



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM
PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 30. März 1957



Klasse 14d

Dr. Walter Rottig, Oberhausen-Sterkrade-Nord (Deutschland), ist als Erfinder genannt worden

HAUPTPATENT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holtcn (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 12. August 1953, 18 Uhr — Patent eingetragen: 15. Februar 1957
(Priorität: Deutschland, 15. September 1952)

**Verfahren zur kombinierten Reinigung und Methanisierung von Kohlenoxyde
und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen**

Der Heizwert und die Gebrauchseigen-
schaften von Kohlenoxyde (CO , CO_2) und
Wasserstoff enthaltenden technischen Gasen
lassen sich durch katalytische Methanisierung
bekanntlich weitgehend verbessern. Im Gas
enthaltenes Kohlenoxyd und/oder Kohlen-
dioxyd werden hierbei mit im Gasgemisch vor-
handenem Wasserstoff zu Methan hydriert.
Wenn bei kohlenoxydreichen Gasen kein aus-
reichender Wasserstoffgehalt vorhanden ist,
kann der Methanisierung eine Konvertierung
vorgeschaltet werden, die unter Zusatz von
Wasserdampf einen Teil des vorhandenen
Kohlenoxyds in Wasserstoff und Kohlen-
dioxyd umsetzt. Nach Auswaschung einer
mehr oder weniger großen Kohlensäuremenge
ist eine Methanisierung möglich.

Die Methanisierung wird zur Gewinnung
von hochwertigem Treibgasen und zur Entgif-
tung von Stadtgas verwendet. Auf diese Weise
kann man Gase mit einem zwischen beispie-
lweise 6000—7000 WE/m³ liegenden Heizwert
gewinnen. Ein weiterer Vorteil besteht darin,
daß methanisierte Gase außerordentlich rein
sind, so daß sich die Betriebssicherheit der
damit gespeisten Vorrichtungen und Appa-
rate wesentlich erhöht.

Als Methanisierungskatalysatoren werden
technisch vornehmlich Nickel enthaltende Katalysatoren verwendet. Hierfür sind verschie-
dene Zusammensetzungen und Herstellungs-

verfahren bekanntgeworden. Voraussetzung
für eine dauernd gleichbleibende Aktivität
und lange Lebensdauer dieses Katalysators
ist jedoch eine möglichst weitgehende Rein-
heit des zu methanisierenden Gases. Aktivi-
tätsschädigend sind vornehmlich anorganische
und organische Schwefelverbindungen und so-
genannte Harzbildner, das heißt ungesättigte
Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffver-
bindungen, die sich unter Umständen zu hoch-
molekularen Stoffen polymerisieren können.

Zur Entfernung der aktivitätsschädigen-
den Gasbestandteile, insbesondere der anorga-
nischen und organischen Schwefelverbindun-
gen, sind zahlreiche Verfahren bekannt. Der
anorganisch gebundene Schwefel wird bei-
spielsweise mit schwach alkalisierten Eisen-
oxydmassen entfernt. Zur Entfernung des
organischen Schwefels werden technisch zum
Beispiel Eisenoxydmassen mit etwa 30%
Sodagehalt bei Temperaturen um 150° be-
nutzt. Weiterhin ist die Verwendung von Akti-
virkohle sowie von Waschflüssigkeiten (Me-
thanol, Alkazitlauge) bekanntgeworden. Diese
Verfahren arbeiten sämtlich bei unterhalb von
200° liegenden Temperaturen, vorzugsweise
bei Raumtemperatur und noch niedrigeren
Temperaturen.

Es ist auch bekannt, zur Reinigung von
Schwefelwasserstoff und organischen Schwe-

fei enthaltenden Gasen Erdalkaliverbindungen zu verwenden. Diese Arbeitsweise wurde bisher nur in Form von ruhenden Katalysatorschichten durchgeführt. Befriedigende Ergebnisse sind dabei bisher kaum erzielt worden, insbesondere deshalb, weil als Folge des hohen Schwefelgehaltes und der störenden Harzbildner, die in industriellen Gasen vorhanden sind, die Lebensdauer der aus Erdalkaliverbindungen bestehenden Reinigungsmassen nur gering war.

Es wurde gefunden, daß sich die Reinigung und anschließende Methanisierung mit besonders gutem technischem und wirtschaftlichem Erfolg durchführen läßt, wenn die CO , CO_2 und H_2 neben andern Bestandteilen enthaltenden Gase bei praktisch gleichbleibender Temperatur von $350\text{--}600^\circ$, vorzugsweise von $400\text{--}500^\circ$, drei hintereinandergeschaltete Wirbelschichten aus feinkörnigen Stoffen durchströmen, von denen die erste aus einem ausgebrannten, oxydierten und geschwefelten, Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur aufweisenden Methanisierungskatalysator, die zweite aus alkalischen Erdalkaliverbindungen, vorzugsweise Kalziumoxyd und/oder Kalziumcarbonat, und die dritte aus einem frischen, Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur entstehenden Methanisierungskatalysator aufgebaut ist. Überraschend war, daß der optimale Temperaturbereich für jede der drei Wirbelschichten auf der gleichen Höhe liegt, wodurch eine technisch, wirtschaftlich und verfahrensmäßig besonders günstige Anwendungsmöglichkeit erreicht werden kann.

Die Gasbehandlung läßt sich bei normalem, vorzugsweise jedoch erhöhtem Druck, beispielsweise bei $1\text{--}35\text{ kg/cm}^2$, insbesondere bei $5\text{--}25\text{ kg/cm}^2$, durchführen. Entsprechend dem Arbeitsdruck muß eine angepaßte Gasbelastung zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Wirbelschicht eingehalten werden. Der Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltende Methanisierungskatalysator erfordert zur Aufwirbelung eine lineare Gasgeschwindigkeit von effektiv $2\text{--}15\text{ cm/sec}$, vorteilhaft $4\text{--}8\text{ cm/sec}$. Die Korngröße des Katalysators soll zweckmäßig zwischen etwa $500\text{--}5000\text{ Ma}$

schen je cm^2 liegen. Geringe Anteile von kleineren oder größeren Katalysatorkörnern verursachen keine Störung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann derart durchgeführt werden, daß man das Gas nach der Entfernung von Schwefelwasserstoff mit seinem Gehalt an organischen Schwefelverbindungen und Harzbildnern bei einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von $1:10$ bis $1:0,5$ zunächst über einen aufgewirbelten oxydierten und geschwefelten, Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Methanisierungskatalysator leitet. Die Reaktionstemperatur soll hierbei zwischen $350\text{--}600^\circ$, vorzugsweise zwischen $400\text{--}500^\circ$, liegen. Unter diesen Bedingungen wird der organische Schwefel innerhalb der Wirbelschicht praktisch quantitativ in Schwefelwasserstoff übergeführt, während die harzbildenden Bestandteile zu gesättigten Verbindungen hydriert werden.

Die nächste Wirbelschicht ist zur Entfernung des in der ersten Wirbelschicht gebildeten Schwefelwasserstoffes bestimmt. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Oxydation zu sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen sowie anschließende Absorption dieser Verbindungen zu Schwefel, Sulfat usw. werden aufgewirbelte feinkörnige alkalische Erdalkaliverbindungen verwendet, insbesondere gebrannter Kalk oder Kalkstein (CaCO_3) geeigneter Korngröße, die beispielsweise durch Siebe von 750 und $10000\text{ Maschen/cm}^2$ hindurchgehen. Diesen alkalischen Erdalkaliverbindungen werden zweckmäßig kleine Mengen an Aktivatoren zugesetzt, die aus sauerstoffhaltigen Verbindungen des Eisens, Aluminiums, Titans oder Siliziums bestehen können. Derartige Katalysatoren bewirken gleichzeitig eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes und die Absorption der gebildeten Schwefeloxyde.

Bei dieser Schwefelwasserstoff-Entfernung müssen natürlich geringe Mengen von Sauerstoff anwesend sein. Den erforderlichen Sauerstoff führt man beispielsweise in Form von konzentriertem Sauerstoff oder in Form von Luft in das zu reinigende Gasgemisch ein. Die Menge an Sauerstoff soll, berechnet nach

$\text{H}_2\text{S} + 5\text{O} = \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, im Überschuß vorhanden sein, und zwar zwischen der 2- bis 10fachen, vorzugsweise 4- bis 7fachen der aus obiger Gleichung ersichtlichen Menge.

