



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

# PATENT-SCHRIFT

Veröffentlicht am 16. September 1952

Klasse **14d**

Gesuch eingereicht: 5. Juli 1949, 18 $\frac{1}{4}$  Uhr. — Patent eingetragen: 15. Juni 1952.  
(Prioritäten: Deutschland, 1. Oktober 1948 und 9. Juni 1949, Frankreich, 9. September 1948,  
25. Februar und 23. Juni 1949.)

## HAUPTPATENT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holteln (Deutschland).

### Verfahren zur Reinigung von insbesondere zur katalytischen Methanisierung zu verwendenden, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen.

Zahlreiche Syntheseverfahren der chemischen Großtechnik benutzen als Ausgangsmaterial Gase, die neben andern Bestandteilen Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten. In  
5 größtem Umfang werden derartige Gasgemische beispielsweise verwendet: Bei der Herstellung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese) zur Gewinnung von Methanol und andern sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, für  
10 die Herstellung von Methan, zur Ammoniak-Synthese usw. Die Herstellung von Methan wird hierbei meist im Rahmen einer Heizwertsteigerung oder Entgiftung von brennbaren Gasen, insbesondere von Stadtgas,  
15 durch Hydrierung dessen Kohlenoxyds und Kohlendioxyds vorgenommen und dann kurz als «Methanisierung» dieser Gase bezeichnet.

Die Methanisierung wird mit Hilfe von  
20 Katalysatoren ausgeführt, die neben Aktivatoren und Trägerstoffen als wirksamen Bestandteil Nickel, Kobalt oder Eisen enthalten, wobei diese Metalle im allgemeinen zu 70 bis 80 % in reduzierter Form und zu 20 bis 30 %  
25 in Form von Oxyden vorliegen.

Die erforderlichen, Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff neben andern Bestandteilen enthaltenden Gasgemische werden durch Verkokung, Verschmelzung oder Vergasung von  
30 fossilen Brennstoffen, z. B. von Steinkohlen, Braunkohlen oder Torf, gegebenenfalls unter

Zusatz von Sauerstoff, oder durch Vergasung ihrer Verkokungsprodukte (Koks, Teer) gewonnen. Auch durch teilweise Oxydation von Naturgasen oder Verarbeitung von Rückständen der Erdölindustrie lassen sich Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasgemische erzeugen.

In allen Fällen gehen sowohl die in den Rohstoffen vorhandenen Verunreinigungen als  
40 auch thermische Zersetzungsprodukte der Herstellung weitgehend in die erzeugten Gasgemischungen über. Die Gase sind daher stets durch Schwefelverbindungen, Cyanverbindungen und solche Kohlenstoffverbindungen  
45 verunreinigt, die zur Harzbildung neigen.

Für katalytische Gasumsetzungen sind diese Verunreinigungen höchst unerwünscht, da sie zu einer Vergiftung und zu einem vorzeitigen Verbrauch der verwendeten Katalysatoren führen. Insbesondere bei der Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen ist eine sehr weitgehende Reinigung der Gase erforderlich,  
50 um hohe Katalysator-Belastungen und eine möglichst lange Lebensdauer der Katalysatoren zu erreichen, da andernfalls eine derartige Gasbehandlung ihre wirtschaftliche Grundlage verliert.

Zur Methanisierung werden in an sich  
60 bekannter Weise Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltende Katalysatoren verwendet, deren

Zusammensetzung so gewählt wird, daß sie möglichst gute Hydriereigenschaften aufweisen. Derartige Katalysatoren sind jedoch außerordentlich empfindlich gegen organische und anorganische Schwefelverbindungen und andere Verunreinigungen (Harze, Harzbildner usw.).

