

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 237499 —

349

KLASSE 26 a. GRUPPE 3.

AUSGEBEN DEN 29. AUGUST 1911.

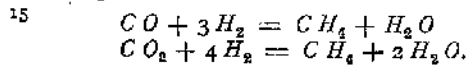
CEDFORD GAS PROCESS COMPANY LIMITED IN LONDON.

Verfahren zur katalytischen Darstellung von Methan aus Handelsgas, bei welchem das von dem Kohlendioxyd betrefte Handelsgas zwecks Ausscheidens der Verunreinigungen kondensiert wird.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Juli 1910 ab.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Darstellung von Methan oder eines Gemisches von Methan mit anderen Gasen.

Der Wert gewöhnlichen Kohlengases beruht auf einem großen Prozentgehalt von in demselben enthaltenem Methan, und es ist bereits versucht worden, durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, dessen Funktion lediglich eine katalytische ist, das Methan synthetisch aus Kohlenoxyd herzustellen. Die dabei auftretenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Diese katalytische Reaktion geht ohne Störung vor sich, vorausgesetzt, daß die reagierenden Gase rein sind und der Wasserstoff in einer durch die obigen Gleichungen bedingten, genügend großen Menge vorhanden ist. Enthalten die reagierenden Gase jedoch gewisse Körper, die im nachfolgenden mit »Verunreinigungen« bezeichnet sind, wie beispielsweise Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Äthylsulhydrat und Schwefelverbindungen im allgemeinen, und sind dieselben auch nur in sehr geringen Mengen vorhanden, so verliert das Nickel sehr bald seine Wirkungsfähigkeit. Um diese zu erhalten, ist es somit notwendig, diese in den gewöhnlichen Leucht- und Heizgasen ausnahmslos vorhandenen Ver-

unreinigungen erst sorgfältig zu entfernen, ehe dieselben in Berührung mit dem katalytischen Nickel gebracht werden. Für die Entfernung dieser Verunreinigungen sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden.

Alle Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Heiz- und Leuchtgase sind arm an Wasserstoff. Es sind nun verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden, um die Schwefelverunreinigungen zu entfernen und entweder durch Abändern des Herstellungsverfahrens der Gase oder durch Hinzufügen von Kohlenoxyd- und Wasserstoffmengen im richtigen Verhältnis zueinander zu erhalten.

Einige dieser Verfahren beruhen auf dem Kühlen der Gase bis zu einem Grade, der genügt, um ein Flüssigwerden derselben zu bewirken, wodurch die Ausscheidung gewisser Bestandteile bewirkt werden soll. Keines dieser Verfahren ist jedoch bis jetzt von einem praktischen Erfolg begleitet gewesen. Zweck dieser Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mittels dessen die Schwefelverunreinigungen wirksam entfernt und gleichzeitig die billigsten Handelsgase, wie das Mond- und Duffgas, kommerziell für die Gewinnung von Methan behandelt werden können, ohne daß es dabei nötig wäre, das Herstellungsverfahren derselben abzuändern.

Zwecks Ausführung dieses Verfahrens wird das zunächst von Kohlendioxyd befreite Gasgemisch bis zu einem Grade abgekühlt, wel-

cher erforderlich ist, um die Schwefelverunreinigungen in eine feste Form mit geringer oder gar keiner Spannkraft des Dampfes zu bringen, während das Kohlenoxyd, der Stickstoff und das Methan unter Verharren des Wasserstoffes in der Gasform sich im flüssigen oder festen Zustande befinden und gesammelt oder in irgendeiner anderen geeigneten Weise behandelt werden. Läßt man das Gemisch von Kohlenoxyd, Stickstoff und Methan verdampfen, so destillieren Kohlenoxyd und Stickstoff zuerst ab und werden von den Schwefelverunreinigungen wirksam abgeschieden. Diese Destillation wird fortgesetzt, bis eine Menge von Kohlenoxyd erhalten worden ist, die genügt, um mit dem Wasserstoff ein Gemisch von dem erforderlichen Mischungsverhältnis zu bilden, welches Gemisch alsdann in der bekannten Weise über Nickel oder ein anderes Zersetzungsmittel geleitet wird. Es empfiehlt sich, stets einen Überschuß von Wasserstoff über die theoretisch erforderliche Menge zu verwenden, und zwar zu dem Zwecke, um die Rückkehr einer zweiten Reaktion, durch welche ein Teil des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff reduziert werden würde, sowie ein Erwärmen des Metalls zu verhindern. Die Menge dieses Überschusses hängt von verschiedenen Umständen ab, und zwar beispielsweise von der Geschwindigkeit, mit welcher die Gasmischung über das Metall geleitet wird, während bei Gegenwart von Stickstoff dieser verdünnend wirkt und zum Verhindern einer örtlichen Erwärmung beiträgt, und wodurch ein geringerer Überschuß an Wasserstoff genügt, als solcher sonst erforderlich sein würde.

Im folgenden soll eine Ausführungsform der Erfindung erläutert werden, wobei Mondgas von der folgenden Zusammensetzung zur Anwendung gelangt: Wasserstoff 28 Prozent, Kohlenoxyd 11 Prozent, Kohlendioxyd 16 Prozent, Methan 2 Prozent, Stickstoff 43 Prozent.

Das Kohlendioxyd wird zunächst in irgendeiner bekannten Weise, z. B. durch Absorption in einer Lösung von kohlensaurem Natron entfernt. Das verbleibende Gemisch wird durch einen Kühlapparat geleitet, in dem dasselbe bis auf -190°C . abgekühlt wird. Als Kühlapparat kann dabei ein Apparat verwendet werden, welcher zur Gewinnung des Sauerstoffes aus atmosphärischer Luft dient. Nach Beendigung dieses Kühlverfahrens tritt der Wasserstoff als Gas aus und führt nur geringe Mengen von Kohlenoxyd und Stickstoff mit sich, während dasselbe die größere Menge dieser Gase zusammen mit dem Methan und allen Schwefelverunreinigungen, die in dem Gas vorhanden waren, in fester Form zurückläßt. Beim Verdampfen des nach Entfernen des Wasserstoffes zurückgelassenen Gemisches destillieren das Kohlenoxyd und der

Stickstoff zuerst aus und können auf bekanntem Wege, beispielsweise durch Absorption des Kohlenoxyds durch eine Kupferchlorürlösung, aus welcher das Kohlenoxyd durch Verdampfung wiederzuerhalten ist, voneinander getrennt werden.

Eine gewisse Menge des auf diese Weise erhaltenen Kohlenoxyds wird so mit dem Wasserstoff gemischt, daß diese beiden Gase in dem erforderlichen Verhältnis vorhanden sind, und das von den in dem Handelsgas vorhandenen Verunreinigungen vollständig befreite Gemisch wird über erhitztes und fein verteiltes Nickel geleitet. Durch das in dem vorstehenden bewirkte Ausscheiden der Verunreinigungen wird die Zeitdauer, während welcher das Nickel für den vorgenannten Zweck verwendbar ist, bedeutend verlängert.

Ein anderes Verfahren für die Darstellung des Methans aus Mondgas o. dgl. besteht darin, dasselbe nach Ausscheiden des Kohlendioxyds in solcher Weise der Temperatur von flüssiger Luft anzusetzen, daß die Verunreinigungen in wenig oder gar keine Spannkraft besitzender fester Form ausscheiden, und daß nicht die Gesamtmenge des Kohlenoxyds fest wird, sondern der Wasserstoff die erforderliche Menge von Kohlenoxyd für die Darstellung des Methans zurückbehält.

Dieses kann durch Regulieren des Druckes, bei welchem die durch Kühlen erfolgende teilweise Ausscheidung stattfindet, bewirkt werden. Das infolge des Abkühlens von den Verunreinigungen befreite und aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehende Gemisch wird über erhitztes und fein verteiltes Nickel geleitet, wodurch sich ein aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff zusammensetzendes Gemisch bildet. Die Ausscheidung des Stickstoffes und Wasserstoffes kann dadurch erfolgen, daß das Gemisch einer Temperatur von ungefähr -180°C . ausgesetzt wird, wobei der Stickstoff und Wasserstoff als Gas verbleiben und das Methan sich verflüssigt. Stickstoff und Wasserstoff können auch nach einem anderen bekannten Verfahren ausgeschieden werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß Stickstoff keine in dem vorstehend angedeuteten Sinne aufzufassende Verunreinigung darstellt, und soweit die katalytische Wirkung des Nickels in Betracht kommt, gegenstandslos ist, einerlei, ob dasselbe während der katalytischen Reaktion anwesend ist oder nicht.

In einigen Fällen empfiehlt es sich, die Gase vor dem Kühlen teilweise, z. B. vermittle Eisenhydroxyd, zu reinigen.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Darstellung von Methan aus Handelsgas, bei

welchem das von dem Kohlendioxyd befreite Handelsgas zwecks Ausscheidens der Verunreinigungen kondensiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung bis zu einem solchen Grade stattfindet, daß die kondensierten Verunreinigungen eine feste Form annehmen und infolgedessen wenig oder gar keine Spannkraft haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Kühlung des Gases und Entfernen des nur geringe Mengen von Kohlenoxyd und Stickstoff zurückhaltenden Wasserstoffes, Kohlen-

oxyd und Stickstoff durch teilweises Verdampfen des festen Kondensats entwickelt wird und nach erfolgter Trennung des Stickstoffes von dem Kohlenoxydgas letzteres zur katalytischen Darstellung von Methan Verwendung findet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zwecks Abscheidens der Verunreinigungen in fester Form erfolgende Abkühlung des Gases nur so weit geführt wird, bis der Wasserstoff die erforderliche Menge von Kohlenoxyd zurückhält.