Bei der Verwendung der Erdalkaliverbindungen erfolgt die Entfernung des Schwefelwasserstoffes praktisch bei der gleichen Temperatur, die zur Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff erforderlich ist. Im Gegensatz zu andern Verfahren, die in der ersten Stufe eine Umwandlung des organischen Schwefels bei hoher Temperatur und im Anschluß daran eine Entfernung des Schwefelwasserstoffes, z. B. mit alkalischem Eisenoxyd, bei tiefer Temperatur durchführen, arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren in beiden Stufen bei praktisch unveränderter Temperaturhöhe. Zwischen beiden Stufen ist also keine Gaskühlung erforderlich, was verfahrensmäßig eine erhebliche Erleichterung und Verbilligung der Gasbehandlung zur Folge hat.

Mit Rücksicht auf das höhere spezifische Gewicht der Erdalkaliverbindungen muß zur Bildung einer gut arbeitenden Wirbelschicht die Gasgeschwindigkeit entsprechend erhöht werden. Günstig sind effektive Gasgeschwindigkeiten zwischen 8—60 cm/sec, vorzugsweise 12—50 cm/sec.

Mit Hilfe von Erdalkaliverbindungen und zugemischten geringen Sauerstoffmengen wird der im Gas vorhandene Schwefelwasserstoff vorwiegend in Sulfat umgewandelt. Daneben entstehen in mehr oder weniger großer Menge auch Sulfit, Thiosulfat und kleine Mengen von Sulfid.

Die Erdalkaliverbindungen zeigen bereits nach nur teilweiser Beladung keine restlose Absorption mehr für die im Gas vorhandenen oxydierten Schwefelverbindungen. Aus diesem Grunde verwendet man zweckmäßig zwei oder mehr hintereinandergeschaltete Reaktoren. Im ersten Reaktor erfolgt auch nach dem Durchbruch der Schwefelverbindungen immer noch eine erhebliche Aufnahme von Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Mit dieser Arbeitsweise kann die Ausnutzung einer beispielsweise aus gebranntem Kalk oder Kalkstein

bestehenden Katalysatormasse beispielsweise in drei Stufen bis zu einer Grenze von etwa 70 bis 80% der theoretischen Aufnahmefähigkeit getrieben werden.

Nach der zweiten, in Form einer Wirbelschicht arbeitenden Reinigungsstufe wird das nun praktisch schwefelfreie Gas der eigentlichen Methanisierungszone zugeführt. Auch diese arbeitet mit einer Wirbelschicht des zu verwendenden Methanisierungskatalysators. Bei wasserstoffreichen Gasen, die ausreichende Wasserstoffmengen zur Umwandlung des im Gasgemisch vorhandenen Kohlenoxyds und Kohlendioxyds enthalten, entsprechen die Arbeitsbedingungen, das heißt die Gasgeschwindigkeit und die pro Zeiteinheit durchgesetzte Gasmenge, praktisch den Arbeitsbedingungen der ersten Stufe, da es sich in beiden Fällen um einen Katalysator gleicher Zusammensetzung handelt.

Wenn das zu behandelnde Gas ausreichende Mengen von Wasserstoff für die Hydrolierung des Kohlenoxyds und Kohlendioxyds enthält, dann arbeitet die Methanisierungszone ohne Zusatz von Wasserdampf. Wenn Wasserstoff in unzureichender Menge vorhanden ist, dann muß während der Methanisierung Wasserdampf eingeblasen werden. Entsprechend der eingeführten Wasserdampfmenge ist eine Senkung der Gasbelastung erforderlich, um die effektive Gasgeschwindigkeit für eine gleichmäßig arbeitende Wirbelschicht konstant zu halten. Bei sehr kohlenoxydreichen Gasen muß verhältnismäßig viel Wasserdampf zugesetzt werden, mit abnehmendem Kohlenoxydgehalt vermindert sich die Wasserdampfmenge entsprechend. Wenn das zu verarbeitende Gas auf einen Raumteil Kohlenoxyd beispielsweise einen Raumteil Wasserstoff enthält, dann reichen etwa 100 bis 150 Raumteile Wasserdampf je 100 Raumteile Kohlenoxyd ungefähr aus, um eine etwa 50%ige Konvertierung des Kohlenoxyds und eine etwa 50%ige Methanisierung des Gases zu erzielen. Der Kohlenoxydumsatz erfolgt praktisch quantitativ. Das behandelte Gas enthält nur noch geringe Mengen von Wasserstoff, was für die Herstellung von methan-

reichen Gasen außerordentlich wichtig ist. Wenn man die entsprechend der erfindungsgemäßen Arbeitsweise entstandene Kohlensäure in an sich bekannter Weise auswäscht, kann man Gase gewinnen, die über 90% Methan enthalten.

Infolge der verwendeten Katalysatorwirbelschichten liegt die Arbeitstemperatur beim erfindungsgemäßen Methanisierungsverfahren erheblich höher als bei Verwendung von fest angeordneten Katalysatoren. Die besten Ergebnisse werden, insbesondere bei Verarbeitung von kohlenoxydreichen Gasen und Zuführung von Wasserdampf, bei oberhalb von 400° liegenden Temperaturen erzielt.

In der dritten Stufe, das heißt bei der eigentlichen Methanisierung, müssen innerhalb der Wirbelschicht des Methanisierungskatalysators Kühlelemente liegen, die eine wirkungsvolle Abführung der entstehenden Reaktionswärme ermöglichen. In den beiden ersten Behandlungsstufen ist keine Kühlung erforderlich, da hier keine Wärmemengen frei werden.

Die vom Arbeitsdruck abhängige Gasbelastung aller drei Stufen kann in weiten Grenzen geändert werden und sich beispielsweise auf ungefähr 300 bis über 5000 Raumteile Gas je Raumteil Katalysator und Stunde (= Raumgeschwindigkeit) belaufen. Während bei der ersten und auch zweiten Stufe praktisch ausnahmslos mit einer Gasführung in geradem Durchgang gearbeitet wird, ist in der dritten Stufe der eigentlichen Methanisierung gegebenenfalls die Anwendung eines Kreislaufes, das heißt Rückführung einer mehr oder weniger großen Restgasmenge, vor den Methanisierungsöfen günstig. Die Höhe des Kreislaufverhältnisses liegt etwa zwischen 0,5—5, vorteilhaft 1—2.

Das erfindungsgemäß mit drei hintereinandergeschalteten Wirbelschichten arbeitende Verfahren hat den Vorteil, daß die drei Abschnitte der Gasmethanisierung, das heißt die Umwandlung des organischen Schwefels, die Entfernung des hierbei entstehenden Schwefelwasserstoffes und die eigentliche Methanisierung praktisch bei der gleichen Tempera-

tur durchgeführt werden können. Eine Kühlung und Wiederaufheizung des Gases zwischen den einzelnen Stufen ist nicht mehr erforderlich. Es genügt vielmehr eine einmalige Erhitzung des Gases auf 400—500° C vor der ersten Stufe der Gasbehandlung. Auf diese Weise läßt sich die technische Methanisierung bei wesentlich verminderten Betriebs- und Anlagekosten erheblich vorteilhafter durchführen als nach bisher üblichen Verfahren. Die zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen drei Wirbelschichten können übereinander in einem zusammenhängenden Apparategehäuse oder nebeneinander in verschiedenen Apparaten erzeugt werden.

Ein besonderer Vorteil der vorstehend geschilderten Arbeitsweise besteht darin, daß bei der Methanisierung ein nunmehr vollständig kontinuierlicher Betrieb aller Stufen möglich ist. Die Auswechslung des verbrauchten Katalysators war früher mit einem Betriebsstillstand verbunden, der bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens vermieden wird.

Wenn die abziehenden Gase geringe Katalysatormengen aus der Methanisierungsstufe austragen, dann lassen sich diese Verluste ohne Unterbrechung des Betriebes leicht ersetzen. Eine kontinuierliche Ergänzung der auftretenden Katalysatorverluste ist nicht erforderlich. Es genügt, wenn die von den Gasen ausgetragenen Katalysatormengen absatzweise in größeren Zeitabständen, beispielsweise jeweils nach 2—3 Wochen, ergänzt werden. Hierbei wird mit Hilfe einer Schleuse, die man mit frischem, reduzierendem Katalysator und inerten Gasen füllt, die vorgesehene Katalysatormenge in den Rohrraum eingeführt.

Wenn die methanisierten Gase beim normalen Betrieb keinen Katalysator austragen, dann kann man durch eine kurzzeitige Erhöhung der linearen Gasgeschwindigkeit die gewünschte Katalysatormenge zwangsläufig austragen, damit sie durch Einführung von frischem Katalysator ergänzt werden kann. Auf diese Weise läßt sich ohne Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebes die erforderliche Auswechslung von verbrauchten

Katalysatormengen unter Zuführung von frischem Katalysator ausführen.

Die hierzu erforderliche Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit läßt sich beim Vorhandensein von mehreren parallel geschalteten Katalysatoröfen in einfachster Weise durch Stillsetzung eines Teils der Katalysatoröfen erreichen. Die in Betrieb bleibenden Katalysatoreinheiten stehen dann unter erhöhter Gasströmungsgeschwindigkeit, die zwangsläufig zur Austragung der gewünschten Katalysatormenge führt.

In gleicher Weise läßt sich die Ergänzung des Katalysators auch bei der nach dem Wirbelschichtverfahren durchgeführten Entschwefelung und Hydrierung durchführen.

Beispiel

Durch ein senkrecht stehendes Reaktionsrohr von 1,5 m Länge und 56 mm lichter Weite, in dem sich 1 Liter (Schichthöhe 50 cm) eines ausgebrauchten, oxydierten und geschwefelten Nickel-, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Methanisierungskatalysators befand, der eine Korngröße zwischen 0,05 bis 0,25 mm besaß, wurden unter einem Überdruck von 10 kg/cm² 1000 Normalliter eines praktisch von H₂S in bekannter Weise befreiten Wassergases geleitet (Zusammensetzung in Volumenprozenten: 6,0% CO₂; 40,8% CO; 50,0% H₂; 0,8% CH₄; 3,4% N₂), das in 100 m³ etwa 12 g organische Schwefelverbindungen enthält. Der Ofen wurde mit einem Diphenyl-Diphenyloxyd-Gemisch auf einer Temperatur von ungefähr 450° gehalten. Der organische Schwefel wurde hierbei praktisch vollständig in Schwefelwasserstoff umgewandelt.

Das den Ofen verlassende Gas durchströmte unmittelbar anschließend ohne Abkühlung einen weiteren Ofen, in dem sich Kalk (CaCO₃) befand, der aus Kalkstein durch Zerkleinern und Absieben auf eine Korngröße von etwa 0,02–0,15 mm hergestellt worden war und der noch geringe Mengen SiO₂, Fe₂O₃ und Al₂O₃ enthält. Der Ofen wurde mit Diphenyl-Diphenyloxyd ebenfalls auf 450° gehalten. Er besaß einen Durch-

messer von 26 mm und enthielt 500 cm³ Katalysator. Von diesen Öfen waren drei hintereinandergeschaltet; vor dem ersten Kalkreiniger wurde dem Gas Luft in einer Menge von 10 Normalliter pro 1000 Normalliter Wassergas zugesetzt. Beim Anfahren wurden schon im ersten Ofen über 90% des Schwefels als Sulfat, Sulfit, Thiosulfat usw. gebunden. Die restliche Menge wurde im zweiten Ofen entfernt, vor dem etwa 1/10 der Luftmenge des ersten Kalkreinigers zugesetzt wurde. Nachdem der erste Reiniger mit etwa 40% der stöchiometrischen Menge beladen war, wurde auch der dritte Kalkofen, ebenfalls bei 450°, in Betrieb genommen. Nach einer Beladung von etwa 80% der theoretisch möglichen Menge wurde der erste Reiniger entleert, neu gefüllt und als dritte Stufe in Betrieb genommen, während die ursprüngliche zweite Stufe jetzt als erste Stufe und die ursprüngliche dritte Stufe jetzt als zweite Stufe geschaltet wurde.

Das nunmehr von Schwefelwasserstoff bzw. organischem Schwefel bis auf einen Rest von 0,2 g/100 m³ befreite Wassergas wurde jetzt der eigentlichen Methanisierung zugeführt. Der ebenfalls aus einem 56-mm-Rohr bestehende Ofen enthielt 1 Liter eines durch Fällung aus heißer Nickel- und Magnesiumnitratlösung mit heißer Sodablösung bei p_H = 9,0 und anschließendes Einrühren der Kieselgur hergestellten Katalysators (Ni : MgO : Kieselgur = 100 : 12 : 50), der noch gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet und derart abgesehen worden war, daß nach der bei 330° mit Wasserstoff während 60 Minuten ausgeführten Reduktion (Reduktionswert 80%) eine Korngröße zwischen 0,25 und 0,05 mm vorhanden war.

