



AUSGEGEBEN
AM 28. OKTOBER 1922

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 362462 —

KLASSE 26a GRUPPE 3

(D 38916 VI|26a)

3309

Deutsche Glühfadenfabrik G. m. b. H. in Berlin
und Dr. Ing. Paul Schwarzkopf in Charlottenburg.

Verfahren zur Herstellung von Methan durch Überleiten von Gasgemischen
aus Wasserstoff und Kohlenoxyden über Metall.

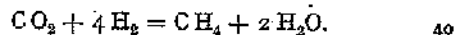
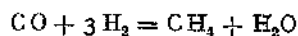
Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. Januar 1921 ab.

Zur Herstellung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases wurde bereits vorgeschlagen, der Umsetzungsgleichung entsprechende Mengen von Kohlenoxyden und Wasserstoff bzw. Wassergas durch Überleiten über Metalle bei erhöhter Temperatur zu gewinnen. Hierbei wirkte aber das Metall nur schlecht als Katalysator. Zum Teil nahm es auch Bestandteile aus dem Wassergas auf, und es traten alsbald Vergiftungserscheinungen des angewandten Metalls auf, die es zur weiteren Anwendung unbrauchbar machten.

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, das ermöglicht, ein Metall fast unbeschränkte Zeit als alleinigen Katalysator zu verwenden, ohne daß es Bestandteile aus dem umzuwandelnden Gasgemisch aufnimmt. Im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren wird außerdem das Metall auf eine Höchsttemperatur gebracht, zumindest zum Glühen gebracht, und es kann sein, daß auch auf diese Tatsache die günstige Wirkung des Metalls als reiner Katalysator zurückzuführen ist. Wesentlich ist aber auch ferner für die Erfindung die Auswahl des Metalls selbst, das als Katalysator wirken soll. Gemäß der Erfindung wird nämlich Molybdän oder andere schwer schmelzbare Metalle, wie Wolfram, als Katalysator verwendet.

Zur Durchführung der Erfindung wird Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd mit Wasserstoff gemischt, das erhaltene Gasgemisch zu-

nächst möglich weitgehend getrocknet und sodann über glühendes Molybdän geleitet. Hierbei findet Methanbildung nach einer der folgenden beiden Gleichungen statt:



Das während dieses Prozesses entfallende Wasser wird hierbei wiederum durch Trocknung entfernt, worauf das Gemisch wiederum über glühendes Molybdän geleitet und wiederum getrocknet werden kann usw. Bei einer derartigen Durchführung des Verfahrens ergibt sich bei jedesmaliger Überleitung des Gasgemisches über das glühende Molybdän eine Umsetzung zu Methan ungefähr bis zu 10 Prozent der übergeleiteten Gemischmenge.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Umsetzung vor sich geht, ist außerordentlich groß, und es kann das Gas leicht mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 600 m in der Stunde über das glühende Molybdän geleitet werden.

Zweckmäßig erfolgt die Überleitung in elektrischen Öfen mit Platin-, Nickel- oder Chromnickelfolie, die auf eine Temperatur von etwa 800 bis 850° eingestellt sind. Die Heizkammern werden zweckmäßig auf der ganzen Heizlänge mit Schiffchen o. dgl. besetzt, die den Ofenraum entsprechend aus-

füllen, zweckmäßig bis zur Hälfte seines Durchmessers, und die mit möglichst fein verteiltem, pulverförmigem Molybdän angefüllt sind. Als Molybdänpulver können Abfälle aus 5 Fabriken des Molybdänmetalls verwendet werden. Die Erfahrung lehrt, daß Vergiftungserscheinungen des Molybdäns auch nach sehr langer Benutzungsdauer nicht festzustellen sind, und daß insbesondere Schwefelverbindungen, die bei den angewandten Gasgemischen meistens unvermeidlich sind und beispielsweise Nickel in kürzester Zeit unbrauchbar machen, gleiche Wirkungen auf das Molybdän nicht ausüben. Abgesehen von diesen 15 Vorteilen der leichten, nahezu kostenlosen Beschaffbarkeit des Molybdäns aus Abfällen von seiner fast unbegrenzten Brauchbarkeit sind auch die anzuwendenden Mengen außerordentlich gering. Das Regenerieren des 20 Molybdäns, wenn es einmal unbrauchbar geworden sein sollte, ist ebenfalls leicht und billig durchführbar durch Reoxydation, Auflösen, Fällern, Reduzieren zu chemisch reinem Molybdän. Hinzu kommt schließlich der Vorteil der äußerst einfachen Apparatur und der 25 großen Menge des Methans, das mit dieser in kurzer Zeit gewonnen werden kann.

Werden andere schwer schmelzbare Metalle jener Gruppe des periodischen Systems als 30 Katalysator verwendet, welcher auch Molybdän und Wolfram angehören, so werden diese auf einer entsprechenden Glüh-temperatur während des Umsetzungsprozesses erhalten werden müssen. Auch diese Metalle können aus 35 Abfällen der Wolfram- usw. Fabrikation gewonnen werden.

Die Erfindung unterscheidet sich auch wesentlich von einem bekannten Vorschlag, bei dem zur Methanherstellung Nickel als Kontaktsubstanz bei einer 450° nicht wesentlich überschreitenden Temperatur verwendet wird. 40

Abgesehen davon, daß bei der Erfindung Molybdän in glühendem Zustand verwendet wird, könnte dieses nicht durch Molybdänoxyd ersetzt werden, also durch ein Oxyd, das derselben Gruppe des periodischen Systems angehört, wie Chromoxyd, das in dem bekannten Vorschlag gleichfalls erwähnt ist. Das 45

gemäß der Erfindung verwendete metallische Molybdän ist verhältnismäßig leicht reduzierbar, während das Molybdänoxyd als Kontaktsubstanz bei der Methanherstellung aus Wasserstoff und Kohlenoxyden nicht verwendbar ist. 50

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Methan durch Überleiten von Gasgemischen aus Wasserstoff und Kohlenoxyden über 60 Metall, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch über glühendes, zweckmäßig fein verteiltes Molybdän, Wolfram oder andere schwer schmelzbare Metalle der gleichen Gruppe des periodischen Systems 65 geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Hauptsache aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd bestehende Gasgemisch vor der 70 Überleitung über das glühende Molybdän möglichst weitgehend getrocknet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch wiederholt über glühendes Molybdän 75 geleitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder folgende, dadurch gekennzeichnet, daß das angewandte Molybdän auf eine Temperatur von etwa 800 bis 850° erhalten wird 80 und andere angewandte, schwer schmelzbare Metalle der Gruppe des periodischen Systems, der auch Molybdän und Wolfram angehören, bei Verwendung als Katalysator auf einer entsprechenden Glüh-temperatur 85 erhalten werden.

5. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder folgende, dadurch gekennzeichnet, daß Glühöfen mit Platin-, Nickel- oder Chromnickelfolie 90 verwendet werden, die zweckmäßig auf der ganzen Heizlänge etwa bis zur Hälfte der Höhe der Heizkammer mit Schiffchen o. dgl. beschickt werden, welche das pulverförmige, glühende, als Kataly- 95 sator wirkende Metall enthalten.