



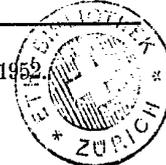
SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Oktober 1952

Klasse **14 a**

Gesuch eingereicht: 25. Februar 1950, 12¹/₄ Uhr. -- Patent eingetragen: 30. Juni 1952.
(Priorität: Deutschland, 6. April 1949.)



HAUPTPATENT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten (Deutschland).

Verfahren zur katalytischen Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen.

Die nach verschiedenen Verfahren technisch in größtem Umfang durchgeführte Vergasung fossiler Brennstoffe, z. B. von Steinkohle, Braunkohle oder Torf, liefert brennbare Gase, deren Heizwert für viele Verwendungszwecke nicht ausreicht und durch zusätzliche Maßnahmen zu verbessern ist. Oftmals muß auch der zwischen 3500 bis 4500 WE liegende Heizwert von Stadtgas, Koksofengas und ähnlichen Brenngasen noch weiter erhöht werden, wenn derartige Gase z. B. als Fahrzeugtreibmittel benutzt werden sollen.

Zur Erhöhung des Heizwertes industrieller Gase, die neben Kohlenstoffoxyden (Kohlenoxyd, Kohlendioxyd) ausreichende Mengen von Wasserstoff enthalten, dient die sog. Methanisierung, die den vorhandenen Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd durch katalytische Hydrierung in Methan überführt. Nach diesem Verfahren werden die in ihrem Heizwert zu verbessernden Gase nach Entfernung aller kontaktschädigenden Verunreinigungen (z. B. Blausäure, Cyan, Schwefelverbindungen und Harzbildner) über geeignete Methanisierungskontakte geleitet, die vorzugsweise aus Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur bestehen. Als Reaktionsapparate dienen für kleinere Leistungen senkrecht stehende, mit Rohren von etwa 30 mm Lichtweite ausgerüstete Öfen von etwa 150 cm Höhe. Der Methanisierungskontakt befindet sich innerhalb der Rohre und wird durch an

ihrer Außenfläche entlanggeführte Kühlmedien, insbesondere Druckwasser, gekühlt. Hierbei liegt bisher die Kontakttemperatur an der Gaseintrittsstelle stets erheblich höher als an der Gasaustrittsstelle. Die Kontaktbelastung beläuft sich im allgemeinen auf stündlich 1000 Liter Gas je Liter Kontakt.

Die Methanisierung wird bisher technisch bei atmosphärischem oder bis etwa 3 kg/cm² erhöhtem Druck ausgeführt. Von höheren Arbeitsdrücken hat man abgesehen, weil unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. Kohlenstoff-Abscheidungen, zu befürchten waren.

Wenn es sich um großtechnische Anlagen mit einem stündlichen Durchsatz von beispielsweise 50 000 m³ handelt, ist das Verfahren in der bisher üblichen Weise deshalb unwirtschaftlich, weil eine unverhältnismäßig große Anzahl von Kontaktrohren im Ofen notwendig wäre.

Vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart von Katalysatoren, gekennzeichnet durch die Verwendung von mindestens 5 m, zweckmäßig 5 bis 10 m, hohen Katalysatorschichten, von oberhalb 6 kg/cm², zweckmäßig zwischen 10 und 50 kg/cm², liegenden Gasdrücken und von in Richtung der Gasströmung ansteigenden Katalysatortemperaturen.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine gleichmäßige Ausnutzung der gesamten Kontaktschicht. Hierdurch kann die Ofenbelastung außerordentlich, auf 3000 bis 10 000 Nm³/Std. Gas je Liter Kontakt und darüber gesteigert werden, weil örtliche Überhitzungen des Kontaktes unterbleiben.

Die zu methanisierenden Gase können die Kontaktschicht sowohl von oben nach unten als auch umgekehrt von unten nach oben durchstreichen. Je nach Gasströmungsrichtung besitzt der Reaktionsofen dann in den untern bzw. obern Teilen der Kontaktschicht sein Temperaturmaximum. Im Anfangsteil der Kontaktschicht, das heißt an der Gaseintrittsstelle, wird z. B. die Temperatur niedriger gehalten als bisher üblich, z. B. bei 150 bis 180° C, damit die frischen Gase den Katalysator nicht übermäßig beanspruchen und erhitzen. Am Ende der Kontaktfüllung, das heißt an der Gasaustrittsstelle, liegt die Kontakttemperatur zweckmäßig wesentlich, im allgemeinen annähernd 30° C höher als bei der heutigen Methanisierung, um auch mit bereits weitgehend erschöpften Gasen noch einen guten Umsatz zu erzielen. An der Gasaustrittsstelle kann die Kontakttemperatur z. B. 180 bis 300° C betragen.

Besonders vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Arbeitsweise, wenn Gase zu methanisieren sind, die keinen ausreichenden Wasserstoffüberschuß enthalten und deshalb vorher konvertiert werden müssen. Bei der Konvertierung entsteht Kohlendioxyd, indem ein Teil des im Gasgemisch vorhandenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxyd übergeführt wird. Letzteres muß durch eine vorgeschaltete Druckwasserwäsche entfernt werden. Hierfür findet ein Druck von etwa 15 bis 25 kg/cm² Anwendung, den man sofort als Methanisierungsdruck ausnutzen kann. Im Zusammenhang damit kann auch die Entschwefelung und sonstige Reinigung der zu methanisierenden Gase unter dem gleichen Überdruck vorgenommen werden.

Wenn die methanisierten Gase unmittelbar im Anschluß an ihre Gewinnung in Hoch-

druck-Speicherbehälter eingefüllt werden, kann der Methanisierungsdruck als Vorstufe für den Speicherdruck von beispielsweise 200 bis 350 kg/cm² benutzt werden. Auf diese Weise ergibt sich eine erhebliche Ersparnis an Kompressionsarbeit, weil der Synthesedruck von einer Zwischenstufe des Speicherdruckes geliefert wird.

Die erfindungsgemäß in Richtung der Gasströmung ansteigende Methanisierungstemperatur läßt sich auf verschiedene, an sich bekannte Weise verwirklichen. Wenn die methanisierenden Gase von oben nach unten durch die Kontaktschicht strömen, kann man als Kühlmedium beispielsweise ein Gemisch von organischen Verbindungen, z. B. ein Kohlenwasserstoffgemisch mit ausreichend hohem Siedebereich, verwenden, dessen hochsiedende Bestandteile sich nach unten und dessen leichtsiedende Bestandteile sich nach oben anreichern. Es kann auch mit einem Kühlmedium, z. B. Druckwasser oder Drucköl, gekühlt werden, das von unten her im Gleichstrom zu den Gasen zugeführt und außerhalb des Ofens wieder abgekühlt wird. Auch durch eine Kühlung mit strömendem Dampf, der im Gleichstrom zu den Gasen fließt, läßt sich eine ansteigende Kontakttemperatur erreichen, und zwar sowohl bei einer Gasführung von oben nach unten als auch von unten nach oben. Die Katalysatorfüllung am Gaseintrittsende kann mit Vorteil Temperaturen von 150 bis 180° C und am Gasaustrittsende solche von 180 bis 300° C besitzen.

Beispiel:

Ein Primärgas, das (Volumenprozent) 2,0 % CO₂, 61 % CO, 30 % H₂, 1,7 % N₂, 5 % CH₄ und 0,3 % schwere Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde auf 15 kg/cm² komprimiert und danach durch entsprechende Reinigermassen von seinem H₂S-Gehalt befreit. Darauf wurde es über einen Konvertierungskontakt geleitet, den es mit 34,6 % CO₂, 7,3 % CO, 53,3 % H₂, 1,2 % N₂, 3,4 % CH₄ und 0,2 % schweren Kohlenwasserstoffen verließ. Dieses Gasgemisch wurde über eine Reinigungsmasse geleitet und dort von den restlichen Schwefelverbindungen, Cyan-

verbindungen und Harzbildnern befreit. Darauf wurde bis 15 kg/cm² das Gas mit so viel Wasser gewaschen, daß sein Kohlensäuregehalt auf 2,8 % CO₂ zurückging.

5 Das konvertierte, gereinigte und gewaschene Gas wurde nunmehr über einen Methanisierungskontakt geleitet, der aus 60 Teilen Nickel, 5 Teilen Magnesiumoxyd und 35 Teilen Kieselgur bestand. Die Kontaktbelastung be-
10 lief sich auf 5000 Nm³/Std. je Liter Kontakt. Der Methanisierungskontakt war in senkrechte Rohre von 30 mm Durchmesser und 5 m Höhe eingefüllt, wobei eine Kontaktschicht von 5 m Höhe vorhanden war. Das
15 Gas wurde von unten nach oben durch die Kontaktrohre geleitet, die von außen her durch Druckwasser derart gekühlt wurden, daß die Kontakttemperatur sich am obern Rohrende auf 205° C und am untern Rohrende, das heißt an der Gaseintrittsstelle, auf
20 165° C belief. Das methanisierte Gasgemisch enthielt 63,4 % H₂, 0,4 % Äthan und Propan, 33,2 % CH₄ und 3,0 % Inerte. Es besaß einen Heizwert von 4500 WE/Nm³, während das
25 Ausgangsgas einen Heizwert von nur 3085 WE/Nm³ aufwies.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden
30 Gasgemischen in Gegenwart von Katalysatoren, gekennzeichnet durch die Verwendung von mindestens 5 m hohen Katalysatorschichten, von oberhalb 6 kg/cm² liegenden Gasdrucken und von in Richtung der Gasströmung ansteigenden Katalysatortemperaturen.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß mit Nickel, Magne-

siumoxyd und Kieselgur enthaltenden Katalysatoren gearbeitet wird. 40

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Kontaktschichten von 5 bis 10 m Höhe verwendet werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß bei zwischen 10
45 und 50 kg/cm² liegenden Gasdrucken gearbeitet wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Methanisierungskontakt stündlich mit 3000 bis 10000
50 Nm³ Gas je Liter Kontakt beaufschlagt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Methanisierungskontakt stündlich mit mehr als 10000
55 Nm³ Gas je Liter Kontakt beaufschlagt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorfüllung am Gaseintrittsende eine Temperatur von 150 bis 180° C und am Gasaustrittsende von 180 bis 300° C besitzt. 60

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des im Gasgemisch vorhandenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxyd überführt, die entstandene Kohlen-
65 säure unter Druck auswäscht und darauf eine Entschwefelung und weitere Gasreinigung und die Methanisierung bei dem bei der Kohlensäureauswaschung angewandten Druck ausführt. 70

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das methanisierte Gas in Hochdruckspeicherflaschen eingefüllt wird, wobei der Methanisierungsdruck als Vorstufe für die Komprimierung des Gases
75 auf den Speicherdruck von 200 bis 350 kg/cm² benutzt wird.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel