

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 B 1-08

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 09 762 A1

①

Offenlegungsschrift 24 09 762

②

Aktenzeichen: P 24 09 762.9

③

Anmeldetag: 1. 3. 74

④

Offenlegungstag: 9. 10. 75

⑩

Unionspriorität:

⑬ ⑭ ⑮

—

⑤

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff

⑦

Anmelder: Rheinische Braunkohlenwerke AG, 5000 Köln

⑧

Erfinder: Schulten, Rudolph, Prof. Dr.rer.nat., 5101 Richterich;
Teggens, Hans, Dipl.-Phys. Dr., 5047 Wesseling;
Schulze-Bentrop, Roland, Dipl.-Chem. Dr., 5300 Bonn

DT 24 09 762 A1

Wesseling, den 28. Februar 1974
VP/Dr.Sch.-B./Fu

Unser Zeichen: UK 288

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser in einem mehrstufigen Kreislaufprozeß.

Im Hinblick auf die erhöhten Anforderungen zur Bereitstellung von Energie sind in letzter Zeit Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff untersucht worden, bei denen in mehrstufigen Kreislaufprozessen aus Wasser unter Umsetzungen mit insbesondere anorganischen Metallsalzen, z.B. Eisen- oder Kupferverbindungen, Wasserstoff erzeugt wird. Durch die Anwendung derartiger Hilfsstoffe bei der Durchführung der Kreislaufprozesse haftet allen diesen Prozessen der schwerwiegende Nachteil an, daß zu ihrer Durchführung je Gewichtsteil Wasserstoff sehr große Gewichtsmengen der anorganischen Metallsalze in Umlauf gehalten werden müssen.

Ein solcher Nachteil kann in einfacher Weise vermieden werden, wenn man chemische Umsetzungen wählt, an denen nur Gase und Flüssigkeiten, jedoch keine anorganischen Salze teilnehmen. Es wurde jetzt eine solche Umsetzungsfolge gefunden. Dementsprechend wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser in einem mehrstufigen Kreislaufprozeß vorgeschlagen, in dem man Kohlenoxid mit Wasserdampf katalytisch zu Kohlendioxid und Wasserstoff umsetzt, das Kohlendioxid mit Wasser und Schwefeldioxid bei erhöhten Temperaturen und Drücken zu Schwefelsäure und Kohlenoxid umsetzt, die Schwefelsäure über die Zwischenstufe Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser spaltet, gewonnenes Kohlenoxid und Schwefeldioxid im Kreislauf in die entsprechenden Reaktionsstufen zurückführt und den Wasserstoff und den Sauerstoff als Endprodukte aus dem Prozeß entfernt.

Unser Zeichen: UK 288

Die katalytische Umsetzung von Kohlenoxid mit Wasserdampf, die sogenannte Konvertierungsreaktion, wird bereits großtechnisch durchgeführt. Man arbeitet z.B. bei Temperaturen von 300 - 500°C drucklos oder unter erhöhtem Druck und in Gegenwart von z.B. Eisenkatalysatoren. Die Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Konvertgas wird ebenfalls schon in großem Maßstab durchgeführt, z.B. mit Hilfe einer Wasserwäsche oder einer Wäsche mit organischen Lösungsmitteln, wobei man das Waschmittel im allgemeinen nach Regeneration erneut zum Einsatz bringt. Die Umsetzung des gewonnenen Kohlendioxids mit Wasser und Schwefeldioxid erfolgt zweckmäßig ebenfalls bei erhöhten Drücken, z.B. 20 - 400 at, sowie erhöhten Temperaturen, z.B. 100 - 500°C oder mehr, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren. Das dabei anfallende Kohlenoxid kann z.B. durch Entspannen von der Schwefelsäure abgetrennt werden, die dann durch Eindampfen, z.B. unter vermindertem Druck, in bekannter Weise aufkonzentriert wird. Anschließend wird sie durch Erhitzen auf hohe Temperaturen, z.B. 450°C, in Schwefeltrioxid und Wasserdampf zerlegt. In einem weiteren Verfahrensschritt wird das Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid und Sauerstoff gespalten, z.B. bei Temperaturen von etwa 800°C und höher. Es ist auch möglich, diese Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren, z.B. edelmetallhaltigen, vorzunehmen. Das erhaltene Gasgemisch wird schnell auf Temperaturen unter ca. 300°C abgekühlt. Das Schwefeldioxid wird anschließend z.B. durch Verflüssigung bei 20°C in bekannter Weise gewonnen. Der zurückbleibende Sauerstoff wird aus dem Prozeß entfernt. Das im Verlauf der Verfahrensdurchführung gewonnene Kohlenmonoxid wird in die Konvertierungsstufe und das Schwefeldioxid in die Kohlendioxid-Umwandlung im Kreislauf geführt. Da nur Gase und Flüssigkeiten zur Umsetzung gebracht werden, sind die pro Gewichtseinheit Wasserstoff umlaufenden Gewichtsmengen an Hilfsstoffen leichter zu handhaben als bei Einsatz fester anorganischer Salze, sie sind außerdem erheblich kleiner. Die im Prozeß benötigte Wärme, insbesondere bei der Zersetzung von Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid und Sauerstoff, kann mit Vorteil dem heißen Kühlmittel eines Hochtemperatur-Kernreaktors entnommen werden.

- 3 -

Unser Zeichen: UK 288

In der Zeichnung ist das Mehrstufen-Kreislaufverfahren beispielsweise schematisch dargestellt.

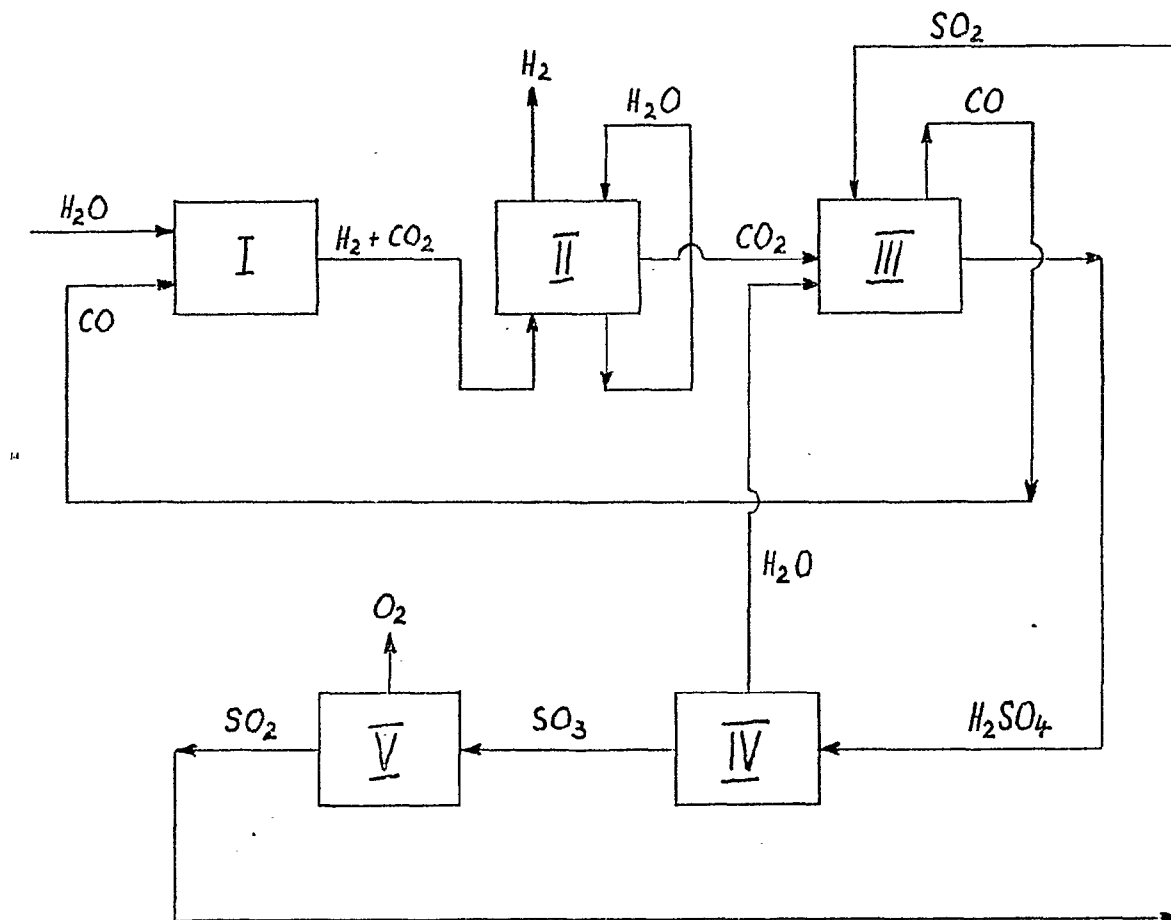
In der Verfahrensstufe I (Konvertierung) werden Wasserdampf und Kohlenmonoxid katalytisch zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Das Gasgemisch wird in die Regenerativwäsche II eingeführt, in der durch Wäsche mit Wasser und Regeneration des Waschwassers durch Entspannen eine Trennung des Kohlendioxids vom Wasserstoff erfolgt. Der Wasserstoff wird als Endprodukt aus dem Verfahren entfernt, das Kohlendioxid in die Stufe III gebracht, wo die Umsetzung mit Schwefeldioxid in wässriger Lösung bei erhöhtem Druck und hoher Temperatur zu Schwefelsäure und Kohlenoxid erfolgt. Das Kohlenoxid wird durch Entspannen des Umsetzungsgemisches in Freiheit gesetzt und in die Stufe I zurückgeführt. Die Schwefelsäure wird in der Stufe IV zunächst durch Eindampfen aufkonzentriert, dann in Schwefeltrioxid und Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen aufgespaltet, wobei das gewonnene Wasser zur Stufe III zurückgeführt wird. Anschließend wird in Stufe V das Schwefeltrioxid durch Erhitzen in Schwefeldioxid und Sauerstoff zerlegt. Durch Quenchen des Gasgemisches und anschließende Druckverflüssigung des Schwefeldioxids bei tiefen Temperaturen wird eine Abtrennung des Sauerstoffs bewirkt, der aus dem Verfahren abgeführt wird. Das Schwefeldioxid gelangt im Kreislauf in die Stufe III zurück.

- 4 -

Unser Zeichen: UK 288

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser in einem mehrstufigen Kreislaufprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenoxid mit Wasserdampf katalytisch zu Kohlendioxid und Wasserstoff umsetzt, das Kohlendioxid mit Wasser und Schwefeldioxid bei erhöhten Temperaturen und Drücken zu Schwefelsäure und Kohlenoxid umsetzt, die Schwefelsäure über die Zwischenstufe Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser spaltet, gewonnenes Kohlenoxid und Schwefeldioxid im Kreislauf in die entsprechenden Reaktionsstufen zurückführt und den Wasserstoff und den Sauerstoff als Endprodukte aus dem Prozeß entfernt.



509841/0398