

Herstellung von reinem Wasserstoff in einem Arbeitsgang aus Gasen, welche sowohl Schwefel-Verbindungen als auch Kohlenoxyd enthalten.

Es ist seit langem bekannt, dass man aus Kohlenoxyd - Wasserstoff-Gemischen das Kohlenoxyd durch katalytische Reduktion zu Methan entfernen kann. Voraussetzung für die Durchführung dieser Reaktion war jedoch bisher stets, dass die Gase schwefelfrei waren. Sogenannte giftigste Katalysatoren sind für diese Reaktion bisher nicht bekannt.

Aus meinen früheren Arbeiten über die Entschwefelung von Gasen war mir bekannt, dass man unter gewissen Bedingungen mit Eisen als Katalysator auch in schwefelhaltigen Gasen die Kohlenoxyd-Reduktion zu Methan bewerkstelligen kann, und zwar immer dann, wenn ein verhältnismässig grosser Ueberschuss an Katalysator-Masse angewendet wurde.

Es lag nahe, derartige Versuche mit unserer Feinreinigungsmasse durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Gemische von Wasserstoff mit Kohlenoxyd allein, Kohlendioxyd allein, sowie Kohlenoxyd und Kohlendioxyd mit und ohne Schwefel bei höheren Temperaturen über Feinreinigungsmasse geleitet. Das Ergebnis ist im wesentlichen folgendes:

1.) Als geeignete Temperatur wurde 300° ermittelt. Bei tieferer Temperatur ist der Umsatz zu gering, und bei höherer Temperatur erfolgt Kohlenstoffausscheidung.

2.) In einem Gemisch von viel Wasserstoff und wenig Kohlendioxyd wird bei etwa 300° mit reduzierter Feinreinigungsmasse als Katalysator, bei Abwesenheit von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert.

Es wurden z.B. folgende Konzentrationen erhalten:

Ausgangsgas :			
% H ₂	68	66	55
% CO ₂	7,5	10,2	25,0
Kudgas :			
% CO	1,2	2,1	6,8

3.) Mit Feinreinigungsmasse als Katalysator wird bei rund 300° in einem Gemisch von viel Wasserstoff und wenig Kohlenoxyd, bei Abwesenheit von Kohlendioxyd, das Kohlenoxyd vollständig zu Methan reduziert. Wird die Temperatur von 300 - 305° genau eingehalten, so erfolgt keinerlei Kohlenstoff-Abscheidung, und der Katalysator zeigt selbst nach 1200 Betriebsstunden noch keine Zeichen von Erhitzen; s.B. wurde erhalten :
150 g Feinreinigungsmasse, 75 cm Schichtlänge, 18 mm ϕ ,
2 1/2 Std. bei 305° C; nach 1060 Betriebsstunden

	%	CO ₂	skW O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C-2. H ₂
Ausgangsgas		0,0	0,0	0,2	2,8	85,1	0,8
Kudgas		0,6	0,2	0,4	0,0	85,3	3,7

4.) Enthält das Ausgangsgas ausser Kohlenoxyd bereits Kohlendioxyd, so wird die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan verhindert, bzw. stark beeinträchtigt. In dieser Weise wirken bereits 2 - 3 % Kohlendioxyd.

5.) Das Ergebnis der katalytischen Reduktion ist unabhängig von dem Schwefelgehalt des Ausgangsgases, solange genügend Frischmasse zugegen ist. Der erste Teil der Schicht nimmt dann den Schwefel auf, während der zweite Teil das Kohlenoxyd umsetzt.

Die Methanisierung von Gasen mit hohem Kohlenoxyd-Gehalt wurde nicht versucht, weil diese in diesem Zusammenhang kein Interesse bietet. Besonders Vorteile bietet diese Arbeitsweise bei der Entfernung geringer Mengen (2 - 4 %) Kohlenoxyd aus schwefelhaltigen Wasserstoff. Das ist nämlich der Fall wie er nach der Konvertierung von Wassergas und nach den Auswaschen der Kohlensäure daraus vorliegt. Dieser unreine Wasserstoff kann mittels Feinreinigungsmasse bei 300° in einem Arbeitsgang gleichzeitig von Schwefel und Kohlenoxyd befreit werden.

Gase mit hohem Kohlenoxyd-Gehalt können wegen der auftretenden Reaktionswärme auf diese Weise nicht in einfachen Apparaten umgesetzt werden. Bei einem Kohlenoxyd-Gehalt von nicht mehr als 4 % dagegen kann das Gas auch bei 300° einer grossen Masse von Katalysator zugeleitet werden, ohne dass die Temperatur zu hoch steigen kann. Die Rechnung ergibt, dass die Reaktionswärme je obm durchgesetztes Gas bei der Methanisierung von 4 % Kohlenoxyd rund halb so gross ist wie bei der Konvertierung von Wassergas :

	Konvertierung	Methanisierung
1. Umgesetztes Kohlenoxyd, Vol %	40	4
2. Wärmetönung, kcal/n m ³ 00	+ 443 (300°)	+ 2313 (300°)
3. Wärmetönung, kcal/ obm Gas	177	92

In Bezug auf die Kohlenoxyd-Reduktion ist die Lebensdauer der Masse des Katalysators sehr gross. Es ist daher leicht anzunehmen, dass der Verbrauch an Masse nicht grösser ist, als wenn sie nur zur Entfernung des Schwefels benutzt wird, und nur abhängig ist von dem Schwefelgehalt des Ausgangsgases.-

Psellen

Dir.: Prof. Dr. Martin,
Dir. Waibel,
Dir. Alberts,