Die zu methanisierenden Gase müssen zunächst besonders weitgehend von ihrem anorganischen Schwefelgehalt befreit werden. Hierzu dienen in üblicher Weise Eisenoxyd enthaltende Reinigungsmassen. Darauf müssen die vorhandenen organischen Schwefelverbindungen in geeigneter Weise entfernt werden. Gewisse industrielle Gase, die durch Verkokung, insbesondere durch Tieftemperaturverkokung (Verschwelung) gewonnen werden, enthalten besonders widerstandsfähige organische Schwefelverbindungen. Auch die im Gasgemisch vorhandenen Harze und Harzbildner müssen entfernt werden.

Es wurde gefunden, daß man die Reinigung von insbesondere zur katalytischen Methanisierung bestimmten, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in besonders vorteilhafter Weise erreichen kann, wenn die Gase nach Entfernung anorganischer Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, durch eine Eisenoxydmasse zuerst zur Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff über einen Katalysator geleitet werden, der durch Reduktion eines Oxyds eines Metalls der Eisengruppe (Eisen, Nickel, Kobalt) zu Metall, Oxydation des Metalls mit einem sauerstoffhaltigen Gas und Behandlung des oxydierten Katalysators mit einem schwefelhaltigen Gas hergestellt wurde, und hierauf zur Entfernung des neu gebildeten Schwefelwasserstoffs nochmals über eine Eisenoxyd enthaltende Reinigungsmasse geleitet werden. Vorzugsweise werden diese Katalysatoren bei 350 bis 500° C verwendet. Nach der Leitung über die Eisenoxyd enthaltenden Reinigungsmassen, um den neu gebildeten Schwefelwasserstoff zu entfernen, können die entschwefelten Gase abschließend noch ein Filter aus Aktivkohle durchlaufen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man z. B. bei der Methanisierung von Gasen den frischen Katalysator zunächst für die katalytische Umwandlung von Kohlenstoffoxyden in Methan verwendet, um ihn danach zur Überführung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff zu benutzen. Zu diesem Zweck wird der ausgebrauchte Methanisierungskatalysator, der bei der Methanisierung reduziert wurde, zunächst oxydiert und darauf mit Schwefel beladen, da er wegen unerwünschter Nebenreaktionen (z. B. wegen Kohlenstoffabscheidungen) andernfalls für die Beseitigung der organischen Schwefelverbindungen ungeeignet ist.

Auf diesem Wege läßt sich der Schwefelgehalt der zu reinigenden Gase im allgemeinen auf 0,4 bis 0,8 g S/100 cm<sup>3</sup> herabsetzen. Für viele Zwecke ist dieser Reinigungsgrad noch nicht ausreichend. Eine wesentlich bessere Reinigung läßt sich erzielen, wenn der ersten Eisenoxydmasse, mit deren Hilfe im Gasgemisch primär vorhandene anorganische Schwefelverbindungen gebunden werden, noch eine Eisenoxyd und Alkalicarbonat enthaltende Masse, d. h. eine sogenannte Feinreinigungsmasse, nachgeschaltet wird, die von den zu behandelnden Gasen von den Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltenden Katalysatoren durchströmt wird. Die Feinreinigungsmasse wird hierbei auf 150 bis 350° C gehalten, während die Temperatur der nachgeschalteten, Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltenden Katalysatoren bei 350 bis 500° C liegt. Mit einer derartigen Behandlungsweise läßt sich der Schwefelgehalt je nach Art der Gase auf etwa 0,1 g S/100 cm<sup>3</sup> herabsetzen.

Eine noch weitergehende Reinigung der Gase ergibt sich, wenn man dieselben nach einer vorhergegangenen Behandlung mit Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltenden Katalysatoren und nach einer anschließenden Reinigung durch Eisenoxydmassen nochmals über Nickelkatalysatoren und Eisenoxydmassen leitet. Mit Hilfe der ersten Reinigung über Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltende Katalysatoren und Eisenoxydmassen erreicht man bestenfalls ein Gleichgewicht zwischen anor-

ganischen und organischen Schwefelverbindungen, da sich bei der Abkühlung der Gase, wie sie zur Herausnahme der neu gebildeten anorganischen Schwefelverbindungen nötig ist, die organischen Schwefelverbindungen teilweise zurückbilden können. Wenn jedoch der Prozeß der üblichen Schwefelreinigung über Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltende Katalysatoren und nachgeschaltete Eisenoxydmassen nochmals wiederholt wird, kann man den Schwefelgehalt bis auf 0,01 bis 0,05 g S/100 cm<sup>3</sup> Gas herabsetzen. Mit Gasgemischen, die einer solchen Feinst- oder Höchstreinigung unterworfen wurden, kann bei der Methanisierung und ähnlichen katalytischen Prozessen eine außerordentlich lange Lebensdauer der Katalysatoren erreicht werden.

#### *Beispiel 1:*

Das zu reinigende Gasgemisch, das anschließend katalytisch methanisiert wurde, enthielt durchschnittlich (Volumenprozent): 55 % Wasserstoff, 20 % Methan, 6 % Kohlenoxyd, 2 % Kohlendioxyd, 15 % Stickstoff und 2 % andere Gase (Äthylen usw.). Der Schwefelgehalt belief sich pro 100 cm<sup>3</sup> auf 600 g Schwefelwasserstoff und annähernd 8 g organische Schwefelverbindungen. Dieses Gas wurde zunächst über eine aus Eisenoxyd bestehende Reinigungsmasse mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 mm/sec geleitet. Hierbei wurde der anorganisch gebundene Schwefel bis auf annähernd 1 g/100 cm<sup>3</sup> entfernt. Der organisch gebundene Schwefel blieb jedoch im Gasgemisch zurück.

Hierauf wurde das Gas bei 430° C über einen ausgebrauchten und hierdurch reduzierten, dann mit einem sauerstoffhaltigen Gas oxydierten und mit einem schwefelhaltigen Gas ausreichend geschwefelten Methanisierungskatalysator geleitet, der 100 Teile Nickel, 11 Teile Magnesiumoxyd und 50 Teile Kieselgur enthielt. Der Katalysator befand sich in einem zylindrischen Reaktionsofen von etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Inhalt und wurde je 100 Liter Katalysatorvolumen stündlich mit 48 cm<sup>3</sup> Gas belastet (bei normalem Atmosphärendruck und normaler Temperatur gemessen).

Der zur Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen verwendete ausgebrauchte Methanisierungskatalysator war in einer vorangegangenen Betriebsperiode 2000 Stunden bei der katalytischen Methanisierung benutzt worden.

Nach dem Verlassen des ausgebrauchten Methanisierungskatalysators wurde das Gas zur Entfernung des neu entstandenen Schwefelwasserstoffes nochmals mit Eisenoxydmassen behandelt. Darauf durchlief es ein Aktivkohle-Filter. Der restliche Schwefelgehalt betrug vor dem Eintritt in die Methanisierungsanlage dann nur noch annähernd 0,4 bis 0,8 g S/100 cm<sup>3</sup>.

#### *Beispiel 2:*

Ein Koksofengas nachfolgender Zusammensetzung (Volumenprozent): 54,0 % Wasserstoff, 5,6 % Kohlenoxyd, 1,9 % Kohlendioxyd, 24,9 % Methan, 2,3 % schwere Kohlenwasserstoffe, 10,8 % Stickstoff und 0,5 % Sauerstoff enthielt pro 100 cm<sup>3</sup> Gas 700 g überwiegend in Form von Schwefelwasserstoff anorganisch gebundenen Schwefel und 20 g organisch gebundenen Schwefel. Durch Eisenoxydmassen wurde dieses Gas in der üblichen Weise von den vorhandenen anorganischen Schwefelverbindungen befreit. Darauf leitete man das Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von stündlich 100 Ncm<sup>3</sup> Gas bei 220 bis 250° C über 150 Liter Feinreinigungsmasse. Hierdurch ließ sich der gesamte Schwefelgehalt auf 1,9 g S/100 cm<sup>3</sup> Gas vermindern. Anschließend strömte das Gas bei 460° C über einen ausgebrauchten und hierdurch reduzierten, dann mit einem sauerstoffhaltigen Gas oxydierten und mit einem schwefelhaltigen Gas geschwefelten Methanisierungskatalysator, der 100 Teile Nickel, 12 Teile Magnesiumoxyd und 50 Teile Kieselgur enthielt, wobei über je 100 Liter Katalysator-Volumen stündlich 100 Ncm<sup>3</sup> Gas geleitet wurden. Der an diesem Nickel-Katalysator gebildete Schwefelwasserstoff wurde schließlich durch die übliche Behandlung mit Eisenoxydmassen entfernt. Darauf enthielt das Gas nur noch 0,05 g S/100 cm<sup>3</sup> Gas.

