird es einer zweiten Nassmethanisierung zugeführt. Pro Nm³ Gas aus der ersten Methanisierungsstufe entstehen 0,82 Nm³ Gas folgender Zusammensetzung:

CO ₂	25,0 Vol.%
CO kleiner	0,1 Vol.%
H ₂	5,0 Vol.%
CH ₄	70,0 Vol.%

In beiden Methanisierungsstufen wird ein bekannter Katalysator mit 40 Gew.-% Nickel auf einem ZrO₂-Al₂O₃-Träger verwendet. Der Wasserdampfanteil pro Nm³ Gas aus der zweiten Methanisierungsstufe beträgt 2,14 Nm³. Das Gas verlässt die zweite Methanisierungsstufe mit einer Temperatur von 330°C und durchläuft eine weitere Methanisierungsstufe, nachdem es vorher auf 250°C gekühlt worden ist. In dieser Stufe entsteht pro Nm³ Gas der vorangegangenen Stufe 0,97 Nm³ Gas folgender Zusammensetzung:

CO ₂	25,0 Vol.%
CO kleiner	0,1 Vol.%
H ₂	1,6 Vol.%
CH ₄	73,4 Vol.%

Der Katalysator der dritten Methanisierungsstufe ist der gleiche wie für die vorausgegangenen Stufen. Das Produktgas der dritten Methanisierungsstufe wird zum Auswaschen von überschüssigem CO₂ mit Heisspottasche behandelt. Das gewaschene Gas enthält jetzt 97 Vol.-% CH₄, 2 Vol.-% H₂ und 1 Vol.-% CO₂; es ist mit Erdgas austauschbar.

