



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 30. April 1956

Klasse **36o**

Dr. Walter Rottig, Oberhausen-Sterkrade-Nord, und Franz Hanisch, Oberhausen-Holten
(Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

HAUPTPATENT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 24. Januar 1953, 13¼ Uhr — Patent eingetragen: 15. März 1956
(Priorität: Deutschland, 28. Januar 1952)



Verfahren zur katalytischen Methanisierung von kohlenoxydreichen Gasgemischen

Der Heizwert technischer Gase, die neben Kohlenoxyd ausreichende Mengen von Wasserstoff enthalten, läßt sich bekanntlich durch Methanisierung weitgehend erhöhen. Mit geeigneten Katalysatoren wird hierbei ein mehr oder weniger großer Teil der im Gas vorhandenen Kohlenoxyde mit Wasserstoff zu Methan hydriert.

Bei der sogenannten Stadtgasentgiftung hat man auf diesem Wege zum Beispiel das gesamte im Gas vorhandene Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Methan umgewandelt. Hierbei wird eine so beträchtliche Erhöhung des Heizwertes erreicht, daß die methanisierten Gase sich beispielsweise gut für Treibstoffzwecke eignen. Besonders vorteilhaft ist es, daß bei einer derartigen Methanisierung alle im Stadtgas vorhandenen korrodierenden Bestandteile, z. B. Stiekoxyd, Blausäure, Dicyan usw., völlig abgebaut werden. Die Speicherbehälter, insbesondere die Hochdruckflaschen, für methanisierte Gase bleiben infolgedessen frei von Korrosionen. Harzbildende Verbindungen werden bei der Methanisierung hydriert, so daß die früher häufigen Unregelmäßigkeiten, beispielsweise an Druckreglern von Gasflaschen, bei Verwendung methanisierter Gase nicht mehr auftreten.

Bei vielen technischen Vergasungsverfahren, z. B. bei der Sauerstoff-Druckvergasung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, ergeben sich

kohlenoxydreiche Gase. Der Kohlenoxydgehalt liegt bei derartigen Gasgemischen im allgemeinen zwischen 40—70 Vol.%. Die Methanisierung so kohlenoxydreicher Gase führt, insbesondere bei Verwendung von Nickelkatalysatoren, zu erheblichen Schwierigkeiten, weil durch hohen Kohlenoxydgehalt leicht Kohlenstoffabscheidungen entstehen.

Bei Verwendung von in Reaktionsrohren fest angeordneten Katalysatoren führen Kohlenstoffabscheidungen zu einer starken Erhöhung des Gasdurchgangswiderstandes und zuweilen sogar zur Verstopfung der Katalysatorrohre. Auch beim «Fluidized»-Verfahren können erhebliche Schwierigkeiten entstehen. Die Kohlenstoffabscheidung verursacht in diesem Fall eine unerwünschte Verbackung des feinkörnigen Katalysators, die zu einer Aufhebung des schwebenden Katalysatorbettes führt. In beiden Fällen bewirkt der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff aber eine erhebliche Verminderung der Katalysatoraktivität, häufig sogar auch eine Zerstörung des Korngefüges.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten hat man kohlenoxydreiche Gase vor ihrer Methanisierung zuerst konvertiert und darauf in einer nachgeschalteten Kohlensäurewäsche das bei der Konvertierung entstandene Kohlendioxyd möglichst weitgehend entfernt. Durch den bei der Konvertierung gebildeten

Wasserstoff wird der Wasserstoff-Partialdruck im Gas so weit erhöht, daß sich die Methanisierung entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen ohne Schwierigkeit durchführen läßt. Eine vorherige Konvertierung der zu methanisierenden Gase erfordert aber erhebliche Anlage- und Betriebskosten, weil man der eigentlichen Methanisierung eine bei 400—500° arbeitende Konvertierungsstufe mit anschließender Kühlung und Kohlensäurewäsche vorsehalten muß.

Es wurde gefunden, daß sich bei atmosphärischem Druck, vorzugsweise bei erhöhten Drucken, eine unmittelbar konvertierende Methanisierung von kohlenoxydreichen Gasen mit hoher Katalysatorbelastung und langer Katalysatorlebensdauer völlig betriebssicher durchführen läßt, wenn man Gasgemische, die auf einen Raumteil Kohlenoxyd höchstens drei Raumteile Wasserstoff enthalten, mit Hilfe eines schwebend wirbelnden Bettes von nickelhaltigen Katalysatoren derart behandelt, daß gleichzeitig mit dem zu methanisierenden Gas Wasserdampf in das Katalysatorbett eingeleitet wird. Neben Kohlenoxyd können die Gase auch noch einen mehr oder weniger großen Gehalt an Kohlendioxyd aufweisen.

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator kann aus einer Nickelsalze und Magnesiumsalze enthaltenden Lösung derart hergestellt werden, daß die Metallsalzlösung in eine siedende Lösung von Alkalicarbonat eingeführt wird. Das Verhältnis zwischen Metallsalzlösung und Alkalicarbonatlösung wird hierbei so gewählt, daß die entstehende Mischung nach der Fällung einen p_H -Wert von 8—11 besitzt. Danach werden auf je 100 Gewichtsteile Nickel, die in der ausgefällten Masse vorhanden sind, 30—100 Gewichtsteile Kieselgur eingetragen, wobei man bis zur Entweichung der entstehenden Kohlensäure weiterrührt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn auf je 100 Teile Nickelgehalt 50—60 Teile Kieselgur verwendet werden. Die gefällte Masse wird so lange mit Wasser gewaschen, bis 100 cm³ des ablaufenden Washwassers mit weniger als 10 cm³, zweckmäßigerweise mit 4—6 cm³ einer n/10-Salzsäure, neutralisiert

werden können. Es ist vorteilhaft, wenn der p_H -Wert der nach der Fällung verbleibenden Lösung sich auf 9 beläuft. Nach der Trocknung werden die so hergestellten Katalysatoren auf eine Korngröße zwischen 0,01 bis 0,2 mm Durchmesser zerkleinert und in dieser Form zur Durchführung der Methanisierung verwendet.

Je nach Konzentration des im Ausgangsgas vorhandenen Kohlenoxyds wird ein mehr oder weniger großer Kohlenoxydanteil in Kohlendioxyd umgewandelt, während das restliche Kohlenoxyd durch Hydrierung in Methan übergeht. Eine besondere Konvertierungsanlage braucht der Methanisierung unter diesen Umständen nicht mehr vorgeschaltet zu werden. Nach Auswaschung des während der Methanisierung entstandenen Kohlendioxyds ergeben sich bei dieser Arbeitsweise auch aus kohlenoxydreichen Gasen Gasgemische mit hohem Methangehalt und entsprechend hohem Heizwert.

Wesentlich bei dieser Arbeitsweise ist die richtige Einhaltung des Wasserstoff-Restgehaltes im konvertierend methanisierten Gas und die Aufrechterhaltung der richtigen Arbeitstemperatur. Um ein einwandfreies Arbeiten zu gewährleisten, muß im methanisierten Gas ein restlicher Wasserstoffgehalt von etwa 0,5—5 Vol.%, zweckmäßig von 1—3 Vol.%, aufrechterhalten werden. Die Arbeitstemperatur darf nicht zu hoch und nicht zu niedrig liegen, sie soll zwischen annähernd 200 bis 400°, zweckmäßig zwischen 250—350°, liegen. Höhere Temperaturen führen infolge von Kohlenstoffabscheidungen häufig zu Störungen.

Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise werden außer Methan praktisch keine andern Kohlenwasserstoffverbindungen mehr gebildet. Die entstehenden Gase können daher nicht nur für Heiz- und Treibstoffzwecke, sondern auch für zahlreiche andere Zwecke der chemischen Industrie als Ausgangsmaterial verwendet werden, bei denen die Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen unerwünscht oder störend ist.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise läßt sich besonders vorteilhaft mit Hilfe von hochaktiven Nickelkatalysatoren durchführen, die nach einem Fällungs- und Reduktionsverfahren hergestellt sind und beispielsweise 100 Teile Nickel, 12 Teile Magnesiumoxyd und 50 Teile Kieselgur enthalten.

Zur Herstellung derartiger Katalysatoren wird zum Beispiel eine Nickelnitrat und Magnesiumnitrat in der erforderlichen Menge enthaltende Lösung auf Siedetemperatur erhitzt und möglichst schnell in eine siedende Sodaaflösung eingebracht. Nach guter Vermischung beider Lösungen wird in die Mischung die erforderliche Kieselgurmenge eingetragen. Vorteilhaft ist die Verwendung einer Kieselgur von möglichst geringem Schüttgewicht, die vorher bei 700° geröstet wurde. Nach der Fällung wird so lange weitergerührt, bis die Kohlendioxidentwicklung praktisch beendet ist. Anschließend hieran trennt man die Katalysatormasse in einer Filterpresse möglichst schnell von der Lösung. Die abgepressten Filterkuchen werden so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Washwasser pro Liter mit weniger als 50 cm³ n/10-Salzsäure neutralisiert werden kann. Von dem eingesetzten Magnesiumoxyd gehen hierbei ungefähr 80% in die Katalysatormasse über, der Rest des Magnesiumoxydes verbleibt in der Lösung. Die ausgewaschene Katalysatormasse wird in üblicher Weise getrocknet und reduziert.

Bei der Katalysatorherstellung kann die Ausformung unterbleiben, weil das getrocknete und reduzierte Katalysatormaterial zu Staub zermahlen wird, der hauptsächlich aus Bestandteilen von 0,02—0,1 mm Durchmesser bestehen soll. Ein gewisser Anteil des Katalysators kann einen größeren Korndurchmesser besitzen, weil im Laufe längerer Betriebszeiten ein gewisser Zerfall der Katalysatorkörner unvermeidlich ist.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise kann auch mit Methanisierungskatalysatoren durchgeführt werden, die als Sinterkatalysatoren, Schmelzkatalysatoren oder Skelettkatalysatoren hergestellt sind. Bei allen Katalysatoren

ist jedoch die Einhaltung einer bestimmten linearen Gasgeschwindigkeit erforderlich. Der jeweilige Gasdruck und die jeweilige Gasbelastung des Katalysators stehen hiermit in organischem Zusammenhang.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den bei der «Fluidized»-Technik üblichen Reaktionsapparaten ausgeführt werden. Man verwendet hierbei prinzipiell stets ein weites Reaktionsrohr, das zur Aufnahme des schwebenden, aus staubförmigen Bestandteilen bestehenden Katalysatorbettes dienen. Außerdem ist ein meist aus Rohren bestehendes Kühlsystem zur Abführung der Reaktionswärme und eine Vorrichtung zur Abscheidung mitgerissener Katalysatorbestandteile vorhanden.

Das zu methanisierende kohlenoxydreiche, vom Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen befreite Gas wird in ausreichendem Maße mit Wasserdampf beladen und am Boden des Reaktionsgefäßes eingeführt. Die Gasgeschwindigkeit ist dadurch begrenzt, daß oberhalb einer effektiven linearen Geschwindigkeit von etwa 20 cm/sec bei Anwendung von Fällungskatalysatoren die verhältnismäßig leichte Katalysatormasse vom Gasstrom ausgetragen wird. Bei niedrigen Drucken kann man infolgedessen mit nur verhältnismäßig geringer Gasbelastung arbeiten. Mit zunehmendem Druck ist jedoch eine außerordentliche Steigerung der Gasbelastung möglich. Bei einem Synthesedruck von 15 kg/cm² konnte jeder Liter der Katalysatormasse stündlich beispielsweise mit 4000 bis 5000 Liter Gas belastet werden. Unter Gasbelastung, beispielsweise je Stunde und je Liter Katalysator, ist sowohl die Menge des konvertierenden zu methanisierenden Gases als auch der erforderliche Wasserdampf, das heißt das insgesamt gasförmig eingeleitete Medium, zu verstehen.

Die zur konvertierenden Methanisierung erforderlichen Wasserdampfungen sind mehr oder weniger vom jeweiligen Kohlenoxydgehalt des verarbeiteten Gases abhängig. Zur Umsetzung von einem Mol. Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd und Wasserstoff genügt theo-

retisch ein Mol Wasser. Da das im Gas vorhandene Kohlenoxyd nur teilweise methanisiert werden soll, müßte theoretisch ein Bruchteil dieser Wassermenge ausreichen, insbesondere weil die Methanisierung als Reaktionsprodukt auch Wasser liefert. Im praktischen Betrieb benötigt man jedoch pro Mol des im Gasgemisch vorhandenen Kohlenoxyds 1—4, zweckmäßig 2—3 Mol Wasser, die in Form von Wasserdampf zugesetzt werden.

Die Temperatur im Reaktionsgefäß ist in gewissem Umfang vom Gasdruck, der Gaszusammensetzung und der Katalysatorbelastung abhängig. Bei einer Katalysatorbelastung von beispielsweise stündlich 100 Liter Gas je Liter Katalysator kann man bei einem Überdruck von 4 kg/cm² beispielsweise schon bei annähernd 230° befriedigend methanisieren. Mit zunehmendem Druck ist eine Erhöhung der Katalysatorbelastung erforderlich, um die bei der Druckerhöhung abnehmende effektive Gasgeschwindigkeit wieder so weit zu erhöhen, daß der Katalysator im schwebenden Zustand verbleibt. Mit der erhöhten Belastung muß natürlich auch eine entsprechende Erhöhung der Reaktionstemperatur vorgenommen werden, um den bisherigen Umsetzungsgrad aufrechtzuerhalten. Gase mit hohem Kohlenoxydgehalt (z. B. 70% CO) benötigen hierzu höhere Reaktionstemperaturen als Gase mit geringerem Kohlenoxydgehalt (z. B. 40% CO).

Das methanisierte Gasgemisch verläßt den Reaktionsapparat beispielsweise über einen Zentrifugalabscheider oder andere geeignete Apparate, wo die vom Gasstrom mitgerissenen staubförmigen Katalysatorbestandteile ausgeschieden werden. Durch ein Fallrohr kehren die abgeschiedenen Katalysatorbestandteile in den Reaktionsraum zurück.

Nach dem Durchgang durch die Staubabscheidevorrichtung durchströmt das Gas einen Wärmeaustauscher und anschließend einen Kühler, wo der überschüssige Dampf und das Reaktionswasser kondensiert werden. Anschließend wird das Gas in bekannter Weise mit Hilfe einer geeigneten Waschvor-

richtung, z. B. in einer Druckwasserwäsche, von seinem Kohlendioxydgehalt befreit, worauf das sehr methanreiche Gas für die verschiedensten Verwendungszwecke zur Verfügung steht.

Der zur erfindungsgemäßen Methanisierung verwendete Katalysator läßt sich nach Erschöpfung seiner Aktivität in besonders vorteilhafter Weise zur Reinigung der Ausgangsgase von organischen Schwefelverbindungen verwenden. Der ausgebrauchte Methanisierungskatalysator wird zu diesem Zweck mit sauerstoffhaltigen Gasen, zweckmäßig mit Luft, oxydiert und anschließend mit Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen behandelt. Die letztgenannte Behandlung kann beispielsweise mit ungereinigtem Koksgas vorgenommen werden.

Durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen wird das im Katalysator vorhandene Nickeloxyd in Nickelsulfid übergeführt.

Der ausgebrauchte, oxydierte und geschwefelte Methanisierungskatalysator wird, ebenfalls nach dem «Fluidized»-System, dazu verwendet, um den im Gasgemisch vorhandenen organischen Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen. Diese Umwandlung erfordert Temperaturen von annähernd 400—550°. Die Belastung des Katalysators ist hierbei ebenfalls vom Gasdruck abhängig, damit der Katalysator durch die Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Schwebzustand verbleibt. Bei sehr hohen Gasbelastungen und entsprechend hohen Gasdrucken empfiehlt sich die Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten Zersetzungsapparaten, zwischen die man eine Schwefelwasserstoff entfernende Reinigungsmasse schaltet, damit der organische Schwefel möglichst vollständig in Schwefelwasserstoff übergeführt werden kann.

Wesentlich bei dieser Arbeitsweise ist die Tatsache, daß sich die organischen Schwefelverbindungen auch bei kohlenoxydreichen Gasen ohne Zusatz von Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff hydrieren lassen, weil trotz der hohen Kohlenoxydkonzentration an Hydrier-

katalysator keine Kohlenstoffabscheidungen auftreten. Dies ist von außerordentlicher Bedeutung, wenn der durch Hydrierung gebildete Schwefelwasserstoff beispielsweise durch Eisenoxydmassen entfernt wird, weil das Gas hierfür auf Raumtemperatur abgekühlt werden muß. Wenn in diesem Fall vorher ein Zusatz von Wasserdampf erfolgen würde, müßte dieser Wasserdampf vor dem Durchgang durch Eisenoxydmassen wieder vollständig kondensiert werden. Dies würde eine beträchtliche Verteuerung des Verfahrens verursachen, weil die Methanisierung an sich einen Zusatz von Wasserdampf erfordert. Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist nur vor der Methanisierung ein Wasserdampfzusatz nötig.

Den durch Hydrierung der im Gase vorhandenen organischen Schwefelverbindung entstandenen Schwefelwasserstoff kann man auch auf beliebige andere Weise aus dem Gasgemisch entfernen. Hierzu lassen sich beispielsweise Kalkhydrat enthaltende Massen unter Zusatz von wenig Sauerstoff verwenden. Derartige Massen arbeiten im Temperaturbereich von 100—500°. Man hat hierbei den Vorteil, daß die Gase zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffes nicht wie bisher auf Raumtemperatur abgekühlt zu werden brauchen. Die vor der Schwefelwasserstoffentfernung bisher erforderliche Kühlvorrichtung und die vor der Methanisierung durchzuführende Wiedererhitzung des Gases können infolgedessen fortfallen.

Statt durch Hydrierung können die erfindungsgemäß zu methanisierenden Gase auch auf andere an sich bekannte Weise von ihrem Gehalt an organischen Schwefelverbindungen befreit werden. Man kann hierfür beispielsweise alkalihaltige Eisenoxydmassen verwenden, die bei 150—250° arbeiten, oder Lösungsmittel für organische Schwefelverbindungen. Die zu verwendende Reinigungsmethode ist in gewisser Weise von der Art und Herstellungsweise der zu reinigenden Gase und der Beschaffenheit der in ihnen vorhandenen Verunreinigungen abhängig.

Beispiel

Ein Gas nachstehender Zusammensetzung (Volumenprozent): 46% H_2 , 45% CO , 4,7% N_2 , 4% CO_2 , 0,0% C_nH_m und 0,0% O_2 wurde zur Entfernung des vorhandenen Schwefelwasserstoffes zunächst über eine im wesentlichen aus Eisenoxyd bestehende Reinigungsmasse geleitet. Darauf ging das Gas zur Entfernung der organischen Schwefelverbindungen bei 200° über eine alkalisierte Eisenoxydmasse und anschließend über ein Aktivkohlefilter. Das gereinigte Gas wurde sodann bei einem Überdruck von 10 kg/cm^2 über einen Nickelkatalysator geleitet, der nach den Angaben der vorstehenden Beschreibung hergestellt war. Der in einer Korngröße von 0,05 bis 0,25 mm ausgeformte Nickelkatalysator besaß einen Reduktionswert von 80.

Der Katalysatorofen (Methanisierungs-ofen) bestand aus einem Rohr von 56 mm lichter Weite, in dessen Achse ein Rohr von 12 mm lichter Durchmesser angeordnet war. Der zur Methanisierung verwendete Nickelkatalysator befand sich in dem von beiden Rohren gebildeten Ringraum, während das innere Rohr zur Abführung der Reaktionswärme von hochgespanntem Wasserdampf durchströmt wurde.

Durch den aus den beiden Rohren gebildeten Methanisierungs-ofen wurde pro Liter Katalysator stündlich 1500 Normalliter Gas geleitet. Die lineare effektive Geschwindigkeit des Gasgemisches lag bei etwa 4 m/sec. Die Reaktionstemperatur belief sich auf annähernd 430°. Während der Durchleitung der Gase befand sich der Katalysator im Zustand einer schwebenden Wirbelschicht. Pro Mol Kohlenoxyd wurden 1,5 Mole Wasser dampfförmig zugegeben.

Das den Methanisierungs-ofen verlassende Gas hatte nachfolgende durchschnittliche Zusammensetzung (Volumenprozent): 47% CO_2 , 43,8% CH_4 , 6,2% N_2 , 2,5% H_2 , 0,5% CO .