Der Methanisierungsofen besaß ein innen angeordnetes Doppelrohr von 12 mm Außendurchmesser, durch das Wasserdampf zur Abführung der Reaktionswärme strömte. Die Beanspruchung mit Wassergas belief sich auf stündlich 1000 Normalliter, hinzu kamen stündlich 400 cm³ Wasser in Form von Dampf. (Das Verhältnis CO : H₂O lag somit bei 1 : 1,25.) Die Reaktionstemperatur lag zwi-

sehen etwa 380 und 420°, der Druck bei 11 kg/cm².

Das den Ofen verlassende Gas hatte folgende Zusammensetzung (Volumenprozent):
5 45,5% CO₂; 0,3% CO; 1,1% H₂; 46,0% CH₄; 7,1% N₂, so daß, bezogen auf eingesetztes Kohlenoxyd, etwa 60% in Methan umgewandelt und etwa 40% zu CO₂ konvertiert worden waren.

10 Nach Auswaschen von etwa 90% der Kohlensäure, die in bekannter Weise vorgenommen wurde, ergab sich ein Gas, das zu etwa 77% aus CH₄, 11,8% H₂, Rest CO₂ neben wenig CO und N₂ bestand.

15 Die Katalysatoren und festen Bestandteile bildeten in allen fünf Öfen mit den durchgeleiteten Gasen schwebende Wirbelschichten (fluidized-Schichten).

PATENTANSPRUCH

20 Verfahren zur Reinigung und anschließenden Methanisierung von Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff neben andern Bestandteilen enthaltenden Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase bei prakti-
25 sch gleichbleibender Temperatur von 350 bis 600° drei hintereinandergeschaltete, aus feinkörnigen Stoffen gebildete Wirbelschichten durchströmen, von denen die erste Wirbelschicht aus einem ausgebrauchten, oxydierten
30 und geschwefelten, Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Methanisierungskatalysator, die zweite Wirbelschicht aus alkalischen Erdalkaliverbindungen und die dritte
35 Wirbelschicht aus einem frischen, Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Methanisierungskatalysator aufgebaut ist.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer prakti-
40 gleichbleibenden Temperatur von 400—500° gearbeitet wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalische Erdalkaliverbindung Kalziumoxyd verwendet
45 wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalische Erdalkaliverbindungen Gemische aus Kalziumoxyd und Kalziumcarbonat verwendet werden.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalische Erdalkaliverbindung Kalziumcarbonat verwendet wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Gasbelastung und Druck in den drei Wirbelschichten derart aufeinander abgestellt werden, daß in der ersten Wirbelschicht unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen eine
55 lineare Gasgeschwindigkeit von 2—15 cm/sec, in der zweiten Wirbelschicht eine solche zwischen 8—60 cm/sec und in der dritten Wirbelschicht eine Gasgeschwindigkeit zwischen
60 2—15 cm/sec eingehalten wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Wirbelschicht mit Gasgeschwindigkeiten von 4—8 cm/sec, in der zweiten Wirbelschicht mit Gasgeschwindigkeiten
70 von 12—50 cm/sec und in der dritten Wirbelschicht mit Gasgeschwindigkeiten von 4 bis 8 cm/sec gearbeitet wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß mit Gasgeschwin-
85 digkeiten von 4—8 cm/sec gearbeitet wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zu einem Gasgemisch, das weniger Wasserstoff enthält, als der stöchiometrischen Umwandlung des ge-
90 samten Kohlenoxyds zu Methan entspricht, Wasserdampf in solchen Mengen in bezug auf das überschüssige Kohlenoxyd zugesetzt wird, daß pro Mol Kohlenoxyd 0,2—3 Mol Wasserdampf entfallen.

9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß in die zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes dienende Katalysatorzone stöchiometrisch zur Schwefelwasserstoffoxydation überschüssige Sauer-
95 stoffmengen eingeleitet werden.

10. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Entfer-

nung des Schwefelwasserstoffes in der zweiten Wirbelschicht dienende Reaktionszone mit einer Sauerstoffmenge beaufschlagt wird, die pro Mol H_2S 8—30 Mol Sauerstoff beträgt.

11. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone mit einer Sauerstoff-

menge beaufschlagt wird, die je Mol Schwefelwasserstoff 12—20 Mol Sauerstoff beträgt.

12. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumgeschwindigkeit in den einzelnen Wirbelschichten zwischen 300—5000 liegt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel