

Verfahren zur hydrierenden Behandlung von technischen Gasen

(Text für Auslandsanmeldungen)

- 1.) R 112 120 IVb/26d vom 4.2.1942 (R 602)
- 2.) R 112 121 IVb/26d vom 4.2.1942 (R 603)
- 3.) R 112 110 VI /12o vom 4.2.1942 (R 604)
- 4.) R 113 886 VIb/26a vom 31.8.1942 (R 631)
- 5.) R 114 104 IVb/12g vom 24.9.1942 (R 635)

Es ist eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, um das in technischen Gasen vorliegende Kohlenoxyd unter Benutzung des in ihnen enthaltenen freien und gebundenen Wasserstoffs zwecks Entgiftung des Gases in andere gasförmige Verbindungen überzuführen. Für diese Umsetzung wurden bisher vor allem Nickelkontakte herangezogen. Es gelang jedoch nicht, brauchbare Ergebnisse bei Temperaturen unterhalb 250° zu erhalten. Unter den verschiedenen Zusätzen, die gemeinsam mit Nickel angewandt wurden, wurde auch Magnesiumoxyd herangezogen. In diesem Falle wurde Magnesiumoxyd als Trägersubstanz, also unter Anwendung eines wesentlichen Ueberschusses zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff benutzt, wobei jedoch nicht unter 230° herabgegangen wird. Magnesiumoxyd wird hierbei in großem Ueberschuß verwandt, um das nach der Gleichung $2\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ in großer Menge entstehende Kohlendioxyd aus dem Gase herauszunehmen. Es ergibt sich somit, daß bei dieser unter Verwendung von Magnesiumoxyd durchgeführten Methanbildung aus Kohlenoxyd nur die Hälfte des Kohlenoxyds in ein brauchbares Gas übergeführt wird, während die andere Hälfte des Kohlenoxyds in das brenntechnisch völlig wertlose Kohlendioxyd umgewandelt wird. Die bisherige Anwendung von Nickel in Gemeinschaft mit Magnesiumoxyd bei der Umwandlung von Kohlenoxyd in technischen Gasen ist daher mit dem schweren Nachteil belastet, daß die Hälfte des Kohlenoxyds brenntechnisch nicht nutzbar gemacht werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß die Wirksamkeit von Nickel bei der Ueberführung von Kohlenoxyd in Methan durch Magnesiumoxyd ganz wesentlich gesteigert wird, wenn Magnesiumoxyd nicht als Trägermaterial, d.h. also im großen Ueberschuß, sondern in wesentlich geringeren Mengen als das gleichzeitig verwandte Nickel als Aktivator angewandt wird.

Die Anwendung des Magnesiums erfolgt entsprechend seiner Verwendung als Aktivator in einer Menge, die sich im allgemeinen

wesentlich unter derjenigen des Nickels hält. Es wird in einer Menge von rund 5 bis 50 Teilen MgO auf 100 Teile Ni verwandt. Außerdem können die Kontakte bis zu 200 Teilen, zweckmäßig nicht mehr als 100 Teile, vorzugsweise etwa 50 Teile, einer Trägersubstanz, wie Kieselgur, enthalten. Die Höhe des Umsetzungsgrades ist jedoch nicht an die Gegenwart einer Trägersubstanz gebunden, da auch bei Herabsetzung des Kieselgurgehaltes, wie auch bei ihrem vollständigen Fehlen, die Oxyde des Kohlenstoffs vollständig in Methan übergeführt werden.

Während die Ueberführung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff in Methan unter Verwendung der bisher bekannten Nickelkontakte Mindesttemperaturen von 220° und mehr benötigt, genügen für diese Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Kontakte, in denen Magnesium als Aktivator verwandt wird, Temperaturen von rund 170-190°. Aber auch bei niedrigeren Temperaturen läuft die Reaktion noch in technisch nutzbarer Weise ab. Beachtenswert ist, daß bei den genannten Temperaturen nicht allein eine vollständige Umsetzung des Kohlenoxyds, sondern auch der Kohlensäure erfolgt.

Die Tatsache, daß mit Nickelkontakten, die Magnesium als Aktivator enthalten, eine wesentliche Herabsetzung der Reaktions-temperatur möglich ist, läßt ihre weit größere Reaktionsfähigkeit erkennen. Sie weisen dementsprechend auch eine wesentlich höhere Belastungsfähigkeit als die bisher bekannten Nickelkontakte auf. Diese vermag bis zu 100 l/4 g Ni/h und mehr zu betragen.

Da unter Anwendung der erfindungsgemäßen Kontakte sämtliche im Gas vorliegenden Oxyde des Kohlenstoffs in Methan übergeführt werden, so gelingt es mit ihrer Benutzung, den Heizwert technischer Gase ganz wesentlich zu steigern, ohne daß ein Teil der Kohlenstoffoxyde in brenntechnisch wertlose Verbindungen übergeführt wird. Beispielsweise konnte seit einem Jahr Stadtgas mit einem Heizwert von rund 4300 WE im technischen Betrieb in ein Bregas von einem Heizwert von rund 6000 WE umgewandelt werden.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens möge durch die nachstehenden Beispiele erläutert werden.

Bei der Beaufschlagung eines Kontaktes, der auf 100 Teile Ni 10 Teile MgO und 50 Teile Kieselgur enthält, mit 40 l Synthesegas, das 27 % CO₂, 54 % H₂ und 29 % Inerte enthält, je 4 g Ni in der

Stunde bei 185°C ging die Umwandlung des Kohlenoxydes in Methan nach 10 Tagen unverändert mit einer Ausbeute von 100 % vor sich, nach 20 Tagen erfolgte sie noch zu 90 % und betrug nach 30 Tagen noch 75 %.

In einem gereinigten Koksgas der Zusammensetzung: 2,5 % CO_2 , 2,2 % schwere Kohlenwasserstoffe, 6,2 % CO , 52,3 % H_2 , 23,7 % CH_4 , Rest N_2 , erfolgte die Umsetzung der Oxyde des Kohlenstoffs in Methan während einer Betriebsdauer von 350 Stunden bei einer Belastung von 100 l Koksgas/4 g Ni/h bei einer Temperatur von 195°C quantitativ. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Durchführung der Reaktion bei 10 atü und 195 bis 210° über 575 Stunden erhalten, wenn die Belastung 50 bis 100 Normalliter Koksgas/4 g Ni/h betrug.

Die unter den vorgenannten Bedingungen ausgeführte hydrierende Behandlung technischer Gase zeigt noch weitere Vorteile.

Zum Zwecke der Speicherung von aus Kohlen gewonnenen Brenngasen, wie z.B. von Kokereigas, Leuchtgas, Schwelgas und ähnlich zusammengesetzten Gasgemischen, pflegt man eine Kompression auf etwa 150 bis 350 atü vorzunehmen. Einerseits, um auf Fahrzeugen angebrachte Vorratsflaschen (150 bis 200 atü) ausreichend mit Treibgas zu füllen und andererseits, um mit Hilfe von Tankstellen-Speicherbehältern (350 atü) eine möglichst schnelle Füllung der Wagenflaschen zu erreichen. Hierbei zeigt sich der Uebelstand, daß Hochdruck-Flaschen ziemlich erhebliche Korrosionen erleiden, welche auf im Gas vorhandene Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Diese Nachteile treten überraschenderweise nicht auf, wenn man das Gasgemisch der erfindungsgemäßen katalytischen Hydrierung unterwirft. Als Hydrierkatalysatoren sind übrigens neben Nickelkontakten auch aktivierte Kobalt- und Eisenkontakts geeignet. Hierbei wirkt der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches sowohl auf die vorhandenen Kohlenoxyde als auch auf die korrodierend wirkenden Verunreinigungen meist unbekannter Zusammensetzung ein. Nach der Hydrierung zeigt das Gas keine korrodierenden Eigenschaften mehr und läßt sich in Stahlflaschen üblicher Bauart ohne Gefahr beliebig lange lagern.

Weitere Einzelheiten sind dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

Ein Ferngas, das bei einem Heizwert von 4800 WE/Ncbm und einem Litergewicht von 0,500 durchschnittlich 55 % Wasserstoff,

6,2 % Kohlenoxyd, 25,9 % Methan, 7,7 % Stickstoff, 2,2 % Kohlendioxyd, 2,6 % Kohlenwasserstoffe (Vol.-%) und außerdem pro Norm noch 7 g Schwefelverbindungen, 1,5 g Cyanverbindungen und 1,5 g Ammoniak enthielt, zeigte trotz ausreichender Entfernung des Schwefelwasserstoffs noch gefährliche Korrosionserscheinungen, vor allen Dingen in den Hochdruck-Speicherbehältern. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes wurde es erfindungsgemäß mit einer Geschwindigkeit von stündlich 10 Norm bei 190°C über 10 Liter eines gefällten und reduzierten Nickel-Aluminium-Kieselgur-Kontaktes geleitet. Nach dem Durchgang durch den Kontaktofen konnte das Gas in der üblichen Weise komprimiert werden, ohne daß die verwendeten Stahlflaschen selbst nach monatelanger Gas-Lagerung korrodierende Angriffe der Innenwände oder Ventileinrichtungen aufwiesen.

Da Nickelkontakte allgemein in ihrer Wirksamkeit leicht durch Schwefelverbindungen herabgesetzt werden, so findet die Anwendung der erfindungsgemäßen Kontakte zur Ueberführung der Kohlenstoffoxyde in Methan nach Herausnahme des anorganischen Schwefels und zweckmäßig auch nach Unschädlichmachung des organischen Schwefels statt. Während für die Entfernung des anorganischen Schwefels die allgemein bekannten Methoden angewandt werden, hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den organischen Schwefel in eine leicht absorbierbare Form überzuführen und auf diese Weise Störungen der quantitativen Umsetzung der Kohlenstoffoxyde in Methan auszuschließen.

Dies geschieht nun in der Weise, daß die in bekannter Weise vom anorganischen Schwefel befreiten, den organischen Schwefel aber noch enthaltenden technischen Gase bei Temperaturen zwischen etwa 200 und 500°C, vorzugsweise zwischen 400 und 450°C, mit Kontaktmassen behandelt werden, die als katalytisch allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten. Der verwandte Katalysator kann durch thermische Zersetzung oder durch Fällung in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise werden voluminöse Fällungen von Hydraten oder Carbonaten des Kupfers aus den Lösungen seiner Salze mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten erzeugt und anschließend durch vorsichtiges Erhitzen in Erzeugnisse übergeführt, in denen Kupfer in aufgelockerter Form vorliegt. Andererseits können derartige Massen z.B. durch Erhitzen von Kupfernitrat erhalten werden. Die Ausbildung der aufgelockerten Form des Kupfers wird in

beiden Fällen durch Anwesenheit von grobberflächigen Substanzen, wie Kieselgur, wesentlich begünstigt.

Das Arbeiten mit den Kontakten bietet den wesentlichen Vorteil, daß die Kontakte eine sehr hohe Belastung zu erhalten vermögen, die beispielsweise diejenige der Kontakte der Benzinsynthese um das Vielfache übersteigt, ohne daß dadurch ihre Aktivität geschädigt wird. Es kann beispielsweise mit Belastungen von 10 l/4 g Cu/h gefahren werden. Die Kontakte sind des weiteren nicht temperaturempfindlich, weil eine Zersetzung von Kohlenoxyd und damit eine Abscheidung von Kohlenstoff auf ihnen nicht erfolgt. Ein weiterer Vorteil, der im Zusammenhang mit der späteren Verwendung des gereinigten Gases von erheblicher Bedeutung sein kann, ist bei Benutzung der Kontakte noch dadurch gegeben, daß neben der Ueberführung des in organischer Bindung vorhandenen Schwefels auch eine restlose Zersetzung von Cyanwasserstoff eintritt.

Man hat schon Kupfer in Form von Schnitzeln, Spänen, Spiralen, Drahtnetzen usw. verwandt. Hierbei verwandelt sich das Metall in Kupfersulfid, das schließlich völlig zerfällt, so daß der Kontakt binnen kurzer Zeit unbrauchbar wird. Man hat des weiteren eine Reihe von kupferhaltigen Massen zur Behandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorgeschlagen. Durch die Anwesenheit der weiter vorgeschlagenen Stoffe läßt sich der Kontakt nicht als Dauerkontakt verwenden, da er Schwefelwasserstoff aufnimmt. Er wird somit binnen verhältnismäßig kurzer Zeit völlig unbrauchbar und muß für seine Wiederverwendung immer von neuem regeneriert werden. Massen mit derartiger Wirkung sind z.B. Mischungen, die neben 80 % Kupfer noch 20 % Chrom oder Uran bzw. eine Mischung von gleichen Teilen dieser Elemente enthalten. Auch Mischungen, die unter Verwendung von 2 Teilen Kupferniträt, 2 Teilen Bleiacetat und 1 Teil Aluminiumniträt hergestellt worden sind, sowie die sogenannten Bleichromat-Kupfer-Kontakte bezwecken die möglichst vollständige Herausnahme des gesamten in organischer und anorganischer Bindung im Gas vorhandenen Schwefels. Das neue Verfahren erweist sich demgegenüber als erheblich überlegen, da der Kontakt nach den bisherigen Feststellungen über unbegrenzte Zeit für den verwandten Zweck nutzbar gemacht werden kann.

Ein besonderer Vorteil ergibt sich, wenn an die Behandlung von technischen Gasen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine

Behandlung bei rund 200° und darüber mit Massen angeschlossen wird, die Oxyde und Hydroxyde des Eisens im innigen Gemisch mit mindestens 10 % Alkalicarbonat enthalten. Derartige als Feinreinigermassen bezeichnete Mischungen dienen im vorliegenden Fall vornehmlich dem Zweck der Herausnahme des bei der Behandlung mit Kupferkontakten gebildeten Schwefelwasserstoffs. Die Feinreinigermassen der genannten Zusammensetzung sind zwar an anderer Stelle auch für die Herausnahme von organisch gebundenem Schwefel aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorgeschlagen worden. Sie besitzen jedoch diese Wirkung nicht gegenüber allen organischen Schwefelverbindungen. Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß eine praktisch vollständige Herausnahme des organisch gebundenen Schwefels aus technischen Gasen durch kombinierte Anwendung der vorgeschlagenen Kupferkontakte mit anschließender Behandlung des austretenden Gases mit Feinreinigermassen der genannten Zusammensetzung auch dann möglich ist, wenn bei sehr hoher Belastung des Kupferkontaktes in der ersten Stufe keine vollständige Ueberführung des organisch gebundenen Schwefels in eine leicht absorbierbare Form stattfindet. In diesem Fall erfolgt die Bindung des organischen Restschwefels gemeinsam mit dem in der ersten Stufe gebildeten Schwefelwasserstoff bei der Behandlung mit der Feinreinigermasse.

Die erfindungsgemäß verwandten Massen unterscheiden sich grundsätzlich von den bisher zur Einwirkung auf organische Schwefelverbindungen benutzten Massen darin, daß eine Wirkung von praktisch nicht beschränkter Dauer ermöglicht wird, die einzig durch die Anwesenheit des in ihnen in aufgelockerter Form enthaltenen Kupfers ausgelöst wird. Die Wirkung der bisher verwandten kupferhaltigen Massen, die im übrigen auch den Nachteil haben, daß sie die Gegenwart anderer Substanzen benötigen, ist jedoch nur jeweilig eine kurze, da sie die Aufgabe haben, den im Gas enthaltenen Schwefel zu binden. Sie bedürfen daher zu ihrer jeweiligen Wiederverwendung einer Zeit und Kosten erfordernden Aufarbeitung.

Das Verfahren wird durch das nachstehende Beispiel erläutert.

Eine Lösung von Kupfernitrat, die mit soviel Kieselgur versetzt ist, daß auf 100 Teile Cu 50 Teile Kieselgur kommen, wird mit einer entsprechenden Menge Soda ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und bei 300° mit Wasserstoff behandelt.

Ueber eine Schicht dieses Produktes von 20 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden bei einer Temperatur von 450° in der Stunde 100 l vom anorganisch gebundenen Schwefel im wesentlichen befreites Kokegas geleitet, das in 100 cbm 10 bis 12,5 g organisch gebundenen Schwefel enthält. Die nach 100, 300 und 800 Betriebsstunden erhaltenen Ergebnisse werden durch die nachstehende Tabelle erläutert:

Betriebsstunden	g Gesamtschwefel/100 cbm		g org. geb. S/100 cbm	
	im Ausgangsgas	Endgas	im Endgas	
100	11	9,1	0,5	
300	10	8,0	0,5	
800	12,5	11,3	0,5	

Es wurde weiter erkannt, daß eine wesentliche Verbesserung der Unschädlichmachung des organischen Schwefels durch Anwendung von Kontakten gegeben ist, in denen das in aufgelockerter Form verwendete Kupfer einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Calciums, Magnesiums oder Aluminiums erhalten hat. Es gelingt, die Kornfestigkeit durch diese Zusätze so weitgehend zu verbessern, daß nunmehr Schädigungen bei der technischen Anwendung aus einem etwaigen Zusammensinken, durch Zerbröckeln oder anderweitige mechanische Einflüsse nicht mehr gegeben sind.

Die Herstellung der Kontakte erfolgt unter Anwendung der an sich hierfür bekannten Maßnahmen. Es können z.B. Hydroxyde oder Carbonate der Komponenten, nämlich des Kupfers einerseits und des Calciums, Magnesiums oder Aluminiums andererseits, aus den Mischungen ihrer Salzlösungen unter Anwendung der bekannten Fällungsmittel niedergeschlagen und anschließend durch vorsichtiges Erhitzen in die gewünschte Form übergeführt werden. Ebenso ist eine Bildung der erstrebten Massen durch thermische Zersetzung beispielsweise aus den Mischungen ihrer Nitrats möglich. Es kann aber auch so verfahren werden, daß der Kupferkontakt für sich durch Fällung oder Zersetzung hergestellt und daß die verkittend wirkenden Zusätze der Verbindungen des Calciums, Magnesiums oder Aluminiums gleichfalls für sich durch Fällung oder Zersetzung erzeugt werden, worauf anschließend in an sich bekannter Weise eine innige Vermischung der jeweils verwandten Komponenten vorgenommen wird. In allen Fällen kann eine Erhöhung der Auflockerung durch Zugabe von großoberflächigen Stoffen, wie Kieselgur erhalten werden.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die besondere Eig-
nung der beschriebenen Kontakte.