In einem Parallelversuch wurden die Gase nicht mit Eisenoxydmassen, sondern mit Kalk entschwefelt. Der hierbei verwendete Entschwefelungskatalysator bestand aus gebranntem Kalk (CaO). Dieser Kalk wurde mit ge-

ringen Wassermengen pastenförmig angerührt, in einer Strangpresse verformt und bei 100—200° getrocknet. Die zerkleinerten und abgeseihten Kalkformlinge hatten eine zwischen 2—4 mm liegende Größe. Sie wurden in ein senkrecht stehendes Rohr von 60 mm lichter Weite eingefüllt. Bei der Entschwefelung belief sich die Belastung auf stündlich 50 Liter Gas je Liter Kalk.

Eine mit diesem Katalysator bei 450° unter Zusatz von geringen Luftmengen, die als Oxydationsmittel für den Schwefelwasserstoff dienen, durchgeführte Heißreinigung ergab ein Gas, das nur 0,3 g Schwefel je 100 m³ enthält. Dieses Gas konnte mit ebenso gutem Erfolg methanisiert werden, wie ein über Eisenoxydmassen von seinem Schwefelgehalt befreites Gas.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur katalytischen Methanisierung von kohlenoxydreichen Gasgemischen, die auf einen Raumteil Kohlenoxyd höchstens drei Raumteile Wasserstoff enthalten, mit Hilfe eines schwebend wirbelnden Bettes von nickelhaltigen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mit dem zu methanisierenden Gas Wasserdampf in das Katalysatorbett eingeleitet wird.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Nickel und Magnesiumoxyd enthaltende Katalysatoren verwendet werden, die aus einer Nickel- und Magnesiumsalze enthaltenden Lösung derart hergestellt wurden, daß die Metallsalzlösung in eine siedende Lösung von Alkalicarbonat eingeführt wird, wobei das Verhältnis zwischen Metallsalzlösung und Alkalicarbonatlösung derart gewählt wird, daß der p_H -Wert der entstandenen Mischung nach der Fällung 8 bis 11 beträgt, worauf man nach Beendigung der Fällung auf je 100 Teile Nickel 30 bis 100 Teile Kieselgur einträgt, bis zur Entweihung der Kohlensäure weiterrührt und die gefällte Masse so lange mit Wasser auswäscht, bis 100 cm³ des ablaufenden Washwassers

mit weniger als 10 cm³ einer n/10-Salzsäure neutralisiert werden können.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalzlösung mit einer siedenden Sodalösung gefällt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der p_H -Wert der entstandenen Lösung nach der Fällung 9 beträgt.

4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Fällung je 100 Teile Nickel 50—60 Teile Kieselgur eingetragt werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gefällte Masse so lange mit Wasser gewaschen wird, bis 100 cm³ des ablaufenden Washwassers mit 4—6 cm³ einer n/10-Salzsäure neutralisiert werden können.

6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mit Korngrößen zwischen 0,01 bis 0,2 mm Durchmesser verwendet werden.

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aufrechterhaltung des schwebend wirbelnden Katalysatorbettes die lineare Gasgeschwindigkeit unter atmosphärischem Druck auf etwa 20 cm/sec, bezogen auf das zu methanisierende Gas und den zugesetzten Wasserdampf, eingestellt wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgebrachte Methanisierungskatalysator nach einer Oxydation mit sauerstoffhaltigen Gasen sowie anschließender Behandlung mit Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen im schwebend wirbelnden Zustand zur katalytischen Umwandlung der im Ausgangsgas vorhandenen organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff verwendet wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Herausnahme des durch Hydrierung der organischen Schwefelverbindungen ent-

standenen Schwefelwasserstoffes unter Zuzumischung von kleinen Sauerstoffmengen, mit Hilfe von sauerstoffhaltigen Verbindungen der Erdalkalimetalle bei 100—500° erfolgt.

5 10. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit sauerstoffhaltigen Verbindungen der Erdalkalimetalle bei 300—450° erfolgt.

10 11. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des Schwefel-

wasserstoffes mit Hilfe von Erdalkalioxyde enthaltenden Massen erfolgt.

12. Verfahren nach Patentanspruch und 15 Unteransprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Herausnahme des Schwefelwasserstoffes mit Hilfe von Erdalkalihydroxyde enthaltenden Massen erfolgt.

13. Verfahren nach Patentanspruch und 20 Unteransprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Herausnahme des Schwefelwasserstoffes unter Verwendung von Erdalkalicarbonate enthaltenden Massen erfolgt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel