

PATENTAMT.

## **PATENTSCHRIFT**

- Mr 190201 -

KLASSE 26 a. GRUPPE 3.

616

## HERBERT SAMUEL ELWORTHY IN ST. ALBANS

(Gresch. Herts, Engl.)

UND ERNEST HENRY WILLIAMSON IN LONDON.

Verfahren zur Erzeugung eines an Methan reichen Gases durch Überielten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beiden über metallisches Nickel.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Mai 1905 ab.

Die Erfinder haben in der britischen Patentschrift 12461 vom Jahre 1902 vorgeschlagen, Gas für Leucht- und Heizzwecke durch Überfeiten von Wassergas (d. i. irgendein beim 5 Durchleiten von Wasserdampf durch glühenden Brennstoff erzeugtes Gas) üher fein verteiltes Nickel herzustellen, wobei eine geeignete Temperatur oder verschiedene geeignete Temperaturen eingehalten werden, um zu bewirken, daß sich das in dem Gas enthaltene Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beide mit dem Wasserstoff des Gases unter Bildung von Methan und Wasser gemäß einer oder beider der nachstehenden Gleichungen verbinden:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O,$$
  
 $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O,$ 

je nachdem eines der Oxyde vorhanden ist 20 oder beide vorhanden sind. Ist letzteres der Fall, so kunn das Gas nacheinander bei den verschiedenen, zur Umwandlung der betreffenden Oxyde geeigneten Temperaturen durch verschiedene Nickelkammern geleitet werden.

Es hat sich nun ergeben, daß man auch das bei der trockenen Destillation von Kohle enthaltenden Brennstoffen entstehende Gasgemisch dadurch in ein wertvolleres Gasgemisch von höherer Heizkraft verwandeln kann, daß man es über metallisches Nickel

bei zweckentsprechender Temperatur leitet, wohei also das in diesem Gasgemisch vorhandene Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd (oder beide) und der vorhandene Wasscrstoff durch eine Reaktion bzw. mehrere Reaktionen 35 ähnlich den in der britischen Patentschrift 12461 vom Jahre 1902 erwähnten in Methan und Wasser verwandelt werden, ohne daß die übrigen in dem Ausgangsgemisch vorhandenen Gase und Dämpfe den Verlauf der Reaktionen 40' wesentlich stören. Auf diesem Wege läßt sich für die gewöhnlichen industriellen Zwecke geeignetes Gas von großer Heizkraft, ohne Rücksicht auf die Beschaffenheit oder Güte der dazu verwendeten Kohle oder des kohlen- 45 stoffhaltigen Materials, erzeugen und somit eine erhebliche Kostenersparnis erzielen, da man billigere und weniger ergiebige Rohstoffe benutzen und das sich entwickelnde Gas auf einfachem direkten Wege in ein in 50 bezug auf Heizkraft hochwertiges Gas verwandeln kann.

Bevor das Destillationsgas über das Nickel geleitet wird, ist die Hauptmenge seiner Kohlenwasserstoffe außer Methan zu ent- 55 fernen. Aber auch nachdem diese entfernt ist, verbleiben in dem Gasgemisch, das der trockenen Destillation der Kohle enthaltenden Bremstoffe entstammt, weit mehr Dämpfe von bei gewühnlicher Temperatur festen oder 60

Lagerexemplar

flüssigen Kohlenwasserstoffen, als dies bei Wassergas der Fall ist. Die Versuche der Erfinder haben nun ergeben, daß die Anwesenheit dieser Dämpfe den katalytischen 5 Umsetzungsprozeß, durch den in Gegenwart von Nickel aus Kohlenoxyd oder -dioxyd und Wasserstoff Methan und Wasserdampf erzeugt werden, nicht oder wenigstens nicht wesentlich beeinträchtigt.

Gewöhnlich ist in den benutzten Gasgemischen mehr Wasserstoff vorhanden, als zur Umwandlung des in ihm enthaltenen Kohlenoxyds oder der Kohlenoxyde in Methan nötig ist. Ein weiteres Kennzeichen der Erfindung besteht nun darin, beliebig zusammengesetztes Wassergas, Dowsongas, Generatorgas oder ein gleichwertiges brennbares Gas vor dem Überleiten über das Nickel dem Gasgemisch beizufügen. Auf diese Weise wird der überschüssige Wasserstoff des Kohlengases bzw. Destillationsgases nutzbar gemacht, um das Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd des Zusatzgases umzuwandeln, und man erhält ein größeres Volumen angereicherten Gases.

Bekanntlich kann man hei der gewöhnlichen Herstellung von Kohlengas nur von Gaskohle bestimmter Beschaffenheit ausgeben und muß darauf achten, daß man bei richtiger Temperatur arbeitet, um die vorgeschriebene Leuchtkraft zu sichern. Die Erfindung ermöglicht es, eine größere Ausbeute an Kohlengas zu erhalten, indem man das Herstellungsverfahren bei höherer Temperatur durchführt und unter Umständen Kohle von

35 geringerer Qualität benutzt.

Bekanntlich enthält das während der Destillation von Kohle aus den Retorten austretende Gas zuerst sehr wenig Wasserstoff und große Mengen an Methan und höheren Kohlen-40 wasserstoffen, aber beim Fortschreiten der Destillation werden die Mengenverbältnisse umgekehrt, und während des letzten Teiles des Vorganges nimmt der Wasserstoff sehr stark zu. Gemäß der Erfindung kann das 45 zuerst erzeugte Gas und das in einer späteren Stufe abgegebene gesondert gesammelt werden, und man kann letzteres als Wasserstoffquelle für die Methanbildungs- bzw. Anreicherungsreaktion benutzen. Die erste Menge 50 des abdestillierten Gases kann unmittelbar zu Leucht- oder anderen Zwecken verwendet werden. Die weiter abdestillierte Menge kann gereinigt und von höheren Kohlenwasserstoffen befreit werden, worauf man sie mit 55 oder ohne Zusatz von Wassergas oder einem sonstigen früher erwähnten Gas über das Nickel leitet, um das Kohlenmonoxyd und (oder) Kohlendioxyd und Wasserstoff in Methan und Wasser umzuwandeln.

Die Entfernung der Kohlenwasserstoffe außer Methan aus dem Destillationsgas und dem

Gasgemisch kann in irgendeiner bekannten Weise erfolgen. Zweckmäßig kann man das Gasgemisch durch einen Reiniger hindurchleiten, welcher ein geeignetes Lösungsmittel, 65 etwa Paraffinöl, von mäßig hohem Siedepunkt enthält. Werden die Kohlenwasserstoffe aus dem Lösungsmittel wieder abgeschieden, so können sie nach dem Umwandlungsverfahren dem Gas wieder zugefügt wer- 70 den, oder es können auch andere geeignete Kohlenwasserstoffe zum Anreichern des umgewandelten Gasgemisches benutzt werden.

Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Teer und andere Verunreinigungen sollen aus dem Gasgemisch entfernt werden, ehe es der Einwirkung des Nickels unterworfen wird. Dies kann auf übliche Weise geschehen; wünscht man aber das Kohlendioxyd des Gases in Methan überzuführen, so kann die Kalkreinigung unterbleiben. Wird Wassergas oder ein anderes der oben erwähnten Gase vor der Anreicherungsreaktion dem Destillationsgas zugefügt, so muß auch dieses Gas von Schwefelverbindungen und Verunreinigungen 85 befreit werden.

Als Ausführungsbeispiel des Verfahrens diene Kohlengas gewöhnlicher Art. Dieses wird zuerst von Teer, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und anderen Verunreinigungen be- 90 freit, ob gleichzeitig auch das Kohlendioxyd entfernt werden soll oder nicht, hängt davon ab, ob auch dieses in Methan übergeführt werden soll. Das gereinigte Gas wird dann zur Entfernung der in ihm enthaltenen höheren 95 -Kohlenwasserstoffe außer Methan durch einen weiteren entsprechenden Reiniger geleitet, wo-nach das Gas in bekannter Weise bei entsprechender Temperatur oder bei verschiedenen entsprechenden Temperaturen durch 100 eine oder mehrere Nickelkammern strömt, um die Verbindung des Kohlenoxyds oder Kohlendioxyds mit dem Wasserstoff zwecks Bildung von Methan und Wasser vor sich gehen zu lassen.

Da die Umsetzung stark exothermisch ist und das Monoxyd leicht in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerfällt, wenn seine Umwandlungstemperatur weit überschritten wird, so muß, um gunstige Ergebnisse zu gewinnen, 110 die Temperatur in der Nickelkammer auf erforderlichen Umwandlungstemperatur gehalten werden, und wenn in dem zu behandelnden Gasgemisch beide Oxyde vorhanden sind und man beide in Methan über- 115 führen will, so ist es vorteilhaft, die Umsetzung in bekannter Weise in zwei Stufen und in getrennten Nickelkammern durchzuführen, indem man das Gas zuerst der zur Umwandlung des Monoxyds geeigneten Tem- 120 peratur und dann der höheren, zur Umwandlung der Kohlensäure nötigen Temperatur

aussetzt. Auch wird hierbei zweckmäßig die Temperatur des Gases bei der Umwandlung der Kohlensäure wegen der exothermischen Natur der Reaktion auf der entsprechenden 5 Höhe gehalten. Eine geeignete Umwandlungstemperatur für das Kohlenoxyd ist, wie bekannt, ungefähr 250° C., für die Kohlensäure ungefähr 350° C.

In mauchen Fällen, z. B. wo das zu bete handelnde Gas nicht der Kalkreinigung zur
Wegschaffung der Kohlensäure unterworfen
wird, kann es wünschenswert sein, eine geringe Menge Wasserstoff zuzuführen, um die
Wasserstoffmenge ungefähr auf das zur Umwandlung des Kohlenoxyds oder der Oxyde
nötige Verhältnis zu bringen.

## PATENT-ANSPRÜCHE:

 Verfahren zur Erzeugung eines an Methan reichen Gases durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beiden über metallisches Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß ein bei der trockenen Destillation von Kohle enthaltenden Bronnstoffen entstehendes Gasgemisch in bekannter Weise bei entsprechender Temperatur bzw. entsprechenden Temperaturen über das Nickel geleitet wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens 30 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch vor dem Überleiten über das Nickel mit Wassergas, Dowsongas, Generatorgas oder einem gleichwertigen brennbaren Gas gemischt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in den zeitlich aufeinander folgenden Stufen der Destillation entwickelten Gase gesondert gesammelt werden, und daß das später gewonnene Destillat mit oder ohne Hinzufügung von Wassergas, Dowsongas, Generatorgas o. dgl. über das Nickel zum Anreichern geleitet wird.