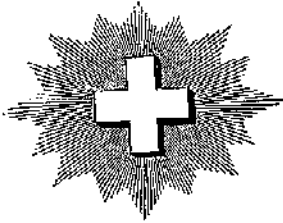


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT



Veröffentlicht am 16. Mai 1932

Gesuch eingereicht: 13. Juli 1929, 12 $\frac{3}{4}$ Uhr.— Patent eingetragen: 29. Februar 1932.
(Priorität: Deutschland, 23. Juli 1928.)

HAUPTPATENT

Prof. Dr. Franz FISCHER und Dr. Helmut PICHLER, Mülheim-Ruhr
(Deutschland).

Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch
thermische Zersetzung von Methan.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch thermische Zersetzung von Methan. Dabei kommt es darauf an, daß Methan oder ein methanhaltiges Gas bei Temperaturen von mindestens 1000°, aber unter 2000°, während einer Zeitdauer von höchstens einer Sekunde erhitzt wird und bei dieser Methanzersetzung auftretender freier Wasserstoff durch Umsetzung mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Methan übergeführt wird, welches abermals der thermischen Zersetzung unterworfen wird. Während, wie sich gezeigt hat, die thermische Zersetzung des Methans bei den angegebenen Temperaturen und während der angegebenen sehr kurzen Zeitdauer zu besonders günstigen Ausbeuten an kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen sowohl ungesättigten, wie aromatischen, führt, gelingt es durch die erneute Bindung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffes an Kohlenstoff, das heißt durch die

vollständige oder teilweise Rückverwandlung dieses Wasserstoffes in Methan, das angewandte Gas weitestgehend auszunutzen.

Natürlich ist es für die Durchführung des Verfahrens nicht unbedingt erforderlich, die Gesamtmenge des in dem ursprünglich angewandten Gas durch die thermische Zersetzung gebildeten Wasserstoffes wieder an Kohlenstoff zu binden, bevor das Gas der erneuten thermischen Behandlung unterworfen wird; vielmehr kann man sich auch mit der Bindung eines Teils jenes Wasserstoffes an den Kohlenstoff begnügen.

Die erneute Bindung des durch die thermische Zersetzung des Methans gebildeten Wasserstoffes an Kohlenstoff kann beispielsweise so erfolgen, daß das aus dem Zersetzungsapparat austretende und von den gebildeten kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen getrennte Gas mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure oder Wassergas oder andern Gasen, welche Oxyde des Kohlenstoffes ent-

halten, vermischt wird und der Wasserstoff dann durch Katalyse zur Hydrierung dieser Oxyde des Kohlenstoffes verwandt wird. Vorzugsweise bedient man sich dabei eines Nickelkatalysators, durch den die Methanbildung bei dieser Katalyse besonders glatt erfolgt. Das so wieder an Methan angereicherte Gas wird dann von neuem der thermischen Methanzersetzung in der angegebenen Weise unterworfen. Diese wechselweise Neubildung und Wiederzersetzung des Methans kann mehrfach bezw. beliebig oft wiederholt werden.

Man kann auch unter den dazu notwendigen Bedingungen bei Verwendung anderer Katalysatoren, wie Kobalt, Eisen und gemischte Katalysatoren, die Restgase der thermischen Zersetzung des Methans nach Zumischung von Oxyden des Kohlenstoffes zur Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe unter gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck verwenden und dann das bei dieser Behandlung nach Abtrennung der mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe erhaltene methanreichere Endgas erneut der thermischen Methanzersetzung unterwerfen, und so fort.

Als ursprüngliches Ausgangsmaterial für das Verfahren gemäß der Erfindung kann reines oder durch andere Gase oder Dämpfe verdünntes Methan, zum Beispiel Kokereigas, angewandt werden; am besten jedoch ist dafür reines Methan. Unschädliche Beimengungen sind Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, während Wasserdampf, Kohlen- säure und schweflige Säure die Ausnutzbarkeit des Methans herabsetzen, da sie bei hohen Temperaturen mit Methan in anderer, hier unerwünschter Weise reagieren. Die Gegenwart von andern Kohlenwasserstoffen als Methan schadet natürlich nicht, da diese sich ja bekanntlich leichter als Methan in der Hitze zu ähnlichen Bruchstücken aufspalten wie dieses.

Die Ausführung des neuen Verfahrens kann bei gewöhnlichem oder auch bei vermindertem Druck stattfinden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch thermische Zersetzung von Methan, dadurch gekennzeichnet, daß Methan oder ein methanhaltiges Gas bei Temperaturen von mindestens 1000° C, aber unter 2000° C, während einer Zeitdauer von höchstens einer Sekunde erhitzt wird und bei der Methanzersetzung auftretender freier Wasserstoff durch Umsetzung mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Methan übergeführt wird, welches abermals der thermischen Zersetzung unterworfen wird.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil des Wasserstoffes des von der thermischen Zersetzung kommenden Gases in Methan übergeführt wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als zur thermischen Zersetzung gelangendes Gas das von einer vorausgegangenen Zersetzung kommende Gas benutzt wird, nachdem dessen Wasserstoff durch hinzugemischte Oxyde des Kohlenstoffes in Methan umgewandelt worden ist.
3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Bindung des Wasserstoffes Gase verwendet werden, welche Oxyde des Kohlenstoffes enthalten.
4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserstoffhaltige Restgas zwecks Bildung von Methan mit Oxyden des Kohlenstoffes versetzt und unter Erhitzung über Katalysatoren geleitet, von gleichzeitig gebildeten mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen getrennt und alsdann erneut der thermischen Zersetzung unterworfen wird.

Prof. Dr. Franz FISCHER.

Dr. Helmut PICHLER.

Vertreter: NAEGLI & Co., Bern.