Wenn das gleiche Koksofengas nur über Eisenoxydmasse, Nickelkontakt und nochmals über Eisenoxydmasse geleitet wurde, ohne daß vor dem Nickelkontakt eine Feinreinigungsmasse eingeschaltet war, dann konnten die Schwefelverbindungen nur bis auf 0,7 g S/100 cm<sup>3</sup> Gas entfernt werden.

#### Beispiel 3:

Das im Beispiel 1 verwendete Gasgemisch wurde ohne Nachschaltung der im Beispiel 2 verwendeten Feinreinigungsmasse nach dem Durchgang durch eine Eisenoxydmasse zweimal über den im Beispiel 2 benutzten Nickelkatalysator und Eisenoxydmasse geleitet. Nach dem zweiten Durchgang durch diese Katalysatorfolge enthielt das Gas nur noch 0,02 bis 0,05 g S/100 cm<sup>3</sup>.

Mit einem derart weitgehend gereinigten Gas konnte die katalytische Methanisierung ohne Erneuerung des Katalysators mehr als 12 000 Betriebsstunden mit gleichbleibendem Erfolg durchgeführt werden. Bei andern katalytischen Umsetzungen ließ sich eine ähnliche Verlängerung der Katalysatorlebensdauer nicht erreichen.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Reinigung von insbesondere für die katalytische Methanisierung bestimmten, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase, nach Entfernung anorganischer Schwefelverbindungen durch eine Eisenoxydmasse, zuerst zur Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff über einen Katalysator geleitet werden, der durch Reduktion eines Oxyds eines Metalls der Eisengruppe zu Metall, Oxydation des Metalls mit einem sauerstoffhaltigen Gas und Behandlung des oxydierten Katalysators mit einem schwefelhaltigen Gas hergestellt wurde, und hierauf zur Entfernung des neu gebildeten Schwefel-

wasserstoffs nochmals über eine Eisenoxyd enthaltende Reinigungsmasse geleitet werden.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gase, nach dem Durchgang durch die anorganische Schwefelverbindungen bindende Eisenoxydmasse, zunächst bei 150 bis 350° über Eisenoxyd und Alkalicarbonat enthaltende Reinigungsmassen und erst dann bei 350 bis 500° über den mindestens ein Metall der Eisengruppe enthaltenden Katalysator geleitet werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gase nach der Behandlung mit dem mindestens ein Metall der Eisengruppe enthaltenden Katalysator und anschließender Reinigung durch Eisenoxydmassen nochmals über mindestens ein Metall der Eisengruppe enthaltende Katalysatoren und Eisenoxydmassen geleitet werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff ein mindestens ein Metall der Eisengruppe enthaltender Katalysator verwendet wird, der hergestellt wurde, indem ein ein Metalloxyd der Eisengruppe enthaltender Katalysator zunächst zur Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen benutzt und hierdurch das Metalloxyd zu Metall reduziert wurde, das Metall mit einem sauerstoffhaltigen Gas oxydiert und der oxydierte Katalysator mit einem schwefelhaltigen Gas behandelt wurde.

4. Verfahren nach Patentanspruch, zur Reinigung von für die katalytische Methanisierung bestimmten Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Entfernung des gebildeten Schwefelwasserstoffs noch ein Aktivkohle-Filter durchlaufen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Vertreter: Naegeli & Co., Bern.