

(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. Dezember 2019 (12.12.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/233674 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 8/06 (2006.01) C10L 3/08 (2006.01)  
B01J 12/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/060461

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. April 2019 (24.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2018 113 737.0  
08. Juni 2018 (08.06.2018) DE

(71) Anmelder: MAN ENERGY SOLUTIONS SE [DE/DE];  
Stadtbachstr. 1, 86153 Augsburg (DE).

(72) Erfinder: SCHUHBAUER, Christian; Lindfeld 5a,  
94336 Hunderdorf (DE). VERBEEK, Dieter; Grafenauer  
Str. 1, 94535 Eging am See (DE). BANK, Rolf; Husitten-  
weg 74a, 94469 Deggendorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, 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.

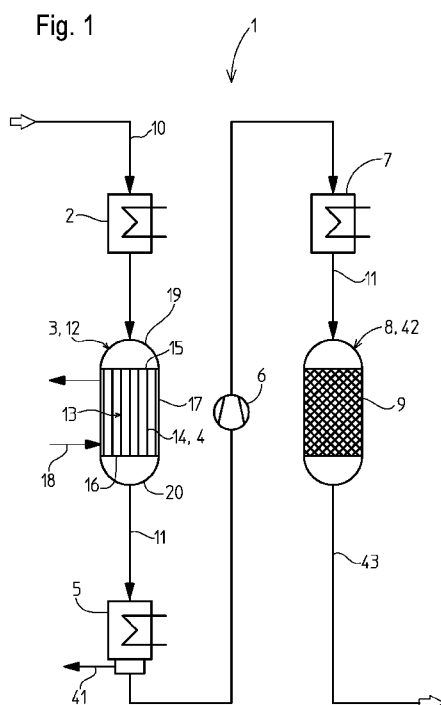
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD AND REACTOR SYSTEM FOR CARRYING OUT CATALYTIC GAS PHASE REACTIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND REAKTORSYSTEM ZUR DURCHFÜHRUNG KATALYTISCHER  
GASPHASENREAKTIONEN



(57) Abstract: In a method for carrying out catalytic gas phase reactions in a reactor system having a first reactor stage, a condenser, a heating zone and a further reactor stage, which are all arranged in the flow direction of a reaction gas flowing through the reactor system, it is proposed to provide, as the first reactor stage, a tube bundle reactor which has a bundle of reaction tubes which are filled with a first catalyst charge and are cooled by a heat transfer medium, and to split the reaction gas flowing into each reaction tube into at least two part flows which are introduced into the first catalyst charge at different points in the axial direction of the reaction tube. Also proposed is a reactor system for carrying out the method.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen in einem Reaktorsystem mit einer ersten Reaktorstufe, einem Kondensator, einer Aufheizzone und einer weiteren Reaktorstufe, die alle in Strömungsrichtung eines das Reaktorsystem durchströmenden Reaktionsgases hintereinander angeordnet sind, wird vorgeschlagen, als erste Reaktorstufe einen Rohrbündelreaktor bereitzustellen, der einen Bündel Reaktionsrohre aufweist, die mit einer ersten Katalysatorschüttung befüllt sind und von einem Wärmeträger gekühlt werden, und das jeweils in ein Reaktionsrohr einströmende Reaktionsgas in mindestens zwei Teilströme aufzuteilen, die in axialer Richtung des Reaktionsrohrs an unterschiedlichen Stellen in die erste Katalysatorschüttung eingeleitet werden. Es wird auch ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens vorgeschlagen.

WO 2019/233674 A1

## Verfahren und Reaktorsystem zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und ein Reaktorsystem zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 bzw. 11. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Durchführung exothermer katalytischer Gasphasenreaktionen mit ausgeprägten Temperaturmaxima. Ein Beispiel für solche Reaktionen sind Methanisierungsreaktionen.

Vor dem Hintergrund endlicher Erdgasvorkommen gibt es ein steigendes Interesse an der Herstellung eines Erdgassubstituts. Dieses als „SNG“ – „substitute natural gas“ oder „synthetic natural gas“ – oder "Austauschgas" bezeichnete Gas enthält im Wesentlichen Methan und geringe Anteile nicht reagierter und anderer Gase, die der Einspeisespezifikation des jeweiligen Gasnetzes entsprechen müssen, wenn das SNG dort eingespeist werden soll.

SNG kann auf Basis von Kohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Stoffen wie Abfall oder Biomasse über Synthesegas - einer Mischung aus CO und/oder CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und ggf. anderen Bestandteilen wie Wasser - hergestellt werden. Bei einem anderen Verfahren wird die Methanisierung zur chemischen Speicherung von z.B. Überschussstrom genutzt, welcher bei der Erzeugung von elektrischem Strom durch erneuerbare Energien entsteht. Durch Elektrolyse wird mit diesem Strom Wasserstoff erzeugt. Kohlendioxid wird bevorzugt aus Abgasen industrieller Prozesse oder aus Biogasanlagen gewonnen. Das Feedgas zur Methanisierung besteht in diesem Fall fast ausschließlich aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Die Methanisierung wird durch folgende chemische Reaktionen maßgeblich bestimmt:

CO-Methanisierung:



CO<sub>2</sub>-Methanisierung ("Sabatier-Reaktion")

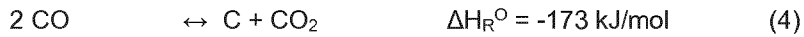


Wassergas-Shift-Reaktion ("WGS-Reaktion")



Daneben läuft noch eine Vielzahl anderer Nebenreaktionen ab, darunter auch die Boudouard-Reaktion, bei welcher sich Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff und Kohlendioxid zersetzt.

Boudouard-Reaktion:



Die Reaktionen werden i.d.R. mit Elementen der VIII. Nebengruppe katalysiert, bevorzugt mit Nickel.

Alle Reaktionen stehen miteinander im Gleichgewicht, wobei sich die Lage der Gleichgewichte durch geeignete Maßnahmen verändern lässt. Aus den Reaktionsgleichungen ergeben sich für die Lage des Gleichgewichts die Abhängigkeiten von den wesentlichen Verfahrensparametern Druck, Temperatur und Konzentrationen der Reaktionskomponenten:

Bei Gleichungen (1) und (2) ergibt sich eine Volumenabnahme auf der Produktseite. Beide Reaktionen sind zudem stark exotherm. Dies führt dazu, dass ein hoher Druck und eine niedrige Temperatur das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschieben. Mit zunehmendem Druck wird dessen Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht jedoch immer geringer. Zudem werden die Wandstärken aller druckbeaufschlagten Apparateile immer größer und Anforderungen an die Dichtigkeit, verstärkt auch durch die kleine Molekülgröße des Wasserstoffs, steigen. Die Reaktionstemperatur ist nach unten durch die Mindestarbeitstemperatur des Katalysators begrenzt. Eine steigende Reaktionstemperatur erhöht zwar die Reaktionsgeschwindigkeit und verkleinert entsprechend den Reaktionsapparat. Nachteilig sind jedoch eine Begrenzung des Umsatzes infolge einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Eduktseite und eine verstärkte Alterung des Katalysators.

Das Reaktionsgleichgewicht lässt sich weiterhin auf die Produktseite verschieben, indem die Produktkomponente Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Dies begünstigt jedoch die Rußentstehung durch die Boudouard-Reaktion gemäß Gleichung (4). Durch einen Mindestgehalt an Wasser wird diese Reaktion unterdrückt. Günstig ist ein Feedgas mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung, ansonsten bleibt die überstöchiometrische Komponente übrig. Dies ist solange unproblematisch, wie diese Komponente noch innerhalb der Spezifikation des Einspeisegases liegt. Im anderen Fall ist eine Abtrennung notwendig, was zu erhöhten Kosten führt.

Bei heterogen katalysierten exothermen Gasphasenreaktionen bildet sich im Anfangsbereich der Katalysatorschüttung oftmals eine Reaktionszone mit besonders starker Wärmeentwicklung aus, wodurch sich in der Katalysatorschüttung in Strömungsrichtung ein mehr oder weniger ausgeprägtes Temperaturprofil mit einem Maximum in dieser Reaktionszone ausbildet. Den Bereich des Temperaturmaximums bezeichnet man auch als „Hot Spot“. Dieses Temperaturmaximum ist an sich erwünscht, solange es eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Die hohe Reaktions-

temperatur führt zu einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch sich die Länge der Katalysatorschüttung bis zum Reaktionsgleichgewicht verkürzt. Allerdings verringert sich bei exothermen Gleichgewichtsreaktionen bei hoher Temperatur der Umsatz. Zur Erhöhung des Umsatzes muss anschließend die Temperatur des Reaktionsgases verringert werden.

Speziell bei Methanisierungsreaktionen ist dieser Hot Spot stark ausgeprägt. Wird dieser nicht ausreichend kontrolliert, so kann es zu einer übermäßigen Temperaturerhöhung mit der Folge einer verstärkten Alterung des Katalysators und damit verbundener Umsatzverminderung kommen. Dies macht häufigere kostenintensive Katalysatorwechsel erforderlich. Außerdem besteht die Gefahr einer Schädigung von Thermometern, wenn diese in einzelnen Reaktionsrohren eingebaut sind.

Mit verschiedenen Verfahren und Reaktorsystemen wurde versucht, diesen reaktionstechnischen Randbedingungen Rechnung zu tragen.

Die an den chemischen Reaktionen teilnehmenden Gase werden im Folgenden als „Feedgas“ bezeichnet, solange sie sich noch vor dem Eintritt in ein Reaktorsystem befinden. Ab Eintritt in ein Reaktorsystem werden die Gase als „Reaktionsgas“ bezeichnet, ab dem Austritt als „Produktgas“.

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Methanisierung sind Reaktorsysteme mit mindestens zwei Reaktorstufen, wobei die erste Reaktorstufe eine Hochtemperaturmethanisierung ist, bei der bei hoher Temperatur hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. In einer zweiten Reaktorstufe wird in einer Niedertemperaturmethanisierung die Reaktion bis zum gewünschten Umsatz fortgeführt.

Oftmals werden mehrere adiabate katalytische Festbettreaktoren mit dazwischen liegenden Kühlstufen in Reihe geschaltet. Wird das Feedgas vollständig dem ersten Reaktor zugeführt, so wird dieses zur Vermeidung von zu hohen Reaktionstemperaturen oftmals mit Kreisgas aus stromabwärtigen Reaktionsstufen verdünnt. Vor Eintritt in den Reaktor wird das Feedgas mit einem Vorheizer auf die Mindestarbeitstemperatur des Katalysators temperiert. Ein entsprechendes Verfahren ist in der DE2549439A dargestellt. In einem in EP2110425A1 vorgestellten Verfahren wird das Feedgas aufgeteilt und parallel dem Eintritt von mehreren in Reihe geschalteten adiabaten Festbettreaktoren zugeführt. Das Feedgas kann zusätzlich durch Zugabe von Wasserdampf verdünnt werden. Der Prozess wird beispielhaft bei etwa 35 bar betrieben, die Eintrittstemperatur in die Reaktoren liegt zwischen 240°C und 300°C, die Austrittstemperatur bei etwa 600°C. Die Reaktionswärmen werden prozessintern zur Gastemperierung und in anderen Anlagenteilen verwendet.

Es wurde auch vorgeschlagen, bei hintereinander geschalteten Reaktoren in die Katalysatorschüttung eines dieser Reaktoren Rohrschlangen einzubetten, um das Reaktionsgas effektiver zu kühlen. Solche isothermen Methanisierungsreaktoren mit Siedewasserkühlung in Kombination mit adiabaten Reaktoren sind in DE2705141A1 oder in DE2940334A1 beschrieben. In letzterer Veröffentlichung wird der Prozess mit Wasserstoffüberschuss gefahren. Der nicht umgesetzte Wasserstoff wird aus dem Produktgas entfernt und zum Feedgas zurückgeführt.

Zur Temperaturkontrolle von exothermen katalytischen Gasphasenreaktionen in einem Rohrbündelreaktor mit katalysatorbefüllten Reaktionsrohren schlägt GB472629 vor, kontinuierlich oder gestuft eine oder mehrere der Reaktionsbedingungen Oberfläche, Dicke oder Aktivität des Katalysators, Gasgeschwindigkeit, Turbulenz oder Strömungsquerschnitt zu verändern. So ist z. B. in Bereichen mit starker Wärmeentwicklung eine entsprechend starke Verkleinerung des Strömungsquerschnitts erforderlich, was wiederum entsprechend hohe Druckverluste zur Folge hat. Solche Druckverluste machen leistungsstärkere Verdichter notwendig und führen damit zu erhöhten Investitions- und Betriebskosten.

Bei einer anderen Vorgehensweise zur Kontrolle des Hot Spots in einem Rohrbündelreaktor wird in US3268299 vorgeschlagen, in jedem Reaktionsrohr ein Dosierrohr koaxial in die Katalysatorschüttung einzubetten und das Reaktionsgasgemisch in das Dosierrohr einzuleiten. Das Dosierrohr erstreckt sich vom gaseintrittsseitigen Ende des Reaktionsrohrs in die Katalysatorfüllung hinein, ist frei von Katalysatormaterial und weist mehrere axial verteilte Ausströmöffnungen auf, die alle in die Katalysatorschüttung münden. Hierdurch wird die Reaktion auf die Länge des Reaktionsrohrs verteilt, wodurch sich die Reaktionsintensität vermindert und der Temperaturanstieg reduziert wird. Zum anderen bewirkt das Dosierrohr eine Reduzierung des hydraulischen Durchmessers der Katalysatorschüttung und damit eine Verringerung des radialen Transportweges für die Reaktionswärme und somit deren schnellere Abführung. In einer anderen Ausführung können eine Reaktionsgaskomponente A in das Dosierrohr geführt werden und eine Reaktionsgaskomponente B in den Beginn der Katalysatorschüttung.

In DE102010040757A1 wird ein Rohrbündelreaktor vorgeschlagen, dessen katalysatorbefüllte und mit Dosierrohren versehene Reaktionsrohre sich durch zwei Wärmeträgerzonen hindurch erstrecken, wobei die Ausströmöffnungen der Dosierrohre alle innerhalb der ersten Wärmeträgerzone in die Katalysatorschüttung münden. Das Reaktionsgas wird in jedem Reaktionsrohr gleichzeitig sowohl in den Eintritt der Katalysatorschüttung als auch in das Dosierrohr geführt. Diese Konstruktion ermöglicht zwar eine optimale Reaktionsführung durch die gestufte Reaktionsgaszugabe und eine optimale Temperaturführung durch unabhängige Wärmeträgerkreisläufe, jedoch

ist sie recht aufwändig, wenn in der zweiten Wärmeträgerzone nur noch wenig Wärme erzeugt wird.

In DE1645840A wird ein zweistufiges Methanisierungsverfahren vorgeschlagen, bei dem nach der ersten Methanisierungsstufe so viel Wasserdampf aus dem Reaktionsgas entfernt wird, dass eine Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator verhindert wird. In US2009/0247653A1 wird eine solche Teilkondensation durchgeführt, nachdem das Reaktionsgas zwei Methanisierungsreaktoren durchströmt hat. In der gattungsgemäßen DE102009059310A1 wird bei zwei hintereinander geschalteten Reaktoren mit Außenkühlung eine solche Teilkondensation zwischen diesen beiden Reaktoren durchgeführt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Verfahren und Reaktorsystem so zu verbessern, dass katalytische Gasphasenreaktionen mit ausgeprägten Temperaturmaxima sicherer, schneller und dabei mit geringer Baugröße durchgeführt werden können und dass dabei gleichzeitig die Lebensdauer des Katalysators verlängert wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 und einem Reaktorsystem gemäß Anspruch 11 gelöst.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird bei erhöhter Betriebssicherheit die Effektivität katalytischer Gasphasenreaktionen beträchtlich verbessert, denn es wird eine genauere Kontrolle bzw. Führung der Reaktionstemperatur erreicht und ein höherer Durchsatz erzielt, wobei gleichzeitig die konstruktive Ausbildung der zweiten Reaktorstufe erheblich vereinfacht werden kann. Der Grundgedanke liegt darin, in jeder einzelnen Reaktorstufe jeweils einen Reaktionsparameter zu optimieren. Ziel der ersten Reaktorstufe ist eine kontrollierte hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Hierdurch werden zudem die Reaktorabmessungen minimiert und die Lebensdauer des Katalysators verlängert. In der zweiten Reaktorstufe findet bei niedriger Temperatur der Restumsatz statt. Bei diesem Restumsatz wird nur noch wenig Reaktionswärme erzeugt. Zur Erfüllung dieser Funktion reicht in der Regel ein konstruktiv einfacher adiabater katalytischer Festbettreaktor aus. Dadurch, dass die erste Reaktorstufe ein Rohrbündelreaktor ist, bei dem in die Katalysatorschüttung der Reaktionsrohre ein Dosierrohr eingebettet ist, dessen Innenraum katalysatorfrei ist, wird dort nicht nur der radiale Wärmetransportweg verkürzt, sondern auch der Durchflussquerschnitt der Katalysatorschüttung in Strömungsrichtung des Reaktionsgases reduziert und in diesen reduzierten Durchflussquerschnitt Reaktionsgas zudem an axial unterschiedlichen Stellen als Teilströme in die Katalysatorschüttung eingeleitet, wodurch die Wärmebelastung der Katalysatorschüttung gleichmäßig und somit das Temperaturmaximum verringert wird. Zudem wird das aus den Gasausströmstellen des Dosierrohrs strömende Reaktionsgas – d. h. die entsprechen-

den Teilströme – durch das bereits in der Katalysatorschüttung strömende und stromaufwärts reagierende Reaktionsgas verdünnt. Statt eines besonders stark ausgeprägten Temperaturmaximums im Anfangsbereich der Katalysatorschüttung treten also in Strömungsrichtung des Reaktionsgases mehrere kleinere Temperaturmaxima auf. Diese spezifischen Vorteile eines Rohrbündelreaktors mit der Aufteilung des Reaktionsgases in Teilströme bzw. mit in den Reaktionsrohren angeordneten Dosierrohren macht sich die Erfindung zunutze. Durch die Absenkung der Höhe des sich einstellenden absoluten Temperaturmaximums, d. h. der auftretenden Höchsttemperatur in der Katalysatorschüttung, erhöht sich der Umsatz, wodurch erhöhte Raumgeschwindigkeiten möglich sind.

Aufgrund der erhöhten Umsatzmenge in der ersten Reaktorstufe ist in der zweiten Reaktorstufe nur noch ein geringer Restumsatz erforderlich, der in einem konstruktiv einfachen Festbettreaktor durchgeführt werden kann, z. B. in einem adiabaten Reaktor.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die Notwendigkeit der Rückführung von Produktteilströmen zwecks Kühlung oder Verdünnung entfällt.

Das Verfahren ist geeignet für alle heterogen katalysierten exothermen Gasphasenreaktionen, die einen Hot Spot im Anfangsbereich der Katalysatorschüttung ausbilden. In besonderem Maße ist die Erfindung geeignet für solche Reaktionen, bei denen dieser Hot Spot besonders stark ausgeprägt ist und entsprechend schwierig zu kontrollieren ist.

Bevorzugt schließt die katalytische Gasphasenreaktion Methanisierungsreaktionen als Beispiel für solche Reaktionen ein. Für die Methanisierungsreaktion gemäß Gleichung (2) besteht das Feedgas zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Bei Verwendung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  als Komponenten des Feedgases in stöchiometrischer Zusammensetzung ist nach Wasserabscheidung am Ende des Prozesses ein Produktgas mit einer Zusammensetzung gemäß der Gleichgewichtsbedingungen bei gegebenem Druck und Temperatur zu erwarten. Tatsächlich wird der Methangehalt etwas geringer sein, etwa weil das Eduktgas nicht genau in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt. Bei nicht stöchiometrischer Feedgaszusammensetzung bleibt immer die eine oder andere Komponente nach der Reaktion übrig. Die Wahl der Feedgaszusammensetzung richtet sich nach den jeweiligen Einspeisebedingungen für das SNG. Soll beispielsweise der Wasserstoff  $\text{H}_2$  möglichst vollständig umgesetzt werden, so wird der Prozess bevorzugt in einem Bereich zwischen stöchiometrischer Zusammensetzung von  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  und einem leichten Überschuss von  $\text{CO}_2$  gefahren. Der bevorzugte Bereich der Verhältnisse von  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  liegt in diesem Fall zwischen 0,25:1 und 0,26:1.

Bei der Auslegung der zweiten Reaktorstufe ist das Hauptziel das Erreichen einer Methankonzentration entsprechend der Einspeisespezifikation. Dies wird erreicht durch einen hohen Umsatz bei relativ niedriger Temperatur. Die Temperaturuntergrenze wird bestimmt durch die Mindestarbeitstemperatur des Katalysators, auch als „Anspringtemperatur“ bezeichnet. Die obere Temperaturgrenze wird bestimmt durch die Temperaturbeständigkeit des Katalysators und den einzuhaltenden Umsatz. Günstig wirkt sich weiterhin ein hoher Druck aus.

Als Material für den Katalysator kommen alle bekannten Vollkatalysatoren und Schalenkatalysatoren zur Methanisierung in Frage. Diese enthalten in der Regel Elemente der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel.

In günstiger Weiterbildung der Erfindung wird im Schritt c) das Reaktionsgas auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes von Wasser abgekühlt und zumindest ein Teil des kondensierten Wassers abgeleitet. Durch die teilweise Kondensation und Ableitung des Reaktionsprodukts Wasser zwischen der ersten Reaktorstufe und der zweiten Reaktorstufe wird auf günstige Weise das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben.

Dabei enthält das Reaktionsgas nach dem Ableiten zumindest eines Teils des kondensierten Wassers vorteilhafterweise einen Restwasserdampfgehalt von 0 % bis 30 % und bevorzugt von 15 % bis 25 %. Durch das Behalten einer Restwasserdampfmenge im Reaktionsgas wird Rußbildung verhindert und damit der Prozess stabilisiert. Vor Eintritt in die zweite Reaktorstufe wird das Reaktionsgas analog zum Feedgas in einem Vorwärmer auf etwas über die Anspringtemperatur erwärmt. Mit diesem Restwasserdampfgehalt wird ein Optimum erreicht bezüglich der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Produktseite und der Vermeidung von Rußablagerungen.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung weist die erste Katalysatorschüttung mindestens zwei Katalysatorschichten unterschiedlicher Aktivität auf, wobei die Aktivität der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases ersten Katalysatorschicht geringer ist als die Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht und wird im Schritt b) ein erster Teilstrom in die erste Katalysatorschicht und jeder weitere Teilstrom an der ersten Katalysatorschicht vorbei in die mindestens eine weitere Katalysatorschicht eingeleitet. Der Begriff der Katalysatoraktivität ist dem Fachmann bekannt und z.B. in dem Artikel „Reschetilowski W.: Einführung in die Heterogene Katalyse, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2015, S. 11 – 20, DOI 10.1007/978-3-662-46984-2\_2 näher beschrieben. Diesen Maßnahmen liegt die Erkenntnis zugrunde, dass zwar durch die Teilströme lokal die in die Katalysatorschüttung eintretende Menge an Reaktionsgas vermindert und so die frei werdende Reaktionswärme kontrolliert wird und auch die stromabwärts



in die Katalysatorschüttung eintretenden Reaktionsgas-Teilströme durch das bereits in der Katalysatorschüttung strömende und stromaufwärts reagierte Reaktionsgas verdünnt werden, jedoch gibt es bei dem Teilstrom, welcher oberhalb des ersten stromabwärtigen Teilstroms direkt in die Katalysatorschüttung eintritt, einen solchen die Reaktion kontrollierenden Effekt nicht. Hier ist es so, dass das unverdünnte Reaktionsgas schon nach einer kurzen Einlaufstrecke unter dem Einfluss eines unverdünnten Katalysators reagiert und einen ausgeprägten Hot Spot ausbildet. Dieser Hot Spot lässt sich bis zu einem gewissen Maß durch eine entsprechende Dimensionierung des Ringspalts zwischen Dosierrohr und Reaktionsrohr kontrollieren. Mit kleiner werdendem Ringspalt verringert sich zunächst der radiale Weg zur gekühlten Reaktionsrohrwand. Jedoch führt der verkleinerte Strömungsquerschnitt zu einem kleineren hydraulischen Durchmesser und damit zu einem größeren Druckverlust. Zum Aufrechterhalten einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit muss der Eingangsdruck erhöht und der Gasstrom im Dosierrohr gedrosselt werden. Die Folge sind erhöhte Investitionskosten und Betriebskosten für den Verdichter. Da das Katalysatorvolumen im Ringraum vermindert ist, muss entsprechend das Reaktionsrohr verlängert werden, um zum Gleichgewichtszustand zu gelangen. Alternativ ist eine Vergrößerung der Anzahl der Reaktionsrohre möglich. In jedem Fall wird das Verhältnis vom hydraulischen Durchmesser des Ringspalts zur Partikelgröße des Katalysators kleiner mit der Folge einer vergrößerten Randgängigkeit und entsprechend undefinierter Reaktionsbedingungen. Die Nachteile eines leistungstärkeren Verdichters und einer übermäßigen Erhöhung des Katalysatorvolumens werden nun vermieden, indem erfindungsgemäß die Aktivität der ersten Katalysatorschicht verringert wird. Da die chemischen Reaktionen voraussetzungsgemäß unter der Einwirkung von Katalysatoren stattfinden, sinkt daher zunächst einmal der Umsatz. Dem gegenüber stehen jedoch mehrere Einflüsse, die zu einer Erhöhung des Umsatzes führen und damit die umsatzmindernde Wirkung der verringerten Katalysatoraktivität in etwa aufheben. Durch die verringerte Katalysatoraktivität entsteht zunächst einmal weniger Reaktionswärme, was zu einer Senkung der Höhe der Temperatur des Hot Spots führt. Eine verminderte Gastemperatur nun vermindert den Volumenstrom und damit den von der Gasgeschwindigkeit abhängigen Druckverlust, was wiederum einen erhöhten Massenstrom durch die erste Katalysatorschicht zur Folge hat. Es stellt sich ein Gleichgewicht zum parallelen Gasstrom im Inneren des Dosierrohrs ein. Wie eingangs beschrieben steigt nun gleichzeitig der Umsatz mit der sinkenden Temperatur. Die Erhöhung des Gasanteils in der ersten Katalysatorschicht hat weiterhin zur Folge, dass das aus der ersten Gasaustrittsstelle vom Dosierrohr in den Katalysator eintretende Reaktionsgas eine verstärkte Verdünnung erfährt, wodurch der nachfolgende Hot Spot noch wirksamer kontrolliert wird. Entsprechendes gilt für die nachfolgenden Gasaustrittsstellen bzw. Reaktionsabschnitte. In der Summe bleibt der Umsatz am Ende des Reaktionsrohrs also im Wesentlichen konstant. Auf diese Weise wird die Temperaturkontrolle im Anfangsbereich der Katalysatorschüttung deutlich verbessert, wobei der Umsatz, der Strömungsquerschnitt und der Druckverlust im Wesentlichen unverändert bleiben. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Maßnahme liegt darin, dass durch die verbesserte

Kontrolle der Temperatur des Hot Spots in der ersten Katalysatorschicht die Lebensdauer des Katalysators deutlich erhöht wird. So verfügt bei einem gleichen Wechselintervall des Katalysators der Rohrbündelreaktor des erfindungsgemäßen Reaktorsystems über eine deutliche höhere Katalysatoraktivität als ein Rohrbündelreaktor mit unverdünntem Katalysator, so dass in einem gegebenen Produktionszeitraum durch das Reaktorsystem mehr Produkt hergestellt werden kann.

Durch Auswechseln des Katalysatormaterials der ersten Katalysatorschicht lassen sich die Reaktionsbedingungen relativ einfach an unterschiedliche Anforderungen und insbesondere an sich ändernde Verhältnisse im gesamten Reaktorsystem anpassen. Damit ist jederzeit eine besonders effektive Temperaturkontrolle möglich. So bildet sich in dem ersten Bereich der ersten Katalysatorschicht ein kontrollierter, entsprechend einer Vorgabe gedämpfter Hot Spot aus. Dieser klingt anschließend aus und die Temperatur in der Katalysatorschicht ändert sich nur noch wenig. Dieser letzte Bereich der geringen Temperaturänderung macht bevorzugt einen Anteil von 10 bis 40% der ersten Katalysatorschicht aus.

Der Umsatz der Edukte am Ende der ersten Reaktorstufe liegt im Bereich von 90% bis 99%. Die Restumsetzung erfolgt in der zweiten Reaktorstufe. Der Umsatz in der ersten Reaktorstufe ist durch das Reaktionsprodukt Wasser wegen der Gleichgewichtsreaktion begrenzt. Durch die Teilkondensation nach der ersten Reaktorstufe wird Wasser aus dem Reaktionssystem genommen, so dass das Reaktionsgleichgewicht weiter auf die Produktseite verschoben wird. Durch den hohen Umsatz der ersten Reaktorstufe ist die Reaktionswärme in der zweiten Reaktorstufe so gering, dass hier i.d.R. ein einfacher adiabater Festbettreaktor für die restliche Methanisierung ausreicht.

Dabei wird die Aktivität der ersten Katalysatorschicht bevorzugt auf 5 % bis 90 % und besonders bevorzugt auf 10 % bis 40 % der Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht eingestellt. Durch diese Maßnahme wird die Temperaturhöhe des Hot Spots sicher und definiert gedämpft, wodurch der Umsatz auf einem hohen Niveau bleibt und die Lebensdauer der Katalysatorschüttung verlängert wird. Sind in Reaktionsrohren Temperaturmesseinrichtungen eingebaut, werden diese vor Schädigung geschützt. Dadurch wird eine sichere und dauerhafte Prozessüberwachung sichergestellt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die erste und die zweite Katalysatorschüttung jeweils in noch weitere Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Katalysatoraktivitäten gegliedert sein, wobei bevorzugt die Katalysatoraktivität von Katalysatorschicht zu Katalysatorschicht ansteigt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Reaktionsparameter in der ersten Reaktorstufe, insbesondere die Wärmeträgertemperatur, die Schütthöhen der einzelnen Katalysatorschichten, die axialen Abstände von Einleitungsstellen der Teilströme, die Teilstrommengen und die Katalysatoraktivierung so eingestellt, dass die maximalen Temperaturen in der ersten und zweiten Katalysatorschicht in einem Bereich von 300°C bis 900°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 700°C liegen. Die kontrolliert hohen Temperaturen innerhalb der ersten Katalysatorschüttung führen zu einem Optimum bezüglich Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsatz. Dadurch benötigt dieser Reaktionsabschnitt nur einen relativ kleinen Reaktionsraum. Durch die gestufte Anordnung der Einleitungsstellen in der ersten Reaktorstufe wird sowohl eine hohe kontrollierte Reaktionsgeschwindigkeit mit entsprechend kleinem Reaktionsvolumen erreicht als auch ein hoher Umsatz im Bereich niedrigerer Temperaturen. Auf diese Weise kann das erforderliche gesamte Katalysatorvolumen minimiert werden.

Bevorzugt werden die im Prozess erzeugten Reaktionswärmen prozessintern und besonders bevorzugt auch noch apparateintern genutzt.

Als Wärmeträger kommen wegen der Temperaturbereiche mehrere Arten in Frage. Bevorzugt ist Siedewasser. Jedoch können die Wandstärken bei einem Rohrbündelreaktor mit einem Manteldurchmesser im Bereich von 5 bis 8 Metern bei entsprechendem Druck so groß werden, dass der Rohrbündelreaktor nicht mehr wirtschaftlich gebaut werden kann. Daher kann fallweise die Kühlung mit einem bei Betriebsbedingungen flüssigen Wärmeträger günstiger sein. Hier bietet sich der drucklose Betrieb z.B. mit flüssigem Salz, ionischen Flüssigkeiten oder einem Wärmeträgeröl an.

Als Werkstoffe für das Reaktorsystem kommen in der Regel alle im Druckbehälterbau üblichen warmfesten Stähle in Betracht, wie z.B. der Werkstoff mit dem Kurznamen 16Mo3 oder ähnliche Werkstoffe. In Abhängigkeit vom Einsatzort und der Beanspruchungsart können auch andere Werkstoffe zum Einsatz kommen.

Zur Kontrolle der Temperatur werden einzelne Reaktionsrohre mit Thermometern ausgestattet, welche eine Temperaturmessung entlang der Reaktionsrohre erlauben.

Vorzugsweise wird das Reaktionsgas durch genau zwei Reaktorstufen geleitet. Wie bereits oben erwähnt, können die Reaktionsparameter so eingestellt werden, dass in der zweiten Reaktorstufe die restliche Umsetzung der Edukte erfolgt und damit der Gesamtumsatz der Edukte abgeschlossen ist und eine weitere Reaktorstufe nicht mehr erforderlich ist. Das bedeutet insbesondere bei

Methanisierungsreaktionen, dass nach der zweiten Reaktorstufe das Produktgas nach Auskondensieren des Wasseranteils die Einspeisespezifikation des jeweiligen Gasnetzes erfüllt, in das es eingespeist werden soll.

Bevorzugt wird das gesamte Reaktorsystem mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 5000 1/h bis 20000 1/h, besonders bevorzugt von 8000 1/h bis 15000 1/h, betrieben. Hierbei bedeutet die Raumgeschwindigkeit „GHSV“ die „gas hourly space velocity“. Sie ist der auf das Schüttvolumen des gesamten im Reaktorsystem enthaltenen Katalysators bezogene Normvolumenstrom, wobei sich hier das Schüttvolumen auf Katalysatorschüttungen jeglicher Art – ob unverdünnt oder verdünnt - bezieht. Eine hohe Raumgeschwindigkeit führt bei gleicher Reaktorleistung zu einem kleineren Reaktorvolumen. Dadurch ergeben sich verringerte Investitionskosten und konstruktive Vorteile durch einen verringerten Platzbedarf.

Vorzugsweise wird das Reaktionsgas in die erste Reaktorstufe mit einem Druck von 5 bara bis 50 bara und besonders bevorzugt von 10 bara bis 30 bara und ganz besonders bevorzugt von 15 bara bis 25 bara eingeleitet. Dieser Druckbereich ist optimal bezüglich der Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichtes unter Berücksichtigung des konstruktiven Aufwands, der in erster Linie in der festigkeitsmäßigen Auslegung besteht, und der Investitions- und Betriebskosten zur Verdichtung des Feedgases am Eintritt des Reaktorsystems.

Bevorzugt wird die Wärmeträgertemperatur der ersten Reaktionsstufe so eingestellt, dass sie im Bereich von 240°C bis 300°C liegt. Dieser Temperaturbereich ist optimal bezüglich der Beeinflussung der Reaktionen in Hinblick auf Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz. Fallweise kann das erfindungsgemäße Verfahren auch bei Temperaturen im Bereich zwischen 200°C und 350°C durchgeführt werden. Maßgeblich für die untere Temperaturgrenze ist immer die Anspringtemperatur des Katalysators, die nicht unterschritten werden sollte.

Das erfindungsgemäße Reaktorsystem weist mehrere Komponenten auf, die sich gegenseitig beeinflussen. Bevorzugt werden die einzelnen Komponenten mit Hilfe eines Simulationsprogramms ausgelegt. Ein solches Simulationsprogramm kann ein kommerziell verfügbares Programm sein oder ein Programm, welches mit bekannten prozesstechnischen Zusammenhängen selbst erstellt werden kann. Die Katalysatoren haben je nach Zusammensetzung unterschiedliche Aktivitäten. Die Parameter des zu verwendenden Katalysators werden hierfür in Laborversuchen ermittelt und damit die Simulationsparameter angepasst. Die Größen der ersten und zweiten Reaktorstufen beeinflussen sich gegenseitig. Je größer die erste Reaktorstufe, d.h. je mehr Katalysatorvolumen dort vorhanden ist, umso größer ist dort der Umsatz. Die zweite Reaktorstufe wird entsprechend kleiner. Umgekehrt gilt, dass eine kleinere erste Reaktorstufe eine größere zweite Reaktor-

stufe erfordert. In Optimierungsrechnungen kann das Reaktorsystem beispielsweise auf eine minimale Gesamtkatalysatormenge bei gegebenen Randbedingungen zu Massendurchsatz und Methankonzentration optimiert werden.

Ist der Umsatz der ersten Reaktionsstufe zu gering, so kann es in der zweiten Reaktorstufe zu einem kritischen Betriebsfall kommen, bei dem so viel Reaktionswärme freigesetzt wird, dass die Temperatur so stark ansteigt, dass erstens der Katalysator geschädigt wird und zweitens der Umsatz unter einen spezifizierten Wert sinkt, der normalerweise mindestens dem der Einspeisespezifikation entspricht. Es besteht zudem die Gefahr einer Schädigung des Reaktionsapparates. Um eine Reserve zu schaffen für den Fall eines Absinkens der Katalysatoraktivität der ersten Reaktionsstufe im Laufe der Betriebszeit, wird daher bevorzugt die zweite Reaktionsstufe so dimensioniert, dass auch bei einem Absinken des Umsatzes in der ersten Reaktionsstufe auf einen schlechtesten erwartbaren Wert der Grenzumsatz in der zweiten Reaktionsstufe, der zu einem kritischen Betriebsfall führt, nicht erreicht wird.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Reaktorsystems für Methanisierungsreaktionen haben sich Reaktionsrohre mit einem Außendurchmesser im Bereich von 20 mm bis 100 mm, bevorzugt von 20 mm bis 40 mm besonders bewährt bei Wandstärken im Bereich von 1,5 mm bis 3,0 mm. Das Dosierrohr hat bevorzugt einen Außendurchmesser in einem Bereich von 6 mm bis 85 mm, besonders bevorzugt 6 mm bis 15 mm bei einer Wandstärke im Bereich von 1,0 mm bis 2,0 mm.

Die Querschnittsform der Dosierrohre ist beliebig. So kann der Querschnitt beispielsweise kreisrund oder oval oder auch viereckig ausgeführt sein. Auch mehrere parallele Dosierrohre in einem Reaktionsrohr sind möglich.

Die Form der verwendbaren Partikel für den Katalysator ist nicht besonders beschränkt. Es können grundsätzlich alle bekannten Formkörper verwendet werden, so z.B. Kugeln, Pellets, Sättel oder Zylinderringe. Die Partikel sollten ein gutes Fließverhalten aufweisen und sich nach dem Einfüllen nicht setzen, d.h. die Höhe der Schüttung sollte sich im Betrieb im Idealfall nicht verändern. Sie sollen so beschaffen sein, dass das Durchströmungsverhalten im Ringraum zwischen Reaktionsrohrinnenwand und Dosierrohraußenwand nur wenig abweicht von dem Durchströmungsverhalten einer Partikelschüttung mit großer Durchströmungsfläche. Mit dem Durchströmungsverhalten sind im Besonderen der Druckverlust und die Randgängigkeit gemeint.

Besonders bevorzugt sind Zylinderstücke mit einem Durchmesser im Bereich von 1,2 mm bis 3,0 mm, einer Länge im Bereich von 3,0 mm bis 8,0 mm sowie einem Längen/Durchmesserverhältnis im Bereich von 1:1 bis 8:1. In dieser Ausführung sind die Partikel zur Verwendung als Vollkatalysator bevorzugt.

Für die zweite Reaktorstufe wird bevorzugt ein adiabater katalytischer Festbettreaktor verwendet. Sein einfacher konstruktiver Aufbau erhöht die Wirtschaftlichkeit des Reaktorsystems.

Vorzugsweise wird die erste Reaktorstufe von unten nach oben durchströmt, d. h. werden die Reaktionsrohre von unten nach oben durchströmt. Entsprechend ist das Dosierrohr eines Reaktionsrohrs am unteren Ende befestigt und endet innerhalb der Katalysatorschüttung. Durch diese Anordnung wird das Einfüllen des Katalysators in die Reaktionsrohre stark vereinfacht, da die oberen Enden der Reaktionsrohre bei dieser Anordnung frei von Einbauten sind.

In einer günstigen Weiterbildung der Erfindung weist die erste Katalysatorschüttung mindestens zwei Katalysatorschichten auf, wobei die Aktivität der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases ersten Katalysatorschicht geringer ist als die Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht und die in Strömungsrichtung des Reaktionsgases erste Gasausströmstelle in die mindestens eine weitere Katalysatorschicht mündet. Wie weiter oben bereits erwähnt, werden durch die Verringerung der Aktivität der ersten Katalysatorschicht die chemischen Reaktionen und damit die entstehende Reaktionswärme in einer Weise weiter gedämpft, die durch Auswechseln des Katalysatormaterials der ersten Katalysatorschicht relativ einfach an unterschiedliche Anforderungen und insbesondere an sich ändernde Verhältnisse im gesamten Reaktorsystem anpassbar ist. Damit ist jederzeit eine besonders effektive Temperaturkontrolle möglich. So bildet sich in dem ersten Bereich der ersten Katalysatorschicht ein kontrollierter, entsprechend einer Vorgabe gedämpfter Hot Spot aus.

Die Verminderung der Katalysatoraktivität wird bevorzugt erreicht durch Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial. Das Verdünnungsverhältnis von Katalysator zu Inertmaterial liegt bevorzugt in einem Bereich von 1:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1:2,5 bis 1:4. Die Verhältnisse beziehen sich auf die Schüttvolumina der einzelnen Komponenten.

Durch das Verdünnen des Katalysators mit Inertpartikeln zum Erreichen einer bestimmten Aktivität ist man sehr flexibel in der Auswahl eines geeigneten Katalysators.

Falls ein Katalysatorwechsel erforderlich werden sollte, so wird sich dieser oftmals nur auf den Bereich mit den höchsten Reaktionstemperaturen beschränken, also auf den Bereich mit dem verdünnten Katalysator. Hier ist die Wahrscheinlichkeit einer Schädigung am größten.

Der Verdünnungsgrad der ersten Katalysatorschicht mit dem Ziel einer verringerten Katalysatoraktivität hängt dabei insbesondere von der Grundaktivität des unverdünnten Katalysators, von der Strömungsgeschwindigkeit, dem GHSV sowie von der Eintrittstemperatur ab.

Die Größe und die Form der Katalysatorpartikel und Inertpartikel sind in der Regel etwa gleich. Hierdurch wird einer Entmischung der beiden Partikelsorten vorgebeugt.

In einer weiteren Ausbildung der Erfindung sind Katalysatorpartikel und Inertpartikel in der Größe und/oder in der Form unterschiedlich. Diese Ausbildung kann dann besonders vorteilhaft sein, wenn z.B. Inertpartikel in der Art von Katalysatorpartikeln schwer beschaffbar sind oder Inertpartikel einer anderen Art deutlich wirtschaftlicher sind. Es kann auch Kombinationen unterschiedlicher Merkmale geben, mit denen Eigenschaften wie Druckverlust, Wärmeleitung oder Wärmeübergang gezielt optimiert werden können. Die einzelnen Parameter dieser Ausbildung können im Voraus nicht festgelegt werden. Sie müssen im Einzelfall gesondert untersucht und festgelegt werden.

Bei Abweichungen von Form und Größe der beiden Partikelsorten zueinander wird bevorzugt ein Einfüllverfahren eingesetzt, welches besonders darauf ausgerichtet ist, Entmischungen zu verhindern.

Bevorzugt beträgt bei dem erfindungsgemäßen Reaktorsystem der Anteil der ersten Katalysatorschicht an der ersten Katalysatorschüttung 5 Vol.-% und 50 Vol.-%.

Der Anteil der ersten Katalysatorschicht mit verringerter Aktivität am gesamten Katalysatorvolumen ist das Ergebnis der Prozesssimulation. In der Regel ergibt sich ein Anteil in einem Bereich von 10 Vol.-% bis 35 Vol.-% des gesamten Katalysatorvolumens der ersten Katalysatorschüttung. In der ersten Katalysatorschicht und im Anfangsbereich der zweiten Katalysatorschicht wird bei hoher Temperatur ein schneller Umsatz erreicht. Die nachfolgenden Hot Spots im Anschluss an jede weitere Gasausströmstelle sind in ihrer Höhe bevorzugt schwächer ausgeprägt.

Vorzugsweise enthalten die mindestens zwei Katalysatorschichten das gleiche Katalysatormaterial und enthält die erste Katalysatorschicht 5 Vol.-% bis 90 Vol.-%, bevorzugt 10 bis 40 Vol.-%, des Katalysatormaterials der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht. Auf diese Weise muss nur eine einzige Katalysatorsorte beschafft werden. Mit dieser einen Katalysatorsorte kann die Katalysatoraktivität der ersten Katalysatorschicht durch Verdünnung mit Inertmaterial flexibel eingestellt werden. In der Praxis wird eine Prozessoptimierung zunächst durch numerische Simulation durchgeführt. Hierdurch ergibt sich ein erster, gegebenenfalls noch relativ weiter optimaler Bereich des Verdünnungsgrades. Eine weitere Optimierung kann durch Technikumsversuche erreicht werden. Hierbei wird der erste, bereits ermittelte Bereich überprüft und ggf. noch weiter optimiert, d. h. genauer festgelegt.

Vorteilhafterweise bilden mindestens zwei der Einheiten erste Reaktorstufe, Kondensator, Aufheizzone und zweite Reaktorstufe eine konstruktive Einheit. Sind erste und zweite Reaktorstufe in einem Reaktorgehäuse angeordnet, so können die beiden Reaktorstufen entweder sequentiell oder parallel angeordnet werden. Das Zusammenfassen einzelner Einheiten in einer konstruktiven Einheit führt zu einer kompakten Produktionsanlage. Kompaktere konstruktive Einheiten erhöhen die Übersichtlichkeit der Anlage und führen zu Kosteneinsparungen. Bei apparateinternen Wärmenutzungen werden Wärmeverluste minimiert. Fallweise kann die zweite Reaktorstufe auch als isothermer katalytischer Reaktor ausgeführt werden. Dies kann dann vorteilhaft sein, wenn beide Reaktionsstufen in einem Reaktorgehäuse angeordnet sind.

In einer günstigen Ausgestaltung der Erfindung ist die zweite Reaktorstufe ein gekühlter Reaktor, dessen mittlere Wärmeträgertemperatur um 0 K bis 30 K geringer ist als die Wärmeträgertemperatur der ersten Reaktorstufe. Dieser Temperaturbereich ist optimal bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit, erzielbarem Umsatz und Gesamtgröße der einzelnen Einheiten des Reaktorsystems.

Dabei ist bevorzugt die zweite Reaktorstufe ein Rohrbündelreaktor mit einem Bündel Reaktionsrohre, die mit der zweiten Katalysatorschüttung befüllt sind und im Betrieb von einem Reaktionsgas durchströmt und von einem Wärmeträger gekühlt werden. Diese Variante erhöht die Flexibilität des Gesamtsystems, denn es ist möglich, den Umsatz der ersten Reaktorstufe zu verringern und entsprechend die Reaktionswärme in der zweiten Reaktorstufe zu erhöhen. Diese Verfahrensweise kann sinnvoll sein, wenn z.B. zwei gleiche Reaktoren aus konstruktiven oder wirtschaftlichen Gründen eine Alternative zu zwei unterschiedlichen Reaktoren darstellen oder sich gemeinsame Wärmenutzungen anbieten.

Besonders bevorzugt befinden sich dabei die Reaktionsrohre der beiden Reaktoren in einem gemeinsamen Wärmeträgerraum. Mit der Anordnung der beiden Reaktorstufen in einem gemeinsamen Wärmeträgerraum wird ein Reaktionsapparat eingespart. Die Reaktionen beider Reaktorstufen können gleichzeitig kontrolliert werden. Durch die Dosierrohre in der ersten Reaktorstufe können trotzdem sehr unterschiedliche angepasste Reaktionsbedingungen eingestellt werden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung liegt bei jedem Reaktionsrohr das Verhältnis des Ringspalts zwischen der Innenwand des Reaktionsrohrs und der Außenwand des Dosierrohrs zu dem Partikeldurchmesser der ersten Katalysatorschicht im Bereich von 2 bis 6. Dieses Verhältnis ist besonders vorteilhaft hinsichtlich Handhabbarkeit, Wärmeübergang und katalytischer Wirksamkeit.



Vorzugsweise werden der axiale Abstand zwischen der mindestens einen Gaseinströmstelle und der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases ersten Gasausströmstelle, der axiale Abstand zwischen den Gasausströmstellen und der axiale Abstand zwischen letzter Gasausströmstelle und Ende des Dosierrohrs und deren Anzahl so gewählt, dass sich eine Heizflächenbelastung durch die freiwerdende Reaktionswärme zwischen den Gaseinström- bzw. Gasausströmstellen im Bereich von  $10 \text{ kW/m}^2$  bis  $150 \text{ kW/m}^2$ , vorzugsweise im Bereich von  $20 \text{ kW/m}^2$  bis  $50 \text{ kW/m}^2$  ergibt. Bezugsfläche ist hierbei die Rohraußenfläche. Mit dieser Randbedingung bezüglich der Wärmeproduktion wird ein günstiges Verhältnis zum Wärmeabtransport erreicht, was wiederum zu vorteilhaften Reaktionstemperaturen führt.

In einer günstigen Weiterbildung der Erfindung liegt das quadratische Verhältnis des Innendurchmessers des Reaktionsrohres zum Außendurchmesser des Dosierrohres in einem Bereich von 2 bis 6. Mit diesen bevorzugten Verhältnissen ergibt sich ein Ringspalt, welcher den Anforderungen an eine Reaktionskontrolle besonders entgegenkommt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnungen beispielshalber noch näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein Schema eines ersten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems,

Figur 2 in vergrößertem Maßstab eine Schnittansicht durch ein erstes Ausführungsbeispiel eines Reaktionsrohres aus einem Rohrbündelreaktor der ersten Reaktorstufe,

Figur 3 eine der Figur 2 ähnliche Ansicht eines zweiten Ausführungsbeispiels eines Reaktionsrohres aus einem Rohrbündelreaktor der ersten Reaktorstufe,

Figur 4 ein Schema eines zweiten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems, mit erster und zweiter Reaktorstufe im selben Reaktorgehäuse,

Figur 5 einen Vertikalschnitt durch ein Reaktorgehäuse eines dritten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems, mit erster und zweiter Reaktorstufe im selben Reaktorgehäuse,

Figur 6 einen Vertikalschnitt durch einen Rohrbündelreaktor eines vierten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems und

Figur 7 einen Vertikalschnitt durch ein Reaktorgehäuse eines fünften Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems, mit erster und zweiter Reaktorstufe sowie Kondensator und Aufheizzone im selben Reaktorgehäuse.

Das in Figur 1 dargestellte Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems 1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist einen Vorwärmer 2, eine erste Reaktorstufe 3 mit einer ersten Katalysatorschüttung 4, einen Kondensator 5, einen Verdichter 6, eine

Aufheizzone 7 und eine zweite Reaktorstufe 8 mit einer zweiten Katalysatorschüttung 9 auf, die alle in Strömungsrichtung eines das Reaktorsystem 1 durchströmenden Feedgases 10 bzw. Reaktionsgases 11 hintereinander angeordnet sind.

Die erste Reaktorstufe 3 ist ein Rohrbündelreaktor 12, der ein Bündel 13 mit einer Vielzahl katalysatorbefüllter Reaktionsrohre 14 aufweist, die sich zwischen einem oberen Rohrboden 15 und einem unteren Rohrboden 16 vertikal erstrecken und von einem zylindrischen Mantel 17 umschlossen sind. Die beiden Enden der Reaktionsrohre 14 sind mit dem jeweiligen Rohrboden 15, 16 gasdicht verschweißt. Im Betrieb werden die Reaktionsrohre 14 von dem Reaktionsgas 11 – im dargestellten Ausführungsbeispiel von oben nach unten – durchströmt und von einem Wärmeträger 18 gekühlt. Der obere Rohrboden 15 wird von einer Gaseintrittshaube 19 und der untere Rohrboden 16 von einer Gasaustrittshaube 20 überspannt.

In den Figuren 2 und 3 sind katalysatorbefüllte Reaktionsrohre 14 mit Dosierrohr 21 dargestellt. Die Reaktionsrohre 14 und Dosierrohre 21 sind dort nicht maßstabsgerecht dargestellt. Das Längen-/Durchmesser-Verhältnis der Reaktionsrohre 14 und Dosierrohre 21 ist in der Realität wesentlich größer.

In Figur 2 sind die Reaktionsrohre 14 mit der ersten Katalysatorschüttung 4 befüllt, wobei in jedem Reaktionsrohr 14 koaxial zu diesem ein Dosierrohr 21 angeordnet ist, dessen Innenraum 22 katalysatorfrei ist. Das Dosierrohr 21 erstreckt sich um eine vorgegebene Länge in das Reaktionsrohr 14 hinein und wird durch Abstandshalter 23 in seiner zentralen Lage fixiert. Das Dosierrohr 21 ist in hier nicht dargestellter Weise an seinem gaseintrittsseitigen Ende 24 am Reaktionsrohr 14 oder auch am benachbarten oberen, gaseintrittsseitigen Rohrboden 15 befestigt. Zwischen der Innenwand 25 des Reaktionsrohrs 14 und der Außenwand 26 des Dosierrohrs 21 ist ein Ringspalt 27 ausgebildet, dessen Größe so dimensioniert ist, dass das quadratische Verhältnis des Innendurchmessers 28 des Reaktionsrohres 14 zum Außendurchmesser 29 des Dosierrohrs 21 in einem Bereich von 2 bis 6 liegt.

Im gasaustrittsseitigen Endbereich 30 jedes Reaktionsrohrs 14 ist eine Katalysatorhalterung 31 angeordnet, auf der die Katalysatorschüttung 4 aufliegt. Diese erstreckt sich von der Katalysatorhalterung 31 bis zum Dosierrohr 21 und dann weiter in den Ringraum 32 zwischen Reaktionsrohr 14 und Dosierrohr 21 hinein bis zu einem vorgegebenen Abstand vom gaseintrittsseitigen Ende 33 des Reaktionsrohrs 14. Am gaseintrittsseitigen Reaktionsrohrende 33 wird hierdurch ein katalysatorfreier Freiraum 34 ausgebildet. Dieser verhindert das Wegblasen von Katalysatormaterial, denn am Gaseintritt der Reaktionsrohre 14 können sich Turbulenzen im Reaktionsgasstrom 11 ausbilden. Zusätzlich kann in hier nicht dargestellter Weise im unteren Bereich des Freiraums 34

ein gasdurchlässiges Element, z.B. ein Lochblech oder ein Maschendrahtgeflecht, angeordnet werden, um den Katalysator in seiner Lage zu fixieren.

Das Verhältnis des Ringspalts 27 zwischen der Innenwand 25 des Reaktionsrohrs 14 und der Außenwand 26 des Dosierrohrs 21 zu dem Partikeldurchmesser der ersten Katalysatorschüttung 4 liegt im Bereich von 2 bis 6.

Das gaseintrittsseitige Ende 24 des Dosierrohrs 21 bildet eine Einströmöffnung 35 für das Reaktionsgas 11 aus. In einem vorgegebenen axialen Abstand vom gaseintrittsseitigen Ende 36 der ersten Katalysatorschüttung 4, d. h. stromabwärts vom Freiraum 34, ist eine erste Gasausströmstelle 37A angeordnet und im dargestellten Beispiel in weiteren vorgegebenen axialen Abständen zu dieser noch eine zweite und eine dritte, letzte Gasausströmstelle 37B, 37C. Eine Gasausströmstelle wird gebildet durch eine oder mehrere Gasausströmöffnungen 38, die bevorzugt gleichmäßig am Umfang des Dosierrohrs 21 verteilt sind. Die Gasausströmöffnungen 38 einer Gasausströmstelle 37A, 37B, 37C können in Umfangsrichtung auch gegeneinander versetzt sein. Die Größe und Anzahl dieser Gasausströmöffnungen 38 werden so dimensioniert, dass sich ein vorgegebener Gasdurchfluss einstellt. Weiterhin können in hier nicht dargestellter Weise noch innerhalb des Dosierrohrs 21 Drosselöffnungen angeordnet sein.

Das Dosierrohr 21 hat drei Funktionen. Es reduziert den Strömungsquerschnitt der Katalysatorschüttung 4 im Reaktionsrohr 14 auf den Querschnitt des Ringraums 32 zwischen Reaktionsrohr 14 und Dosierrohr 21, wodurch die sich einstellende Reaktionswärme reduziert wird. Ferner wird das Reaktionsgas 11 axial gestuft eingeleitet, wodurch die gesamte Reaktionswärme in mehrere kleinere Anteile aufgeteilt wird. Und schließlich wird quer zur Strömungsrichtung des Reaktionsgases 11 der Wärmeableitungsweg verkürzt auf die Größe des Ringspaltes 27 zwischen Reaktionsrohr 14 und Dosierrohr 21, sodass nicht nur weniger Reaktionswärme entsteht, sondern diese auch noch schneller abgeleitet wird.

Der axiale Abstand zwischen dem gaseintrittsseitigen Ende 36 der ersten Katalysatorschüttung 4 und der ersten Gasausströmstelle 37A, die axialen Abstände zwischen den Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C und der axiale Abstand zwischen der letzten Gasausströmstelle 37C und dem stromabwärtigen Ende 39 des Dosierrohrs 21 werden so vorgegeben, dass sich eine Heizflächenbelastung durch die frei werdende Reaktionswärme zwischen den Gaseintröm- bzw. Gasausströmstellen 35, 37A, 37B, 37C im Bereich von 10 kW/m<sup>2</sup> bis 150 kW/m<sup>2</sup>, vorzugsweise im Bereich von 20 kW/m<sup>2</sup> bis 50 kW/m<sup>2</sup>, ergibt.

Dabei wird insbesondere der Abstand zwischen dem gaseintrittsseitigen Ende 36 der ersten Katalysatorschüttung 4 und der ersten Gasausströmstelle 37A mit Hilfe von Simulationsrechnungen

so festgelegt, dass sich innerhalb dieses Abstands ein Reaktionstemperaturprofil mit einem Temperaturmaximum, dem Hot Spot, ausbildet.

Im Folgenden wird der Strömungsweg des Reaktionsgases 11 durch die erste Reaktorstufe 3 anhand der Figuren 1 bis 3 beschrieben.

Zunächst wird das Feedgas 10 vor seinem Eintritt in die erste Reaktorstufe 3, d. h. in den Rohrbündelreaktor 12, in dem Vorwärmer 2 auf mindestens die sogenannte Anspringtemperatur des Katalysators der ersten Katalysatorschüttung 4 erwärmt. Dies ist die notwendige Temperatur, damit eine katalytische Umsetzung stattfindet. Bevorzugt wird das Feedgas 10 auf eine Temperatur eingestellt, die um 5 K bis 30 K höher ist als die Anspringtemperatur. Es ist auch eine Erwärmung im Rohrbündelreaktor 12 direkt vor der ersten Katalysatorschüttung 4 möglich. Hierdurch wird ein Anlagenteil eingespart.

Das vorgewärmte Feedgas 10 tritt in die Gaseintrittshaube 19 des Rohrbündelreaktors 12 ein und verteilt sich dort – nunmehr bezeichnet als Reaktionsgas 11 – auf die Reaktionsrohre 14.

In jedem Reaktionsrohr 14 wird der dort eintretende Reaktionsgasstrom in einen ersten Teilstrom 11.1, der direkt in die im Ringraum 32 zwischen Dosierrohr 21 und Reaktionsrohr 14 befindliche erste Katalysatorschüttung 4 eintritt, und in einen zweiten Teilstrom 11.2 aufgeteilt, der in die Einströmöffnung 35 des Dosierrohrs 21 eintritt und dort im Bypass zu der ersten Katalysatorschüttung 4 geführt wird, bis er aus den Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C als Teilströme 11.2A, 11.2B, 11.2C in die erste Katalysatorschüttung 4 austritt. Das gaseintrittsseitige Ende 36 der Katalysatorschüttung 4 bildet somit die Einleitungsstelle für den Teilstrom 11.1 und die Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C bilden die Einleitungsstellen für die Teilströme 11.2A, 11.2B, 11.2C in die Katalysatorschüttung 4.

Der erste, direkt in den Ringraum 32 eingeleitete Teilstrom 11.1 durchströmt den Freiraum 34 – Reaktionsrohrabschnitt 14.1 – und tritt dann im Reaktionsrohrabschnitt 14.2 in die erste Katalysatorschüttung 4 ein.

Die Reaktion des ersten Teilstroms 11.1 ist bis zum stromabwärtigen Ende des Reaktionsrohrabschnitts 14.2, d. h. vor der ersten Gasausströmstelle 37A, weit fortgeschritten, wobei hierunter ein Umsatzgrad im Bereich von etwa 70 % bis 85 % zu verstehen ist. Die erforderliche axiale Ausdehnung des Reaktionsrohrabschnitts 14.2 wird dabei mit Hilfe von Simulationsrechnungen ermittelt.

Der nachfolgende Reaktionsrohrabschnitt 14.3 ist eine Folge von Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C und anschließenden Reaktionsabschnitten. Er beginnt mit der ersten Gasausströmstelle 37A und endet mit dem stromabwärtigen Ende 39 des Dosierrohrs 21. Die in den Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C zugegebenen Teilströme 11.2A, 11.2B, 11.2C des Reaktionsgases 11 reagieren in der jeweils nachfolgenden Katalysatorschüttung 4 bis zur nächsten Gasausströmstelle 37B, 37C bzw. bis zum stromabwärtigen Ende 39 des Dosierrohrs 21. Die axialen Abstände der Gasausströmstellen 37A, 37B, 37C werden so bemessen, dass die Reaktion der jeweils zugegebenen Teilströme 11.2A, 11.2B, bis zum Beginn der nächsten Gasausströmstelle 37B, 37C weit fortgeschritten ist, wobei hierunter ebenfalls ein Umsatzgrad im Bereich von etwa 70% bis 85% zu verstehen ist. Dabei steigt der Umsatz der Reaktionsabschnitte an deren stromabwärtigen Enden in stromabwärtiger Richtung von Reaktionsabschnitt zu Reaktionsabschnitt an. Diese Umsatzsteigerung ist das Ergebnis des zunehmenden Verdünnungsgrades und der stärker werdenden Wärmeabfuhr durch die immer größer werdende Strömungsgeschwindigkeit. Beide Effekte begünstigen die Temperaturkontrolle. Am Ende des letzten Reaktionsabschnittes zwischen der letzten Gasausströmstelle, hier 37C, und dem stromabwärtigen Ende 39 des Dosierrohrs 21 liegt der Umsatzgrad im Bereich von etwa 80% bis 90%.

Nach dem stromabwärtigen Dosierrohrende 39 schließt sich ein letzter Reaktionsrohrabschnitt 14.4 mit dem letzten Teil der ersten Katalysatorschüttung 4 an, in dem ein Restumsatz bis zum Reaktionsgleichgewicht stattfindet. Wegen der dort nur noch geringen entstehenden Reaktionswärme werden die Wirkungen des Dosierrohrs 21 nicht mehr benötigt. Durch den größeren Strömungsquerschnitt verlängert sich die Verweilzeit des Reaktionsgases 11, wodurch von dem noch erforderlichen Restumsatz umso mehr durchgeführt werden kann. Am Ende des Reaktionsrohrabschnittes 14.4 liegt dann der Umsatz im Bereich von 90% bis 99%.

Figur 3 zeigt ein Ausführungsbeispiel, bei dem die erste Katalysatorschüttung 4, d. h. die Katalysatorschüttung der ersten Reaktorstufe 3, in zwei Katalysatorschichten 4a, 4b gegliedert ist. Die in Strömungsrichtung des Reaktionsgases 11 erste Katalysatorschicht 4a hat eine geringere Aktivität als die anschließende zweite Katalysatorschicht 4b.

Die erste Katalysatorschicht 4a beginnt am gaseintrittsseitigen Ende 36 der ersten Katalysatorschüttung 4 im Ringraum 32 und endet stromaufwärts der ersten Gasausströmstelle 37A. Im Vergleich zu Figur 2 ist also der dortige Reaktionsrohrabschnitt 14.2 in einen Reaktionsrohrabschnitt 14.2a, der die erste Katalysatorschicht 4a (mit geringerer Aktivität) enthält, und einen Reaktionsrohrabschnitt 14.2b gegliedert, der einen Teil der zweiten Katalysatorschicht 4b enthält.

In bevorzugter Weise befindet sich das stromabwärtige Ende 40 der ersten Katalysatorschicht 4a in einem vorgegebenen Abstand stromaufwärts der ersten Gasausströmstelle 37A bzw. ragt die

zweite Katalysatorschicht 4b um diesen Abstand stromaufwärts über die erste Gasausströmstelle 37A hinaus und bildet den Reaktionsrohrabschnitt 14.2b. Dieser Reaktionsrohrabschnitt 14.2b erfüllt die Hauptfunktion, das Reaktionsgas 11 bis nahezu zum Reaktionsgleichgewicht umzusetzen, bis es die erste Gasausströmstelle 37A erreicht. Eine weitere Funktion liegt in der Bereitstellung einer Sicherheitszone für den Fall von eventuellen Setzungen des Katalysators, so dass sichergestellt ist, dass das Reaktionsgas 11, welches durch die erste Gasausströmstelle 37A in die Katalysatorschüttung 4 strömt, in eine unverdünnte Katalysatorschicht 4b strömt und so unter optimalen Bedingungen reagieren kann.

Die Reaktion bildet innerhalb der ersten Katalysatorschicht 4a ein Temperaturprofil mit einem Hot Spot aus und ist zum stromabwärtigen Ende 40 der ersten Katalysatorschicht 4a weit fortgeschritten, wobei hierunter ein Umsatzgrad im Bereich von etwa 70 % bis 85 % zu verstehen ist. In der sich anschließenden zweiten Katalysatorschicht 4b erfolgen die Reaktionen wie anhand von Figur 2 beschrieben.

Die zwei Katalysatorschichten 4a, 4b enthalten das gleiche Katalysatormaterial, wobei die erste Katalysatorschicht 4a eine Mischung ist, die 5 Vol.-% bis 90 Vol.-%, bevorzugt 10 Vol.-% bis 40 Vol.-% des Katalysatormaterials der zweiten Katalysatorschicht 4b und im übrigen Inertmaterial enthält. Die Partikelgrößen des Katalysatormaterials und des Inertmaterials sind bevorzugt gleich, um eine Entmischung insbesondere beim Befüllen der Reaktionsrohre 14 zu vermeiden.

Im Weiteren strömt mit Bezug auf Fig. 1 das Reaktionsgas 11 aus den Reaktionsrohren 14 in die Gasaustrittshaube 20 des Rohrbündelreaktors 12 und von dort aus der ersten Reaktorstufe 3 heraus zu dem Kondensator 5.

In dem Kondensator 5 wird das Reaktionsgas 11 auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes mindestens eines Teils der Bestandteile des Reaktionsgases 11 abgekühlt und ein Teil der kondensierten Bestandteile 41 abgeleitet. Im Fall einer Methanisierung wird das während der Reaktionen im Rohrbündelreaktor 12 entstandene Wasser teilweise auskondensiert und in Leitungen abgeleitet.

Die Reaktionen in der ersten Reaktorstufe 3 und die Temperaturabnahme im Kondensator 5 führen zu einer Volumenabnahme. Zur Herstellung optimaler Reaktionsbedingungen zur Maximierung des Umsatzes in der zweiten Reaktorstufe 8 wird der Druck anschließend im Verdichter 6 erhöht.

In der Aufheizzone 7 wird das verdichtete Reaktionsgas 11 auf mindestens die Anspringtemperatur der zweiten Katalysatorschüttung 9 der zweiten Reaktorstufe 8 erwärmt. Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist die zweite Reaktorstufe 8 ein adiabater Reaktor 42. In dem adiabaten Reaktor 42 wird die Umsetzung des Reaktionsgases 11 abgeschlossen, indem bei relativ niedriger Temperatur ein hoher Umsatz erreicht wird. Im Fall einer Methanisierung besteht das Produktgas 43 nun weitgehend aus Methan  $\text{CH}_4$  mit einer Methankonzentration entsprechend einer vorgegebenen Einspeisespezifikation.

In der Regel wird im Anschluss an die zweite Reaktorstufe 8 das im Prozess erzeugte Wasser nahezu vollständig auskondensiert.

Bei dem in Figur 4 dargestellten Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems 101 sind die erste und die zweite Reaktorstufe 3, 8 als konstruktive Einheit in Form eines so genannten Kombireaktors 100 ausgebildet.

Der Kombireaktor 100 weist in diesem Ausführungsbeispiel sowohl für die erste Reaktorstufe 3 Reaktionsrohre 114A als auch für die zweite Reaktorstufe 8 Reaktionsrohre 114B auf, die in einem einzigen Rohrbündel 113 zusammengefasst und dort gemischt verteilt sind. Das Rohrbündel 113 wird von einem Reaktormantel 117 umschlossen, sodass sich die Reaktionsrohre 114A, 114B der ersten und der zweiten Reaktorstufe 3, 8 in einem gemeinsamen Wärmeträgeraum 118A befinden, in dem sie von einem Wärmeträger 118 gekühlt werden. Ferner sind die Reaktionsrohre 114A, 114B sowohl der ersten als auch der zweiten Reaktorstufe 3, 8 mit Katalysator material befüllt und werden im Betrieb von Reaktionsgas 11 durchströmt, wobei die Reaktionsrohre 114A der ersten Reaktorstufe 3 mit einem anderen Gasverteilteraum und Gassammelraum in Strömungsverbindung stehen als die Reaktionsrohre 114B der zweiten Reaktorstufe 8.

Die Reaktionsrohre 114A der ersten Reaktorstufe 3 sind mit der ersten Katalysatorschüttung 4 befüllt und werden von oben nach unten durchströmt. Sie sind an ihren Enden mit einem ersten oberen und einem ersten unteren Rohrboden 115A, 116A gasdicht befestigt. In jedem Reaktionsrohr 114A der ersten Reaktorstufe 3 ist ein Dosierrohr 21 koaxial angeordnet, das in die erste Katalysatorschüttung 4 zumindest teilweise eingebettet ist. Die Dosierrohre 21 und diese erste Katalysatorschüttung 4 können beispielsweise wie in den Figuren 2 und 3 dargestellt ausgebildet sein.

Die Reaktionsrohre 114B der zweiten Reaktorstufe 8 sind mit der zweiten Katalysatorschüttung 9 befüllt und werden von unten nach oben durchströmt. Sie sind an ihren Enden mit einem zweiten oberen Rohrboden 115B, der mit Abstand über dem ersten oberen Rohrboden 115A angeordnet ist, und in einem zweiten unteren Rohrboden 116B, der mit Abstand unter dem ersten unteren

Rohrboden 116A angeordnet ist, gasdicht befestigt. Die Reaktionsrohre 114B der zweiten Reaktorstufe 8 sind ausschließlich mit der zweiten Katalysatorschüttung 9 befüllt und enthalten keine Dosierrohre.

Der zweite obere Rohrboden 115B wird von einer oberen Reaktorhaube 119 und der zweite untere Rohrboden 116B von einer unteren Reaktorhaube 120 überspannt.

Der Zwischenraum zwischen dem ersten oberen und dem zweiten oberen Rohrboden 115A, 115B bildet den (ersten) Gaseintrittsraum 119A und der Zwischenraum zwischen dem ersten unteren und dem zweiten unteren Rohrboden 116A, 116B den (ersten) Gassammelraum 120A für die Reaktionsrohre 114A der ersten Reaktorstufe 3.

Die untere Reaktorhaube 120 bildet den (zweiten) Gaseintrittsraum 119B und die obere Reaktorhaube 119 den (zweiten) Gassammelraum 120B für die Reaktionsrohre 114B der zweiten Reaktorstufe 8.

Das in Figur 4 dargestellte Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Reaktorsystems 101 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wie folgt betrieben:

Ein Gasstrom mit einer ersten Feedgaskomponente 10a und ein Gasstrom mit einer zweiten Feedgaskomponente 10b, im Fall einer Methanisierung beispielsweise ein Gasstrom aus  $\text{CO}_2$  und ein Gasstrom aus  $\text{H}_2$ , werden in einem hier nicht dargestellten Mischer zu einem Feedgas 10 zusammengeführt. Dieses wird vor Eintritt in die erste Reaktorstufe 3 im laufenden, stationären Betrieb im Gegenstrom in einem Vorwärmer 102 durch das aus der zweiten Reaktorstufe 8 kommende Produktgas 43 auf die Anspringtemperatur der ersten Katalysatorschüttung 4 erwärmt. Beim Anfahren des Reaktorsystems 101 jedoch gibt es noch kein heißes Produktgas 43. Das Feedgas 10 wird daher während des Anfahrvorgangs durch einen vorzugsweise elektrisch betriebenen Anfahrvorwärmer 102.1 erwärmt. Der Betrieb dieses Anfahrvorwärmers 102.1 ist auf jede beliebige Weise möglich – beispielsweise mit Dampf, falls ein Dampfnetz vorhanden ist. Die Umleitung des Feedgasstroms 10 erfolgt durch entsprechendes Öffnen bzw. Schließen von Absperrventilen 150 in der Rohrleitung.

Anschließend strömt das vorgewärmte Feedgas 10 in den (ersten) Gasverteilterraum 119A der ersten Reaktorstufe 3 des Kombireaktors 100 und von dort in die Reaktionsrohre 114A mit den Dosierrohren 21. Nach dem Austritt aus diesen Reaktionsrohren 114A wird das Reaktionsgas 11 in den ersten Gassammelraum 120A geleitet.



Von dort wird es in einen Wärmeübertrager 151 geführt, wo es einen ersten Teil seiner Wärme abgibt.

Anschließend wird das im Reaktionsgas 11 – im Fall einer Methanisierung – enthaltene Wasser 41 teilweise in einem Kondensator 105 kondensiert und abgeleitet, so dass das Reaktionsgas 11 nur noch einen Wassergehalt von etwa 20 Vol.-% enthält. Das gekühlte Reaktionsgas 11 wird anschließend in dem Wärmeübertrager 151 wieder aufgeheizt, bevor es in den (zweiten) Gasverteilerraum 119B der zweiten Reaktorstufe 8 des Kombireaktors 100 geleitet wird. Von dort strömt das Reaktionsgas 11 in die Reaktionsrohre 114B der zweiten Reaktorstufe 8, wo der Restumsatz hin zur gewünschten Produktgaszusammensetzung stattfindet. Das Reaktionsgas 11 tritt anschließend aus diesen Reaktionsrohren 114B in den zweiten Gassammelraum 120B in der oberen Reaktorhaube 119 ein, von wo aus es als Produktgas 43 aus dem Kombireaktor 100 herausgeführt wird.

In dem anschließenden, oben erwähnten Vorwärmer 102 erwärmt das Produktgas 43 das in die erste Reaktorstufe 3 eintretende Feedgas 10 und wird anschließend in einen zweiten Kondensator 152 geführt, wo das in der zweiten Reaktorstufe 8 noch entstandene Wasser 153 auskondensiert und abgeleitet wird. Das trockene Produktgas 43 wird dann der Gaseinspeiseeinheit übergeben. Im Fall einer Methanisierung liegt der Umsatzgrad im Bereich von 98,0% bis 99,6%, so dass das Produktgas 43 einer Einspeisespezifikation mit vorgegebener Methankonzentration entspricht. Die gleiche Produktqualität ist mit anderen Ausführungsbeispielen erreichbar, wie sie etwa in Fig. 1 oder nachfolgend in Fig. 7 dargestellt sind.

Bei dem gezeigten Kombireaktor 100 handelt es sich um einen Siedewasserreaktor. Der Betriebsdruck liegt bei 55 bara, so dass sich eine Betriebstemperatur von 270°C ergibt. Damit das Wärmemanagement möglichst effizient ist, wird als Kühlmedium für die Kondensatoren zumindest teilweise Speisewasser verwendet. Im dargestellten Ausführungsbeispiel wird das mittels einer Pumpe 154 zugeführte Speisewasser 155 im Kondensator 105 zwischen erster und zweiter Reaktorstufe 3,8 als Kühlmittel verwendet, bevor es der Dampftrommel 156 des Kühlmittelkreislaufs 157 des Siedewasserreaktors 100 zugeführt wird.

Das Reaktorsystem 101 ist weiterhin ausgestattet mit einer hier nicht dargestellten Mess-, Steuerungs- und Regelanlage, wie sie für Anlagen dieses Typs üblich ist. Insbesondere wird die Zusammensetzung des Reaktionsgases 11 zwischen erster und zweiter Reaktorstufe 3,8 analysiert. Hierbei wird kontrolliert, ob der Umsatz der ersten Reaktorstufe 3 ausreichend hoch ist, damit der Restumsatz in der zweiten Reaktorstufe 8 nicht zu unzulässig hohen Temperaturen führt. Temperaturmessstellen sind weiterhin zweckmäßig bei allen Prozessströmen sowie in der zweiten Reaktorstufe 8. Die Prozessströme umfassen dabei die Feedgaskomponenten 10a,10b vor und

nach der Mischung, das Reaktionsgas 11, den Wärmeträger 118, auskondensiertes Wasser 41, 43, Speisewasser 155 für den Siedewasserkreislauf 157 sowie eventuelle andere Hilfsströme.

Fig. 5 zeigt eine Variante 200 des in Fig. 4 dargestellten Kombireaktors 100. Der Unterschied liegt darin, dass die Reaktionsrohre 214A, 214B der ersten und zweiten Reaktionsstufe 3,8 nicht gleichmäßig über den Reaktorquerschnitt verteilt sind, sondern in jeweils eigenen Bereichen angeordnet sind. So sind die Reaktionsrohre 214A der ersten Reaktorstufe 3 in einem ringförmigen Rohrbündel 213A angeordnet, das ein zentrales Rohrbündel 213B mit den Reaktionsrohren 214B der zweiten Reaktorstufe 8 umschließt.

Die Reaktionsrohre 214A der ersten Reaktorstufe 3 enthalten wie in dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 4 jeweils ein koaxial angeordnetes Dosierrohr 21, das zumindest teilweise in die erste Katalysatorschüttung 4 eingebettet ist. Die Reaktionsrohre 214B der zweiten Reaktorstufe 8 sind ausschließlich mit der zweiten Katalysatorschüttung 9 befüllt und enthalten keine Dosierrohre.

Die obere Reaktorhaube 219 bildet den (ersten) Gasverteilterraum 219A der ersten Reaktorstufe 3 und weist einen Gaseintrittsstutzen 250A für das Feedgas 10 auf. Die untere Reaktorhaube 220 bildet den (ersten) Gassammelraum 220A der ersten Reaktorstufe 3 und weist einen Gasaustrittsstutzen 251A für das Reaktionsgas 11 auf.

Der (zweite) Gasverteilterraum 219B der zweiten Reaktorstufe 8 wird durch eine Verteilerhaube 252 gebildet, die innerhalb der unteren Reaktorhaube 220, d. h. innerhalb des ersten Gassammelraums 220A, angeordnet und an einen zweiten Gaseintrittsstutzen 250B angeschlossen ist, der sich durch die untere Reaktorhaube 220 hindurch und aus dieser heraus erstreckt. Der zweite Gassammelraum 220B wird durch eine Sammelhaube 253 gebildet, die innerhalb der oberen Reaktorhaube 219, d. h. innerhalb des ersten Gasverteilterraums 219A, angeordnet und an einen zweiten Gasaustrittsstutzen 251B angeschlossen ist, der sich durch die obere Reaktorhaube 219 hindurch und aus dieser heraus erstreckt.

Die Verteilerhaube 252 ist an der der unteren Reaktorhaube 220 zugewandten Seite des unteren Rohrbodens 216 befestigt. Die Sammelhaube 253 ist auf der der oberen Reaktorhaube 219 zugewandten Seite des oberen Rohrbodens 215 befestigt.

Zum Ausgleich von Fertigungstoleranzen und von Temperaturdehnungen weisen der zweite Gaseintrittsstutzen 250B und der zweite Gasaustrittsstutzen 251B jeweils einen Dehnungskompensator 254 auf.

Die Betriebsweise ist wie folgt:

Das Feedgas 10 wird in den ersten Gasverteilterraum 219A eingeleitet und tritt von dort in die Reaktionsrohre 214A der ersten Reaktorstufe 3 ein.

Aus den Reaktionsrohren 214A der ersten Reaktorstufe 3 tritt das Reaktionsgas 11 in den ersten Gassammelraum 220A ein und wird mittels des ersten Gasaustrittsstutzens 251A aus dem Kombireaktor 200 ausgeleitet.

Anschließend wird das Reaktionsgas 11 in einem hier nicht dargestellten Kondensator so weit abgekühlt, dass das im Reaktionsgas 11 – im Fall einer Methanisierung – enthaltene Wasser kondensiert wird und ein Teil des Wassers abgeleitet wird. Danach wird das Reaktionsgas 11 in einer hier ebenfalls nicht dargestellten Aufheizzone wieder auf die Anspringtemperatur der zweiten Katalysatorschüttung 9 der zweiten Reaktionsstufe 8 erwärmt.

Das erwärmte Reaktionsgas 11 tritt durch den zweiten Gaseintrittsstutzen 250B wieder in den Kombireaktor 200 ein und wird dem zweiten Gasverteilterraum 219B (der Verteilerhaube 252) zugeführt.

Von der Verteilerhaube 252 aus tritt das Reaktionsgas 11 in die Reaktionsrohre 214B der zweiten Reaktorstufe 8 ein.

Aus diesen Reaktionsrohren 214B tritt das Reaktionsgas 11 in den zweiten Gassammelraum 220B (die Sammelhaube 253) ein und wird mittels des zweiten Gasaustrittsstutzens 251B als Produktgas 43 aus dem Kombireaktor 200 ausgeleitet.

Es wird der Gaseinspeiseeinheit übergeben und gegebenenfalls vorher noch einem weiteren Kondensator zum Auskondensieren des noch im Reaktionsgas 11 nach der zweiten Reaktorstufe 8 bzw. im nunmehrigen Produktgas 43 enthaltenen Wassers.

Durch die in Fig. 4 und Fig. 5 vorgestellten Ausführungsbeispiele der zweiten Reaktorstufe 8 als in den Kombireaktor 100, 200 integrierter Rohrbündelreaktor ist es möglich, die Gesamtreaktion noch wirkungsvoller zu kontrollieren und Größe des gesamten Reaktorsystems 101 zu optimieren. Der besondere Vorteil dieser Reaktorsysteme 101 liegt darin, dass durch die Kühlung eine Überhitzung in der zweiten Reaktorstufe 8 ausgeschlossen werden kann und der Umsatz auf einem stabilen und hohen Niveau gehalten wird, wobei gleichzeitig eine kompakte Bauweise erreicht wird.

In Figur 6 ist ein Ausführungsbeispiel für die erste Reaktorstufe 3 dargestellt. Hier ist an den Rohrbündelreaktor 12 ein Kühler 350 unmittelbar angeschlossen, sodass beide zusammen eine konstruktive Einheit 300 bilden.

Der Rohrbündelreaktor 12 weist ein Bündel 13 Reaktionsrohre 14 auf, die mit der ersten Katalysatorschüttung 4 gefüllt sind und in denen jeweils ein Dosierrohr 21 zumindest teilweise in die erste Katalysatorschüttung 4 eingebettet ist. Die Reaktionsrohre 14 mit den Dosierrohren 21 werden von oben nach unten durchströmt. Sie entsprechen dem in Figur 3 dargestellten Ausführungsbeispiel.

Die oberen, gaseintrittsseitigen Enden der Reaktionsrohre 14 sind in einem oberen Rohrboden 15 gasdicht befestigt, der von einer oberen Reaktorhaube bzw. Gaseintrittshaube 19 mit einem Gaseintrittsstutzen 351 überspannt wird.

Die unteren, gaseintrittsseitigen Enden der Reaktionsrohre 14 sind in einem unteren Rohrboden 16 gasdicht befestigt, an dem auf der den Reaktionsrohren 14 abgewandten Seite der Kühler 350 befestigt ist.

Die Reaktionsrohre 14 sind von einem zylindrischen Reaktormantel 17 umschlossen, der zusammen mit dem oberen und unteren Rohrboden 15,16 einen Wärmeträgeraum 18A bildet.

Im Wärmeträgeraum 18A werden die Reaktionsrohre 14 von einem Wärmeträger 18 umströmt, der dem Wärmeträgeraum 18A von einem unteren Ringkanal 352 zugeleitet und in dem Wärmeträgeraum 18A durch scheiben- und ringförmige Umlenkmale 353 mäanderförmig in jeweils radialer Richtung von außen nach innen und umgekehrt und von unten nach oben – d. h. quer zu den Reaktionsrohren 14 und im Gegenstrom zu dem Reaktionsgas 11 – durch das Rohrbündel 13 geführt und von einem oberen Ringkanal 354 wieder aus dem Wärmeträgeraum 18A abgeleitet wird. Die Ringkanäle 352, 354 umschließen den Reaktormantel 17 auf dessen Außenseite und stehen mit dem Wärmeträgeraum 18A durch Mantelöffnungen 355 in Strömungsverbindung. Der Wärmeträger 18 wird über einen Wärmetauscher und eine Wärmeträgerpumpe, die beide hier nicht dargestellt sind, im Kreis geführt. Bevorzugt ist der Wärmeträger 18 ein allgemein bekanntes flüssiges Salz, jedoch können auch andere Wärmeträger verwendet werden, wie beispielsweise Wärmeträgeröl oder ionische Flüssigkeiten.

Der Kühler 350 weist ein Bündel 356 Kühlrohre 357 auf, deren Anzahl geringer sein kann als die Anzahl der Reaktionsrohre 14. Die Kühlrohre 357 erstrecken sich von einem oberen Kühler-Rohrboden 358 vertikal zu einem unteren Kühler-Rohrboden 359 und sind von einem zylindrischen Kühler-Mantel 360 umschlossen. Die Enden der Kühlrohre 357 sind mit dem jeweiligen Kühler-

Rohrboden 358, 359 gasdicht verschweißt. Die Kühlrohre 357 sind katalysatorfrei und werden von dem Reaktionsgas 11 von oben nach unten durchströmt.

Zwischen dem unteren Rohrboden 16 des Rohrbündelreaktors 12 und dem oberen Kühler-Rohrboden 358 ist ein Gasübertrittsraum 361 angeordnet, in den das Reaktionsgas 11 aus den Reaktionsrohren 14 austritt und aus dem es in die Kühlrohre 357 eintritt.

Das Kühlrohrbündel 356 wird in einem von dem Wärmeträgerkreislauf des Rohrbündelreaktors 12 unabhängigen Wärmeträgerkreislauf von einem Wärmeträger 362 quer durchströmt. Der Wärmeträgerstrom tritt durch einen im unteren Endbereich des Kühlers 350 angeordneten Eintrittsstutzen 363 in den Kühler 350 ein und durch einen im oberen Endbereich des Kühlers 350 angeordneten Austrittsstutzen 364 aus diesem wieder aus. In halber Höhe des Kühlers 350 ist zwischen dem Eintritts- und dem Austrittsstutzen 363, 364 ein Umlenklech 365 angeordnet, das sich horizontal durch das gesamte Kühlrohrbündel 356 erstreckt, sodass der Wärmeträgerstrom vom Eintrittsstutzen 363 kommend und nach seiner Umlenkung zum Austrittsstutzen 364 hin quer durch das gesamte Kühlrohrbündel 356 geführt wird.

Der untere Kühler-Rohrboden 359 wird auf seiner den Kühlrohren 357 abgewandten Seite von einer unteren Reaktorhaube bzw. einer Gasaustrittshaube 20 mit einem Gasaustrittsstutzen 366 überspannt.

Aus den Kühlrohren 356 tritt das Reaktionsgas 11 in die Gasaustrittshaube 20 ein und wird durch den Gasaustrittsstutzen 366 aus der ersten Reaktorstufe 3 aus- und zu einem hier nicht dargestellten Kondensator hingeleitet.

In Figur 7 ist als Ausführungsbeispiel ein Kombireaktor 400 dargestellt, bei dem sämtliche Komponenten des Reaktorsystems in einem Gehäuse untergebracht sind. Das Reaktionsgas 11 durchströmt diesen Kombireaktor 400 von unten nach oben. Im Einzelnen enthält der Kombireaktor 400 folgende Komponenten:

Eine untere Reaktorhaube 420 bildet einen Gasverteilterraum 419A, in den das in einem Vorwärmer 450 vorgewärmte Feedgas 10 eintritt.

An den Gasverteilterraum 419A schließt sich ein Rohrbündelreaktor 412 als erste Reaktorstufe 3 an. Die Reaktionsrohre 414 des Rohrbündelreaktors 412 enthalten die erste Katalysatorschüttung 4, in die Dosierrohre 21 zumindest teilweise eingebettet sind, ähnlich wie in Figur 2 oder 3 gezeigt. Die Dosierrohre 21 sind jedoch gegenüber Figur 2 oder 3 um 180° gedreht, sodass ihre

Gaseintrittsöffnung jeweils mit dem Gasverteilteraum 419A in Strömungsverbindung steht. Über einen Wärmeträger-Eintrittsstutzen 451 und einen Wärmeträger-Austrittsstutzen 452 wird in einem Wärmeträger-Kreislauf ein Wärmeträger 18 hier im Gleichstrom mit dem Reaktionsgas 11 durch den Wärmeträgererraum 418A geführt. Der Wärmeträger 18 kann z. B. Flüssigsalz oder Siedewasser oder Druckwasser sein.

Oberhalb des Rohrbündelreaktors 412 der ersten Reaktorstufe 3 ist ein Arbeitsraum 453 für einen Monteur angeordnet. Der Arbeitsraum 453 ist durch ein Mannloch 454 zugänglich und dient zum Befüllen der Reaktionsrohre 414 mit Katalysatormaterial bei der Erstbefüllung oder zum Wechseln des Katalysatormaterials sowie für andere Arbeiten, wie z. B. die Installation von Thermometern.

Über diesem Arbeitsraum 453 befindet sich eine Vorrichtung 455 zum Auffangen von kondensierten Bestandteilen 456 des Reaktionsgases 11 – im Fall einer Methanisierung also von Wasser – und zum Ableiten der kondensierten Bestandteile 456. Die besagte Vorrichtung 455 wird von mindestens einem überdachten Durchlass 457 für Reaktionsgas 11 durchbrochen, damit das Reaktionsgas 11 von der ersten Reaktorstufe 3 im Kombireaktor 400 weiter nach oben zu den noch folgenden Komponenten strömen kann. Das Dach 458 verhindert, dass kondensierte Bestandteile zurück in den Arbeitsraum 453 oder in die erste Reaktorstufe 3 gelangen können.

Über diesem Bereich schließt sich ein Kondensator 405 mit einem Bündel 459 katalysatorfreier Kühlrohre 460 an, die von dem Reaktionsgas 11 durchströmt werden, das dabei so weit abgekühlt wird, dass ein Teil der Bestandteile – beispielsweise Wasser – kondensiert. Die kondensierten Bestandteile 456 fließen in den Kühlrohren 460 nach unten in den Auffang- und Ableitbereich 455, 456. Der Kondensator 405 weist einen Eintrittsstutzen 461 und einen Austrittsstutzen 462 für das Kühlmittel 463 auf, das hier im Gegenstrom zum Reaktionsgasstrom durch den Kondensator 405 geleitet wird. Als Kühlmittel 463 kann zum Beispiel Wasser eingesetzt werden.

An den Kondensator 405 schließt sich eine Aufheizzone 407 an, in der das aus dem Kondensator 405 austretende Reaktionsgas 11 auf die Reaktionstemperatur der zweiten Katalysatorschüttung 9 in der zweiten Reaktorstufe 8 aufgeheizt wird. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel erstrecken sich die Rohre 460 durchgehend durch den Kondensator 405 und die Aufheizzone 407 und sind frei von Katalysatormaterial. Über einen Eintrittsstutzen 464 und einen Austrittsstutzen 465 wird Wärmeträger 466 hier im Gegenstrom zum Reaktionsgasstrom durch die Aufheizzone 407 geführt. Der Wärmeträger 466 kann wie in der ersten Reaktorstufe 3 z. B. Flüssigsalz oder Siedewasser oder Druckwasser sein.

Aus der Aufheizzone 407 tritt das Reaktionsgas 11 in die zweite Reaktorstufe 8 ein, die im dargestellten Ausführungsbeispiel ein adiabater Reaktor 442 ist. Er enthält die zweite Katalysatorschüttung 9, in der die Restumsetzung des Reaktionsgases 11 erfolgt.

Aus der zweiten Reaktorstufe 8 tritt das Reaktionsgas 11 in die obere Reaktorhaube 419 ein, die einen Gassammelraum 420A bildet, aus dem das fertige Reaktionsgas als Produktgas 43 austritt. Falls das Produktgas 43 – beispielsweise bei einer Methanisierung – noch zu feucht ist, kann es einem weiteren Kondensator 467 zugeführt werden, in dem diese Restfeuchte 468 auskondensiert wird.

Die Ausführungsbeispiele stellen keine Einschränkung in den Ausgestaltungen der Erfindung dar. Insbesondere können einzelne Merkmale eines bestimmten Ausführungsbeispiels in angepasster Ausführung vorteilhaft in anderen Ausführungen verwendet werden. So ist es beispielsweise ebenso möglich, dass der Rohrbündelreaktor in Fig. 1 von unten nach oben durchströmt wird wie in Fig. 7 dargestellt.

## Patentansprüche

1.

Verfahren zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen in einem Reaktorsystem mit einer ersten Reaktorstufe, einem Kondensator, einer Aufheizzone und einer zweiten Reaktorstufe, die alle in Strömungsrichtung eines das Reaktorsystem durchströmenden Reaktionsgases hintereinander angeordnet sind, mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines isothermen Reaktors mit einer ersten Katalysatorschüttung als erste Reaktorstufe;
  - b) Hindurchleiten des Reaktionsgases durch die erste Katalysatorschüttung;
  - c) Abkühlen des aus dem isothermen Reaktor ausströmenden Reaktionsgases auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes mindestens eines Teils der Bestandteile des Reaktionsgases und Ableiten mindestens eines Teils der kondensierten Bestandteile;
  - d) Aufheizen des Reaktionsgases, aus dem im Schritt c) ein Teil der kondensierten Bestandteile abgeleitet wurde;
  - e) Bereitstellen eines Reaktors mit einer zweiten Katalysatorschüttung als zweite Reaktorstufe; und
  - f) Hindurchleiten des aufgeheizten Reaktionsgases durch die zweite Katalysatorschüttung; dadurch gekennzeichnet, dass
- der Schritt a) das Bereitstellen eines Rohrbündelreaktors (12, 100, 200, 412) umfasst, der ein Bündel (13, 113, 213A) Reaktionsrohre (14, 114A, 214A, 414) aufweist, die mit der ersten Katalysatorschüttung (4) befüllt sind und von einem Wärmeträger (18) gekühlt werden, und im Schritt b) das jeweils in ein Reaktionsrohr (14, 114A, 214A, 414) einströmende Reaktionsgas (11) in mindestens zwei Teilströme (11.1, 11.2) aufgeteilt wird, die in axialer Richtung des Reaktionsrohrs (14, 114A, 214A, 414) an unterschiedlichen Stellen in die erste Katalysatorschüttung (4) eingeleitet werden.

2.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Gasphasenreaktion Methanisierungsreaktionen einschließt.

3.

Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt c) das Reaktionsgas (11) auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes von Wasser abgekühlt und zumindest ein Teil des kondensierten Wassers abgeleitet wird.



4.

Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas (11) nach dem Ableiten zumindest eines Teils des kondensierten Wassers (41, 456) einen Restwasserdampfgehalt von 0% bis 30% und bevorzugt von 15% bis 25% enthält.

5.

Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschüttung (4) mindestens zwei Katalysatorschichten (4a, 4b) unterschiedlicher Aktivität aufweist,

wobei die Aktivität der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases (11) ersten Katalysatorschicht (4a) geringer ist als die Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht (4b) und im Schritt b) ein erster Teilstrom (11.1) in die erste Katalysatorschicht (4a) und jeder weitere Teilstrom (11.2) an der ersten Katalysatorschicht (4a) vorbei in die mindestens eine weitere Katalysatorschicht (4b) eingeleitet wird.

6.

Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der ersten Katalysatorschicht (4a) auf 5% bis 90%, bevorzugt auf 10% bis 40%, der Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht (4b) eingestellt wird.

7.

Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsparameter in der ersten Reaktorstufe (3), insbesondere die Wärmeträgertemperatur, die Schütthöhen der einzelnen Katalysatorschichten (4a, 4b), die axialen Abstände von Einleitungsstellen (36, 37A, 37B, 37C) der Teilströme (11.1, 11.2A, 11.2B, 11.2C), die Teilstrommengen und die Katalysatoraktivierung so eingestellt werden, dass die maximalen Temperaturen in der ersten und zweiten Katalysatorschicht (4a, 4b) in einem Bereich von 300°C bis 900°C, vorzugsweise von 500°C bis 700°C, liegen.

8.

Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gesamte Reaktorsystem mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 5000 1/h bis 20000 1/h, vorzugsweise von 8000 1/h bis 15000 1/h, betrieben wird.

9.

Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas (11) in die erste Reaktorstufe (3) mit einem Druck von 5 bara bis 50 bara und bevorzugt von 10 bara bis 30 bara und besonders bevorzugt von 15 bara bis 25 bara eingeleitet wird.

10.

Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeträgertemperatur der ersten Reaktorstufe (3) so eingestellt wird, dass sie im Bereich von 240°C bis 300°C liegt.

11.

Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, mit einer ersten Reaktorstufe, einem Kondensator, einer Aufheizzone und einer zweiten Reaktorstufe, die alle in Strömungsrichtung eines das Reaktorsystem durchströmenden Reaktionsgases hintereinander angeordnet sind, wobei

- die erste Reaktorstufe ein isothermer Reaktor mit einer ersten Katalysatorschüttung ist, durch die das in das Reaktorsystem einströmende Reaktionsgas hindurchleitbar ist,
- der Kondensator dazu eingerichtet ist, das aus dem isothermen Reaktor ausströmende Reaktionsgas auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes mindestens eines Teils der Bestandteile des Reaktionsgases abzukühlen und mindestens ein Teil der kondensierten Bestandteile abzuleiten,
- die Aufheizzone dazu eingerichtet ist, das Reaktionsgas aufzuheizen, aus dem im Kondensator ein Teil der kondensierten Bestandteile entfernt worden ist, und
- die zweite Reaktorstufe ein Reaktor mit einer zweiten Katalysatorschüttung ist, durch die das aus der Aufheizzone ausströmende Reaktionsgas hindurchleitbar ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die erste Reaktorstufe (3) ein Rohrbündelreaktor (12, 100, 200, 412) mit einem Bündel (13, 113, 213A) Reaktionsrohre (14, 114A, 214A, 414) ist, die mit der ersten Katalysatorschüttung (4) befüllt sind und im Betrieb von dem Reaktionsgas (11) durchströmt und von einem Wärmeträger (18) gekühlt werden, und dass

in jedem Reaktionsrohr (14, 114A, 214A, 414) koaxial zu diesem ein Dosierrohr (21) zumindest teilweise in die erste Katalysatorschüttung (4) eingebettet ist, dessen Innenraum (22) katalysatorfrei ist und das sich vom gaseintrittsseitigen Ende (36) der ersten Katalysatorschüttung (4) eine vorgegebene Länge in diese hinein erstreckt und außerhalb der Katalysatorschüttung (4) mindestens eine Gaseintrittsstelle (35) und im Bereich der ersten Katalysatorschüttung (4) mindestens eine Gasausströmstelle (37A) aufweist, wobei die in Strömungsrichtung des Reaktionsgases (11) erste Gasausströmstelle (37A) in einem vorgegebenen Abstand zum gaseintrittsseitigen Ende (36) der ersten Katalysatorschüttung (4) angeordnet ist, sodass dort ein Teilstrom (11.2) des jeweils in ein Reaktionsrohr (14, 114A, 214A, 414) einströmenden Reaktionsgases (11) im Bypass zur ersten Katalysatorschüttung (4) strömt.

12.

Reaktorsystem nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschüttung (4) mindestens zwei Katalysatorschichten (4a, 4b) unterschiedlicher Aktivität aufweist, wobei die Aktivität der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases (11) ersten Katalysatorschicht (4a) geringer ist als die Aktivität der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht (4b) und die in Strömungsrichtung des Reaktionsgases (11) erste Gasausströmstelle (37A) in die mindestens eine weitere Katalysatorschicht (4a) mündet.

13.

Reaktorsystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei Katalysatorschichten (4a, 4b) das gleiche Katalysatormaterial enthalten und die erste Katalysatorschicht (4a) 5 Vol.-% bis 90 Vol.-%, bevorzugt 10 bis 40 Vol.-%, des Katalysatormaterials der mindestens einen weiteren Katalysatorschicht (4b) enthält.

14.

Reaktorsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei der Einheiten erste Reaktorstufe (3), Kondensator (5), Aufheizzone (7) und zweite Reaktorstufe (8) eine konstruktive Einheit (100, 200, 400) bilden.

15.

Reaktorsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Reaktorstufe (8) ein gekühlter Reaktor ist, dessen mittlere Wärmeträgertemperatur um 0 K bis 30 K geringer ist als die Wärmeträgertemperatur des Reaktors (12) der ersten Reaktorstufe (3).

16.

Reaktorsystem nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Reaktorstufe (8) ein Rohrbündelreaktor mit einem Bündel Reaktionsrohre ist, die mit der zweiten Katalysatorschüttung (9) befüllt sind und im Betrieb von einem Reaktionsgas (11) durchströmt und von einem Wärmeträger gekühlt werden.

17.

Reaktorsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Reaktionsrohre (114A, 114B; 214A, 214B) der beiden Reaktoren der ersten und zweiten Reaktorstufe (3, 8) in einem gemeinsamen Wärmeträgerraum (118a) befinden.

18.

Reaktorsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass bei jedem Reaktionsrohr (14, 114A, 214A, 414) das Verhältnis des Ringspalts (27) zwischen der Innenwand (25) des Reaktionsrohrs (14, 114A, 214A, 414) und der Außenwand (26) des Dosierrohrs (21) zu dem Partikeldurchmesser der ersten Katalysatorschüttung (4) im Bereich von 2 bis 6 liegt.

19.

Reaktorsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der axiale Abstand zwischen der mindestens einen Gaseinströmstelle (35) und der in Strömungsrichtung des Reaktionsgases (11) ersten Gasausströmstelle (37A), der axiale Abstand zwischen den Gasausströmstellen (37A, 37B, 37C) und der axiale Abstand zwischen letzter Gasausströmstelle (37C) und Ende (39) des Dosierrohrs (21) und deren Anzahl so gewählt werden, dass sich eine Heizflächenbelastung durch die freiwerdende Reaktionswärme zwischen den Gaseinström- bzw. Gasausströmstellen (35, 37A, 37B, 37C) im Bereich von 10 kW/m<sup>2</sup> bis 150 kW/m<sup>2</sup>, vorzugsweise im Bereich von 20 kW/m<sup>2</sup> bis 50 kW/m<sup>2</sup>, ergibt.

20.

Reaktorsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das quadratische Verhältnis des Innendurchmessers (28) des Reaktionsrohres (14, 114A, 214A, 414) zum Außendurchmesser (29) des Dosierrohres (21) in einem Bereich von 2 bis 6 liegt.

Fig. 1

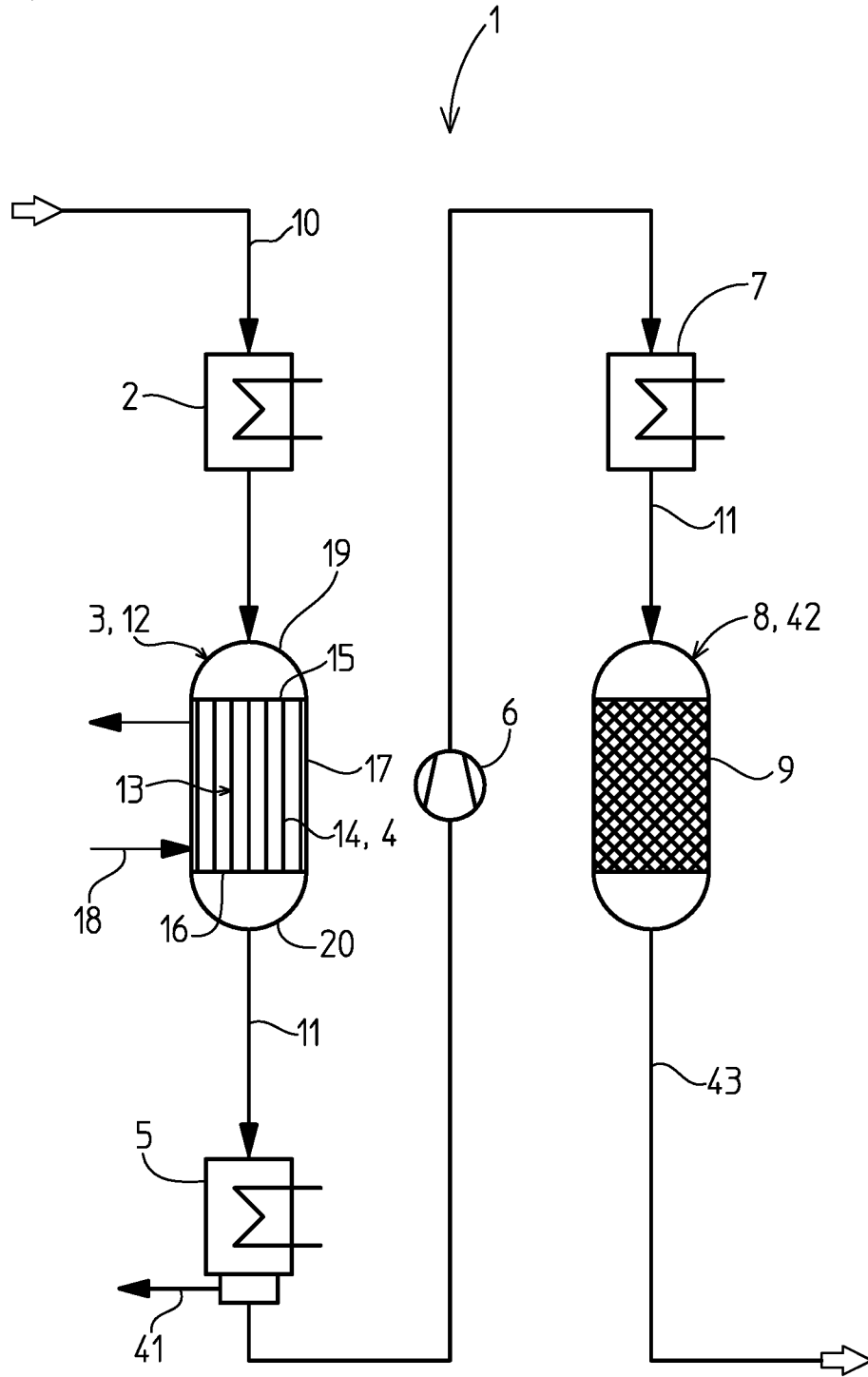


Fig. 2

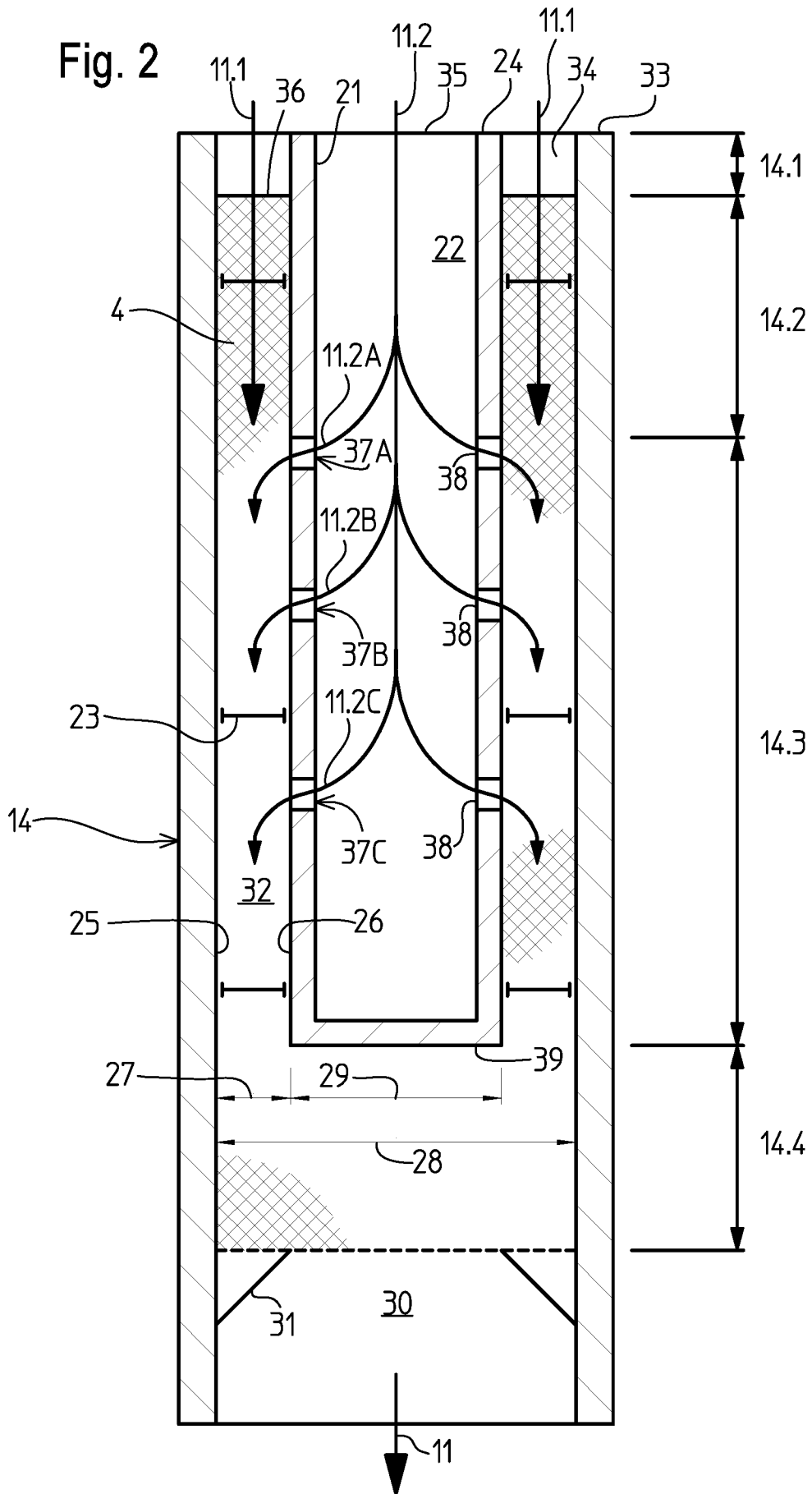


Fig. 3

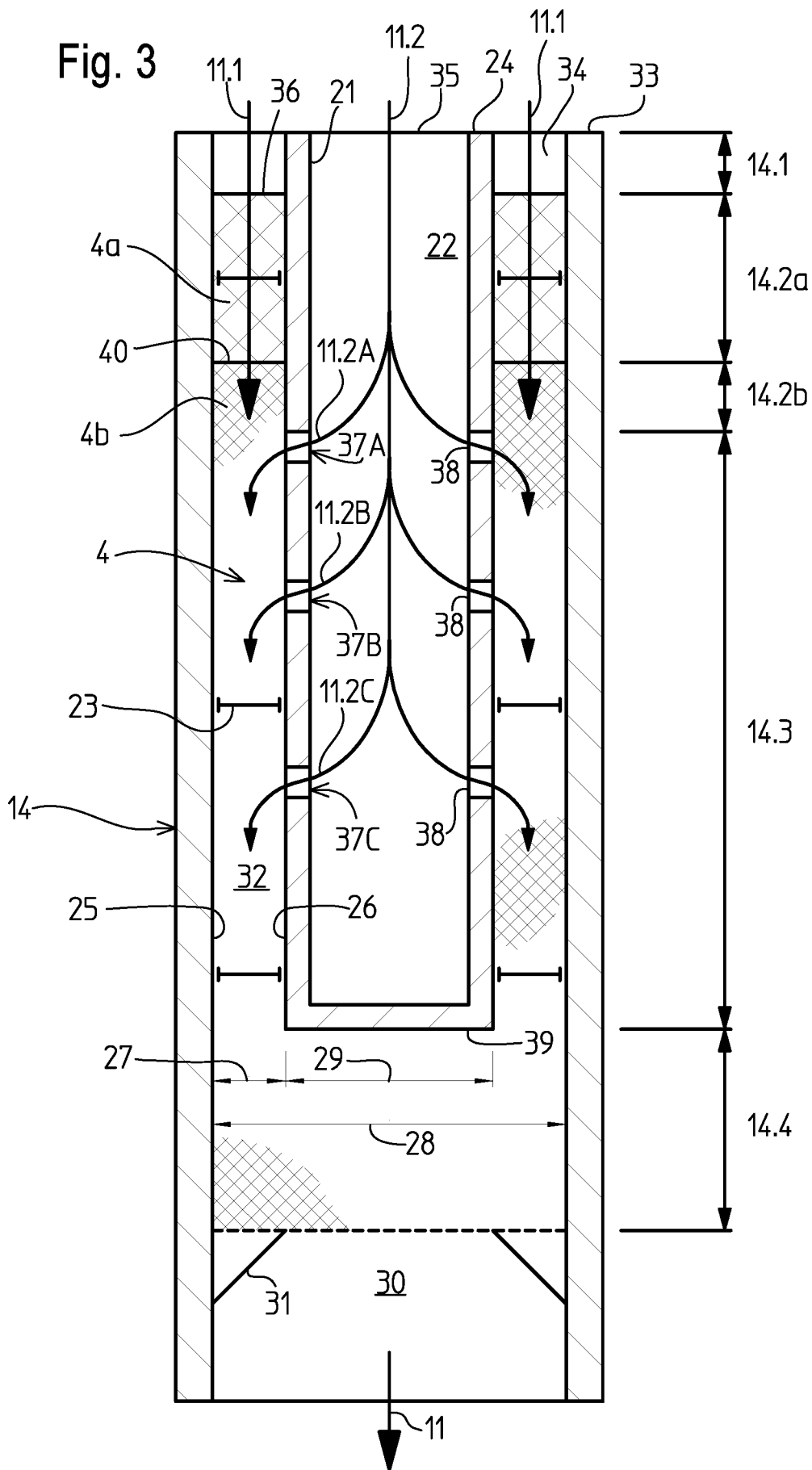
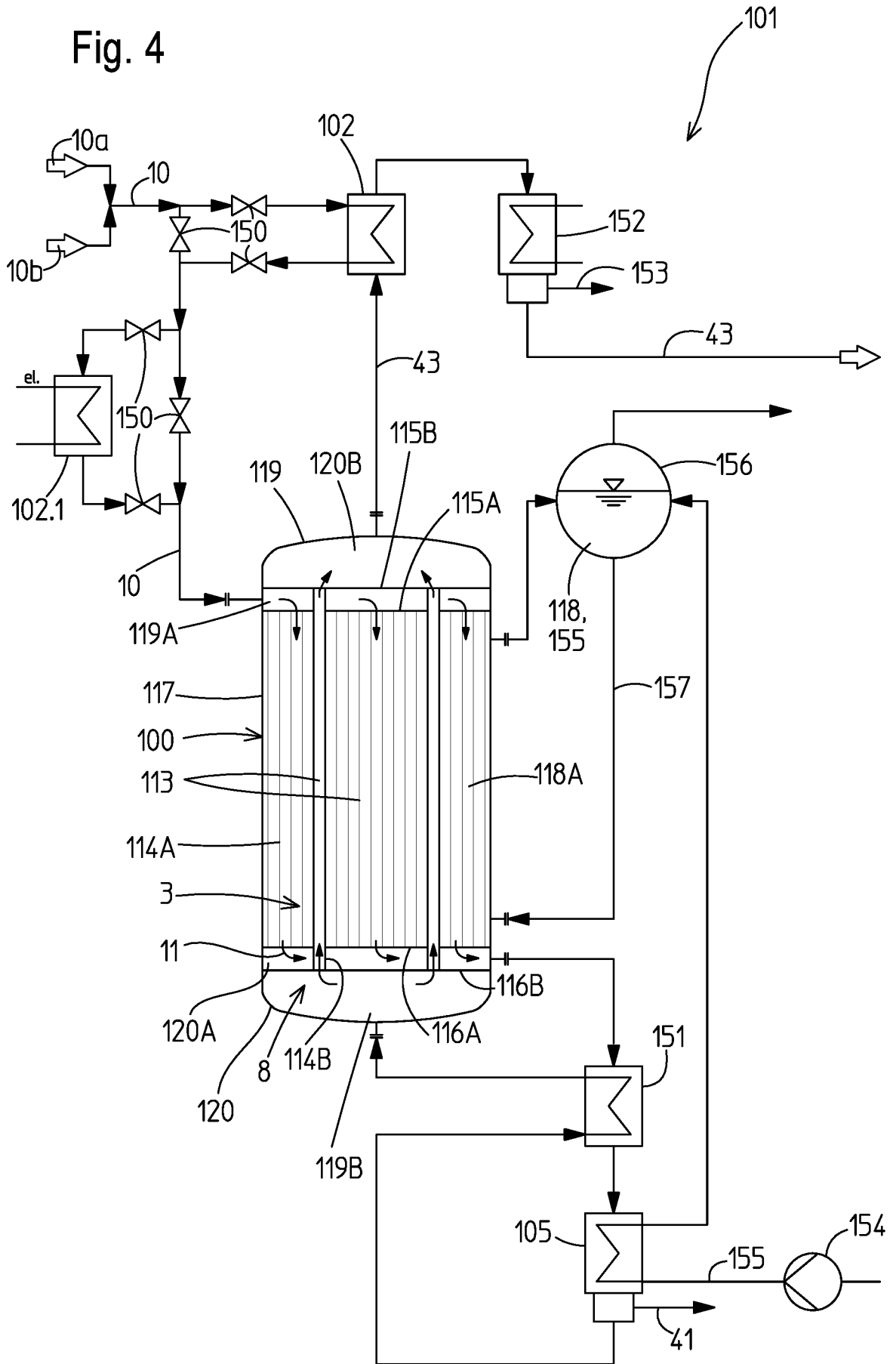


Fig. 4





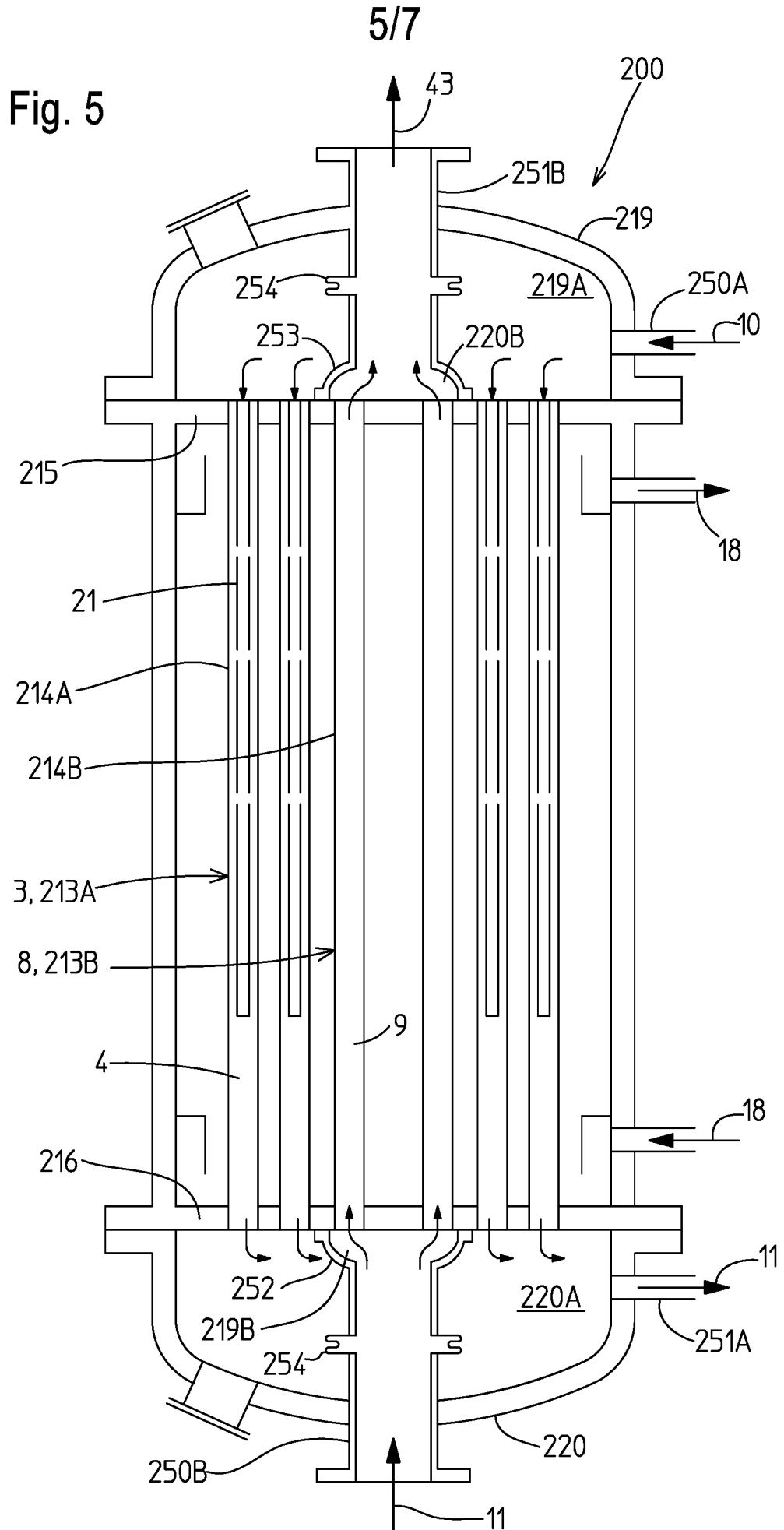


Fig. 6

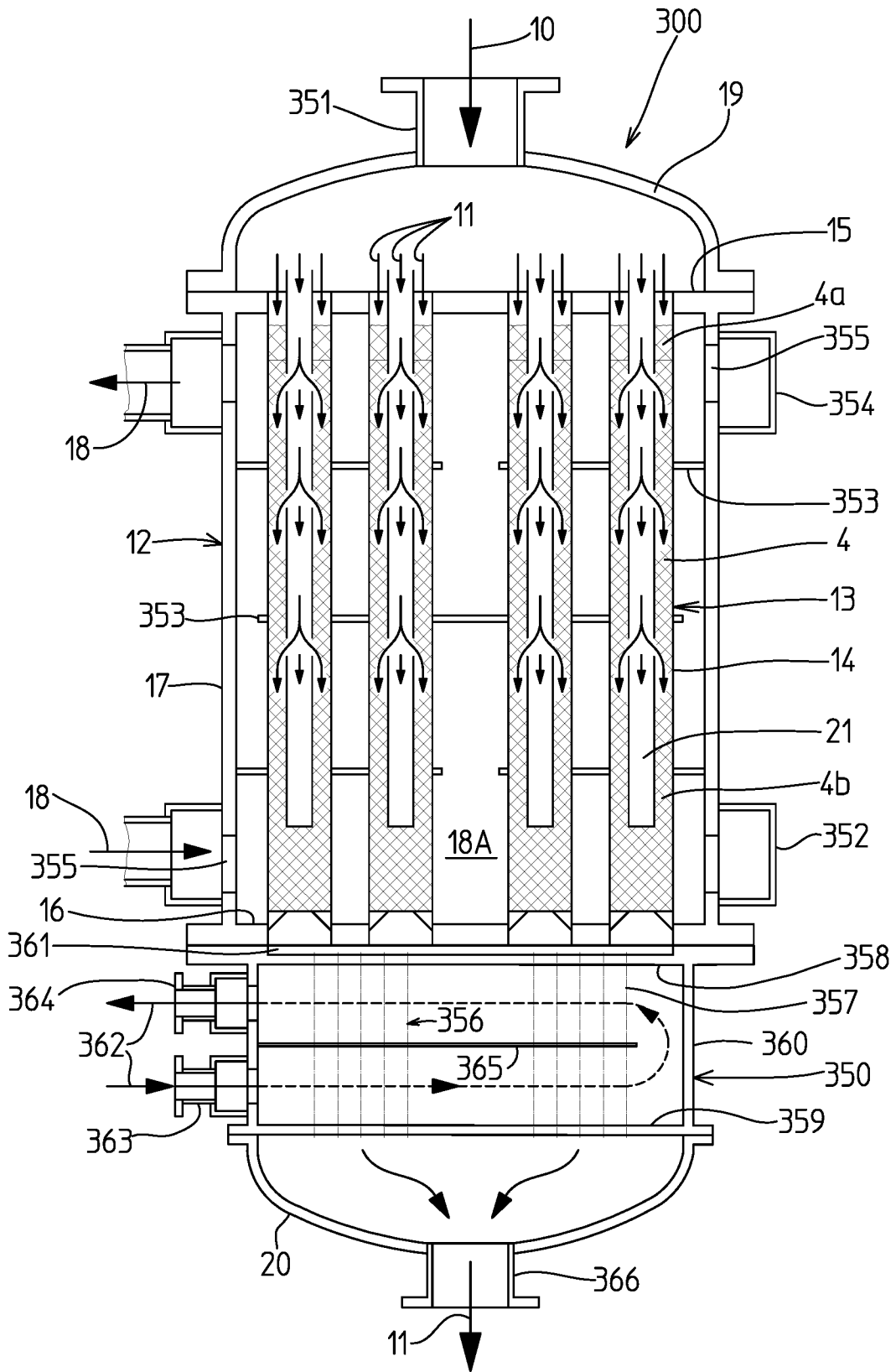
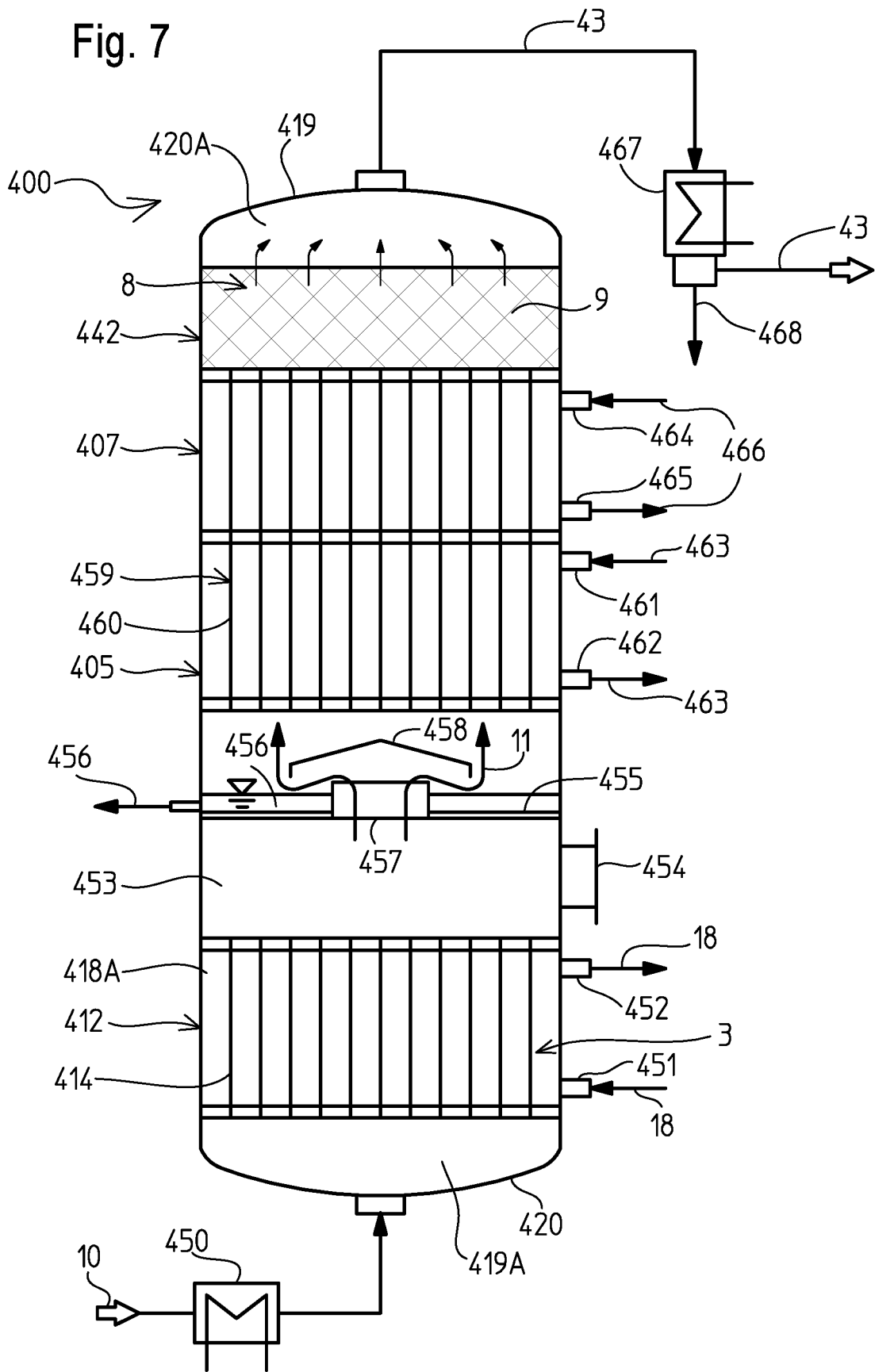


Fig. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/060461**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B01J 8/06</i> (2006.01)i; <i>B01J 12/00</i> (2006.01)i; <i>C10L 3/08</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C10L  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015150420 A1 (HALDOR TOPSØE AS [DK]) 08 October 2015 (2015-10-08) page 28-, line 9 - page 29, line 4; figures 7,8 page 14, lines 14-17	1-20
Y	WO 2012035173 A1 (MAN DIESEL & TURBO SE [DE]; LEHR MANFRED [DE] ET AL.) 22 March 2012 (2012-03-22) cited in the application figures 1, 2a-c page 12, paragraph 6 - page 14, line 4	1-20
Y	DE 3006894 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 04 September 1980 (1980-09-04) page 5, lines 12-33	5,6,12,13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 July 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 July 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Borello, Ettore</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/060461**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015150420	A1	08 October 2015	CN	106132529	A	16 November 2016
				EP	3126042	A1	08 February 2017
				KR	20160140603	A	07 December 2016
				US	2017021322	A1	26 January 2017
				WO	2015150420	A1	08 October 2015
-----							
WO	2012035173	A1	22 March 2012	DE	102010040757	A1	15 March 2012
				EP	2780105	A1	24 September 2014
				US	2013287652	A1	31 October 2013
				WO	2012035173	A1	22 March 2012
-----							
DE	3006894	A1	04 September 1980	DE	3006894	A1	04 September 1980
				GB	2044764	A	22 October 1980
				JP	S6338331	B2	29 July 1988
				JP	S55113730	A	02 September 1980
				US	4837360	A	06 June 1989
-----							

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/060461

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B01J8/06 B01J12/00 C10L3/08  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01J C10L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2015/150420 A1 (HALDOR TOPSØE AS [DK]) 8. Oktober 2015 (2015-10-08) Seite 28-, Zeile 9 - Seite 29, Zeile 4; Abbildungen 7,8 Seite 14, Zeilen 14-17 -----	1-20
Y	WO 2012/035173 A1 (MAN DIESEL & TURBO SE [DE]; LEHR MANFRED [DE] ET AL.) 22. März 2012 (2012-03-22) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 1, 2a-c Seite 12, Absatz 6 - Seite 14, Zeile 4 -----	1-20
Y	DE 30 06 894 A1 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 4. September 1980 (1980-09-04) Seite 5, Zeilen 12-33 -----	5,6,12, 13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2019	23/07/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Borello, Ettore
--	--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/060461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015150420 A1	08-10-2015	CN 106132529 A	16-11-2016
		EP 3126042 A1	08-02-2017
		KR 20160140603 A	07-12-2016
		US 2017021322 A1	26-01-2017
		WO 2015150420 A1	08-10-2015
-----			
WO 2012035173 A1	22-03-2012	DE 102010040757 A1	15-03-2012
		EP 2780105 A1	24-09-2014
		US 2013287652 A1	31-10-2013
		WO 2012035173 A1	22-03-2012
-----			
DE 3006894 A1	04-09-1980	DE 3006894 A1	04-09-1980
		GB 2044764 A	22-10-1980
		JP S6338331 B2	29-07-1988
		JP S55113730 A	02-09-1980
		US 4837360 A	06-06-1989
-----			