

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

— № 366791 —

KLASSE 26 a GRUPPE 3

(B 98293 VI/26 a)

2361

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. \*)

Verfahren zur katalytischen Darstellung von Methan.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. Februar 1921 ab.

Die katalytische Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bereitet auch dann, wenn von reinen Gasen ausgegangen wird, Schwierigkeiten, sobald es sich darum handelt, ein möglichst hochprozentiges, d. h. wasserstoff- und kohlenoxydfreies bis -freies Methan zu gewinnen. Bei Benutzung des theoretischen Gemisches  $1\text{CO} : 3\text{H}_2$  findet im Dauerbetrieb regelmäßig eine mehr oder minder weitgehende Spaltung des Kohlenoxydes unter Kohleabscheidung statt, und erst mit dem Verhältnis von ungefähr  $1\text{CO} : 5\text{H}_2$  geht die Reaktion ohne weiteres glatt, führt aber dann zu einem stark wasserstoffhaltigen Methan.

Es hat sich nun gezeigt, daß man rasch und in bequemer Weise ein hochprozentiges bis reines Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhält, wenn man hochaktive Kontaktmassen, wie solche z. B. in dem Patent 307580 nebst Zusätzen beschrieben sind, auf ein Gasgemisch, das nicht wesentlich mehr als die theoretische Menge Wasserstoff enthält, z. B. auf 1 Vol. CO zwischen etwa 3,2 und 4 Vol.  $\text{H}_2$  einwirken läßt; und den bei der Umsetzung verbleibenden Wasserstoffrest durch selektive, und zwar zweckmäßig katalytische Oxydation entweder mit Sauerstoff oder überschüssiger Kohlensäure beseitigt.

Beispielsweise verwendet man ein Gemisch aus 3,4 bis 3,6 Volumteilen Wasserstoff und 1 Volumen Kohlenoxyd, und leitet dieses Gemisch bei etwa  $240^\circ$  über eine Kontaktmasse,

bestehend aus reduziertem Nickel, das mit einigen Prozent Tonerde aktiviert ist, wobei außerdem auch Träger, wie Tonstücke, Verwendung finden können. Es entsteht ein Gasgemisch, das beispielsweise auf stickstofffreies Gas berechnet 84 Prozent  $\text{CH}_4$ , 15 Prozent  $\text{H}_2$  und 1 Prozent CO enthält. Dieses Gasgemisch kann nun in nachstehender Weise weiterbehandelt werden.

Entweder leitet man es bei  $250$  bis  $300^\circ$  unter Zufügung passender Luft- oder Sauerstoffmengen über Kontaktmassen, die zwar eine Oxydation von Kohlenoxyd und Wasserstoff, nicht aber von Methan zu bewirken vermögen, beispielsweise über Kupferoxyd oder Kupfermanganoxydgemische u. dgl. Oder man mischt dem Gas eine Kohlensäuremenge bei, die über die zur Wasserstoffoxydation nötige Menge wesentlich hinausgeht, z. B. 8 Prozent für obiges Gemisch und leitet das Gasgemisch über den gleichen Nickel-Tonerde-Katalysator wie oben, jedoch bei etwas höherer Temperatur, z. B.  $270^\circ$  oder darüber. Bei der hierdurch bewirkten Oxydation des Wasserstoffes findet nicht nur in an sich bekannter Weise eine erneute Methanbildung gemäß  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  statt, sondern es geht auch der Rest des Kohlenoxydes so gut wie vollständig in Methan über, so daß man schließlich nach Absorption der Kohlensäure ein praktisch reines Methan erhält, das z. B. für Chlorierungszwecke unmittelbar verwendet werden kann.

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Alwin Mittasch, Dr. Otto Balz und Dr. Kurt Traeger in Ludwigshafen a. Rh.

2

## PATENT-ANSPRUCH:

5 Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gasgemisch, das nicht wesentlich mehr als die

theoretische Menge Wasserstoff enthält, mit hochaktiven Kontaktmassen behandelt und den bei der Umsetzung verbleibenden Wasserstoffrest durch selektive, zweckmäßig katalytische Oxydation beseitigt. 10