Eine Lösung der Nitrats, die auf 100 Teile Cu
10 Teile Al_2O_3 enthält und mit 50 Teilen Kieselgur, bezogen auf
100 Teile Cu, versetzt ist, wird mit der entsprechenden Menge Soda
ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und bei
300° mit Wasserstoff behandelt. Ueber eine Schicht dieses Produk-
tes von 45 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden bei einer Tempe-
ratur von 450° in der Stunde 100 l von anorganisch gebundenem
Schwefel im wesentlichen befreites Koksgas geleitet, das in 100 cbm
12 bis 15 g organisch gebundenen Schwefel enthält. Nach 1400 Stun-
den ist die Wirksamkeit des Kontaktes noch völlig unverändert. Das
hindurchgeleitete Koksgas zeigt nach dieser Zeit einen Gehalt von
organisch gebundenem Schwefel, der unter 0,5 g/100 cbm liegt. Auch
nach dieser Zeit wird also der organisch gebundene Schwefel noch
mit einem Wirkungsgrad beseitigt, der rund 96 bis 98 % beträgt.
Besonders bemerkenswert ist, daß die Wirksamkeit des Kontaktes
durch stoßweises Auftreten von anorganisch gebundenem Schwefel im
Koksofengas, wie es in der Praxis leicht aufzutreten vermag, in
keiner Weise geschädigt wird. Bei stoßweisem Auftreten von 73 g
Gesamtschwefel bei gleichbleibendem Gehalt des organisch gebun-
denen Schwefels von 12 bis 15 g stieg der Gehalt des letzten im
behandelten Gas vorübergehend auf 2 g/100 cbm, um nach dem praktisch
vollständigen Verschwinden des anorganisch gebundenen Schwefels im
Ausgangsgas wieder auf den ursprünglichen Wert von weniger als
0,5 g/100 cbm herabzugehen.

~~Durch die im Vorstehenden gemachten Mitteilungen sind Maß-~~
nahmen für die Verbesserung des Brennwertes technischer schwefel-
haltiger Gase genannt. Die Ueberführung sämtlicher Kohlenstoffoxyde
in das brenntechnisch wesentlich wertvollere Methan erfolgt mit
Magnesium als Aktivator enthaltendem Nickelkontakt, wofür der die
Aktivität des Nickelkontaktes gefährdende organische Schwefel, nach
Entfernung des anorganischen Schwefels in bekannter Weise, in eine
leicht absorbierbare Form übergeführt wird. Die gemeinsame Anwendung
der den Erfindungsgegenstand bildenden Maßnahmen ermöglicht nun vor
allem die laufende Verbesserung des Brennwertes beliebiger Mengen von
Stadtgas, wobei zunächst nach Entfernung des anorganischen Schwefels
der organische Schwefel in eine leicht absorbierbare Form überge-

führt und darauf der Brennwert des derart behandelten Stadtgases nach Herausnahme des umgewandelten organischen Schwefels durch Behandlung mit durch Magnesium aktiviertem Nickelkontakt verbessert wird.

Für die praktische Durchführung der Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen hat sich die nachstehend beschriebene Vorrichtung als besonders brauchbar erwiesen. Sie ermöglicht die Innehaltung optimaler Temperaturen bei häufig unterbrochener Durchführung der exothermen Methanbildung aus den Kohlenoxyden des Stadtgases, bei der zwangsläufig große Temperaturschwankungen auftreten. Hierbei wird das an sich bekannte Prinzip des Temperaturausgleichs wärmetragender flüssiger Medien mittels Thermosiphonwirkung in völlig neuartiger Weise angewandt.

Erfindungsgemäß soll das wärmeübertragende flüssige Medium nicht nur durch den Reaktionsraum und gegebenenfalls einen Ausgleichsbehälter umlaufen, sondern auch durch zwei Wärmeaustauscher, von denen der eine im aufsteigenden und der andere im absteigenden Teil des Thermosiphonstromes liegt. Hierbei wird zweckmäßig der im aufsteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmeaustauscher zwischen dem tiefsten Punkt des Thermosiphonstromes einerseits und dem Eintritt des Kühlmittels in den Reaktionsapparat andererseits angeordnet, und zwar so, daß in ihm der Flüssigkeitsstrom von unten nach oben verläuft. Der im absteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmeaustauscher dagegen wird so angeordnet, daß ihn das den Reaktionsapparat verlassende Wärmeübertragungsmittel von oben nach unten durchströmt. Der aufsteigende Wärmeaustauscher wird bei fehlender oder ungenügender Reaktionswärme benutzt, um das System aufzuheizen bzw. um die Reaktionstemperatur zu halten. Reicht dagegen die Reaktionswärme zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperatur aus, so wird die Heizung abgestellt und der aufsteigende Wärmeaustauscher als Kühler benutzt. Der absteigende Wärmeaustauscher dient dazu, um bei größerer Reaktionswärme den Ueberschuß derselben abzuführen. Die erfindungsgemäße Anordnung verbürgt, daß die Richtung des Thermosiphonstromes immer die gleiche ist, gleichgültig, ob die Reaktionstemperatur durch Zusatzheizung, durch eigene Reaktionswärme oder durch Abführung eines ganz bestimmten Teiles der Reaktionswärme aufrecht erhalten wird. Dies wäre nicht der Fall, wenn man die gestellte Aufgabe, wie bereits versucht, mit nur einem einzigen Wärmeaustauscher lösen wollte.

Verwendet man solche wärmetragenden Medien, welche bei der betreffenden Temperatur noch nicht sieden, so wird man das flüssige Medium als solches durch den im absteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher fließen lassen. Bei solchen Medien, welche bei der Reaktionstemperatur sieden, wie z.B. bei Wasser unter Druck, wird man den absteigenden Wärmeaustauscher zweckmäßig mit dem Dampf des wärmetragenden Mediums beschicken.

Der Temperatenausgleich in einem größeren Reaktionsgefäß erfordert für den Thermosiphonstrom erfahrungsgemäß große Querschnitte. Es hat sich nun als vorteilhaft herausgestellt, beide oder nur einen Wärmeaustauscher mit geringem Querschnitt zu versehen und durch Anbringung im Nebenschluß nur einen Teil des im Thermosiphonstrom umlaufenden wärmetragenden Mediums durch den oder die Wärmeaustauscher fließen zu lassen. Dies führt zu erheblichen Raumersparnissen.

Von ganz besonderem Vorteil ist die erfindungsgemäße Anordnung bei der diskontinuierlichen Durchführung exothermer Reaktionen. In diesen Fällen kann man eine vollständig selbsttätige Temperatureinhaltung erreichen, ohne Rücksicht darauf, ob im Reaktionsraum Wärme entsteht oder nicht entsteht. Zu diesem Zweck werden zwei selbsttätige Regler eingebaut, der eine zur Bedienung der Beheizung und der zweite zur Regelung der durch den absteigenden Wärmeaustauscher strömenden Kühlmittel-Menge. Diese Regler werden so eingestellt, daß die Beheizung eine Ruhetemperatur aufrecht erhält, während der Durchfluß durch den absteigenden Kühler so geregelt wird, daß im Falle einer größeren Reaktionswärme eine etwas über der Ruhetemperatur liegende Arbeitstemperatur eingehalten wird.

Bei plötzlichen Betriebsunterbrechungen wird zunächst selbsttätig der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher gedrosselt. Infolgedessen sinkt die Temperatur bis zur Ruhetemperatur ab, worauf sich nunmehr selbsttätig die Beheizung einschaltet und die Ruhetemperatur aufrecht erhält.

Wird umgekehrt durch plötzliche Inbetriebnahme Reaktionswärme frei, so steigt die Temperatur über die Ruhetemperatur. Hierdurch schaltet sich die Beheizung selbsttätig aus, während sich der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher soweit öffnet, als zur Abführung der überschüssigen Reaktionswärme erforderlich ist.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anordnungen war es beispielsweise erstmalig möglich, die Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen technisch und wirtschaftlich einwandfrei zu betreiben. Hier pflegen Betriebsperioden und Unterbrechungen häufig und kurzfristig in beliebigem Wechsel aufeinander zu folgen, Umstände, unter denen mit den bisher bekannten Syntheseöfen die Methanisierung nicht durchführbar war.

Auf den beiliegenden Zeichnungen ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise dargestellt.

- Fig. 1 zeigt in schematischer Weise die Gesamtanordnung der beiden Wärmeaustauscher,
Fig. 2 und 3 veranschaulichen abgeänderte Ausführungsformen des im aufsteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers, während aus
Fig. 4 eine abgeänderte Anordnung des im absteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers ersichtlich ist.

Die auszuführende Umsetzung findet in einem mit senkrechten Rohren ausgestatteten Kontaktapparat 1 statt. Der benutzte Katalysator liegt innerhalb der Rohre 2, während das Kühlmedium außerhalb der Rohre umläuft. Die umzusetzenden Gase treten durch den Rohrstutzen 3 ein, während die entstandenen Reaktionsprodukte einschließlich der Restgase bei 4 abgezogen werden. Das die Kontaktrohre 2 umspülende Heiz- und Kühlmedium verläßt durch eine Rohrleitung 5 den Kontaktapparat. Es gelangt sodann in einen Ausgleichsbehälter 6, der für die entstehenden Kühlmitteldämpfe ein Ableitungsröhr 7 besitzt, das in eine Rohrschlange 8 übergeht, die innerhalb eines Wärmeaustauschers 9 liegt, dem ein geeignetes Heiz- oder Kühlmedium durch die Rohrstutzen 10 und 11 zu- bzw. abgeführt wird.

Die in der Rohrschlange 8 kondensierten Kühlmitteldämpfe sammeln sich in der Rohrleitung 12 und gelangen von dort aus in eine gemeinsame Leitung 13, die aus dem Ausgleichsbehälter 6 die nicht verdampften Kühlmittelanteile unmittelbar weiterleitet.

Der Flüssigkeitsstand im Ausgleichsbehälter 6 kann durch ein Schauglas 12 beobachtet werden. Die Temperatur des thermosiphonartig umlaufenden Wärmetransportmediums erzeugt einen bestimmten Gasdruck, der von einem Manometer 14 gemessen wird, das durch eine

Regelvorrichtung 15 seinerseits ein Ventil 16 steuert. Auf diese Weise kann man eine bestimmte Menge der entstehenden Kühlmitteldämpfe in den Wärmeaustauscher 8 herüberleiten und damit eine ganz bestimmte Kühlwirkung erzielen. Darüber hinaus kann auch der Ausgleichsbehälter 6 noch mit einer Kühlvorrichtung beispielsweise in Form von Rohrschlangen ausgestattet werden.

Mit Hilfe der Leitung 13 wird das umlaufende Heiz- und Kühlmedium in den aufsteigenden Wärmeaustauscher 17 geführt, der mehrere mit Rippenrohren besetzte Heizrohre 18 enthält, in welche sich das Kühlmedium verteilt, um schließlich mit Hilfe der Leitung 19 in den Kontaktapparat zurückzuzießen.

Der Wärmeaustauscher 17 besitzt in seinem unteren Teil eine Heizvorrichtung 20. Sie wird durch brennbare Gase oder Flüssigkeiten gespeist und von einem Regelventil 21 überwacht, das in Verbindung mit einem in der Rohrleitung 19 liegenden Temperaturmeßgerät 22 die Heizflamme 20 regelt.

An Stelle von waagrecht liegenden Rippenrohren 18 kann der im aufsteigenden Wärmestrom liegende Wärmeaustauscher auch in Form einer Rohrschlange ausgeführt werden, wie es beispielsweise aus Fig. 2 ersichtlich ist. Hier strömt das zurückfließende Kühlmedium aus dem Ausgleichsbehälter 6 in die Rohrleitung 23, die innerhalb des Wärmeaustauschers 14 schlangenförmig eingeordnet und bei 24 an den Kontaktapparat angeschlossen ist. Die Heizung erfolgt durch einen ringförmigen Brenner 25.

Man kann den im aufsteigenden Heizmittelstrom liegenden Wärmeaustauscher auch nach Art von Fig. 3 als Rippenkörper 26 ausbilden, dem das Heizmedium durch ein fast bis zum Boden geführtes Rohr 27 zugeleitet wird, während es durch einen im oberen Teil des Rippenkörpers angebrachten Rohrstutzen 28 wieder abfließt. Die aufgesetzten Rippen 29 vermitteln eine gute Wärmeübertragung aus den aufsteigenden Heizgasen, die von untergebauten Brenner 27 geliefert werden.

Bei Verwendung eines nicht verdampfbareren Wärmeaustauschermittels wird der absteigende Wärmeaustauscher in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise angeordnet. Der Sammelbehälter 6 ist in diesem Fall durch ein seitlich angebrachtes Ventil 30 mit der bereits

früher erwähnten Schlange 8 verbunden, während die übrige Anordnung unverändert bleibt. Auf diese Weise kann man von dem dauernd flüssig umlaufenden Wärmeaustauschmedium jeweils einen bestimmten Anteil abzweigen und mit Hilfe von Kühlwasser herunterkühlen.

Die Durchführung der Methanisierung von Stadtgasen unter Verwendung einer in der vorgenannten Art ausgebildeten Vorrichtung wird durch die nachstehenden Angaben erläutert.

Um Stadtgas für Treibstoffzwecke verwendbar zu machen, wird es mit einer Geschwindigkeit von 100 cbm in der Stunde durch einen Synthesofen nach Fig. 1 geleitet, dessen Röhren 2 mit einem kohlenoxydhydrierenden Nickelkatalysator gefüllt sind. Der Raum zwischen den Röhren ist mit Druckwasser angefüllt, das durch den Synthesofen 1, den Ausgleichsbehälter 6 und den im aufsteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher 17 mittels Thermosiphonwirkung umläuft. In den Betriebspausen wird die Apparatur mit Hilfe des Brenners 20 auf einer Ruhetemperatur in Höhe von 170° gehalten, und zwar mittels der Reglereinrichtung 21, 22. Sobald durch den Synthesofen Gas entnommen wird, bewirkt die auftretende Reaktionswärme, daß die Temperatur des Druckwassers fortgesetzt steigt, obgleich die Regeleinrichtung 21, 22 das Heizgas bereits abgestellt hat. Die Temperatur würde beliebig weitersteigen. Um dies zu verhindern, ist das Kontaktmanometer 14 auf eine Arbeitstemperatur von 175 bis 180° eingestellt. Sobald die Temperatur 175° infolge der Reaktionswärme erreicht wird, öffnet sich das von dem Kontaktmanometer gesteuerte Dampfdurchlaßventil 15 und läßt soviel Dampf in die Kühlschlange 8 eintreten, daß die Temperatur des Druckwassers nicht über 175 bis 180° ansteigt. Das Kondenswasser fließt durch die Leitung 12 dem Thermosiphonstrom am oberen Ende des Fallrohres 13 zu und verstärkt auf diese Weise den Umlauf des Kühlmittels.

Wenn nach Beendigung des Tankens der Gasstrom plötzlich abgestellt wird, so sinkt infolge Ausbleibens der Reaktionswärme die Temperatur des umlaufenden Druckwassers. Sobald der Dampfdruck unter die zu der Temperatur von 175° gehörende Höhe gefallen ist, steuert das Manometer 14 das Ventil 15 so lange, bis es ganz geschlossen ist. Dann tritt keine weitere zusätzliche Kühlwirkung mehr ein. Infolge der Wärmeabgabe nach außen durch die ganze Apparatur sinkt die

Temperatur aber allmählich weiter. Sobald 170° unterschritten werden, öffnet das Kontaktthermometer 22 das Gasventil 21 und beheizt den Wärmeaustauscher 17 derart, daß eine Temperatur von 170° im ganzen System wieder wie zu Beginn aufrecht erhalten wird.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur hydrierenden Behandlung von technischen Gasen, besonders zur Überführung der in ihnen enthaltenen Oxyde des Kohlenstoffs ^{mit Wasserstoff} in Methan, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Befreiung vom anorganischen Schwefel und gegebenenfalls nach Überführung des organischen Schwefels in eine leicht absorbierbare Form mit nickelhaltigen Kontakten bei Temperaturen unter 210° , vornehmlich solchen von rund 170° bis 190° , behandelt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung der in den Gasen enthaltenen Oxyde des Kohlenstoffs in Methan mit Nickelkontakten erfolgt, die als Aktivator Magnesium enthalten.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte mit rund 5 bis 50 Teilen MgO auf 100 Teile Ni verwandt werden.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Trägersubstanzen, wie Kieselgur, in einer Menge von höchstens 200 Teilen, zweckmäßig nicht mehr als ~~100-Teilen, vorzugsweise rund 50-Teilen, auf 10-Teile Ni benützt~~ werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einer Geschwindigkeit von rund 25 bis 100 l / 4 g Ni / h über den Kontakt geleitet werden.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beseitigung der korrodierend wirkenden Verunreinigungen durch Behandlung mit Ni-haltigen Kontakten bei Temperaturen unterhalb 200° erfolgt.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung des in den Gasen in organischer Bindung vorliegenden Schwefels nach der Befreiung vom

Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf 200 bis 500°, vornehmlich 400 bis 450°, in Gegenwart von Kontakten erfolgt, die als katalytisch allein wirksamen Bestandteil Kupfer in aufgelockerter Form enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer in aufgelockerter Form enthaltende Kontakte verwandt werden, die einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Calciums und/oder Magnesiums und/oder Aluminiums enthalten.

9.) Verfahren nach Anspruch 1, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer in aufgelockerter Form enthaltende Kontakte verwandt werden, die einen verkittend wirkenden Zusatz von Verbindungen des Calciums, Magnesiums und Aluminiums enthalten und die aus Lösungen, die neben Kupfersalzen auch noch Salze des Calciums und/oder Magnesiums und/oder Aluminiums enthalten, ausgefällt sind, wobei die Fällung gegebenenfalls auf Trägerstoffe erfolgt.

10.) Verfahren nach Anspruch 1 und 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einer Geschwindigkeit von 25 bis 100 l / 4 g Cu / h übergeleitet werden.

11.) Verfahren nach Anspruch 1 und 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Behandlung mit Kupferkontakten eine Herausnahme des Schwefels bei rund 200° und darüber mit Massen erfolgt, die Oxyde und Hydroxyde des Eisens in innigem Gemisch mit mindestens 10 % Alkalicarbonat enthalten.

12.) Anwendung der Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11 zur Erhöhung des Brennwertes von Stadtgasen durch Methanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß Stadtgas nach Ueberführung des organischen Schwefels in eine leicht absorbierbare Form und Herausnahme des gebildeten absorbierbaren Schwefels mit durch Magnesium aktiviertem Nickel bei Temperaturen unter 210°, vornehmlich solchen von rund 170 bis 190°, behandelt wird.

13.) Verfahren zur Temperatursteuerung der Ueberführung der in technischen Gasen enthaltenen Oxyde des Kohlestoffes in Methan nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein temperaturregelndes Wärmeträgermedium ganz oder

teilweise vom Reaktionsapparat (1) ausgehend, sowohl auf seinem absteigenden als auch auf seinem aufsteigenden Weg je einen Wärmeaustauscher (8, 17) durchläuft, wobei der aufsteigende Wärmeaustauscher (17) bei fehlender oder ungenügend entwickelter Reaktionswärme heizt und andernfalls kühlt, während der absteigende Wärmeaustauscher (8) bei größerer Wärmeentwicklung den Wärmeüberschuß abführt.

14.) Verfahren nach Anspruch 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß bei Verwendung von Druckwasser oder anderen im Rahmen des Reaktionskreislaufes verdampfbaren Medien im absteigenden Wärmeaustauscher (8) die entwickelten Dämpfe dieses Mediums gekühlt werden.

15.) Verfahren nach Anspruch 13 und 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß bei Betriebsunterbrechungen, Betriebsüberlastungen und anderen Betriebsänderungen wechselweise die Heizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) und/oder des absteigenden Wärmeaustauschers (8) abgeschaltet werden.

16) Verfahren nach Anspruch 13 bis 15, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Beheizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) selbsttätig auf eine Ruhetemperatur und der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher (8) selbsttätig auf eine höherliegende Arbeitstemperatur eingestellt werden.

17.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 13 bis 16 zur Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen.