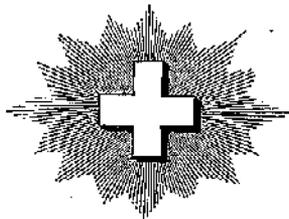


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

## PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Juni 1931

Gesuch eingereicht: 13. Juli 1929, 12 $\frac{3}{4}$  Uhr. — Patent eingetragen: 31. März 1931.  
(Prioritäten: Deutschland, 23. Juli und 22. September 1928.)

## HAUPTPATENT

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

**Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe  
durch Erhitzung von Methan.**

Die Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch Erhitzung von Methan ist an sich bekannt. Man ist dabei im allgemeinen so vorgegangen, daß das Methan durch von außen beheizte Röhren geleitet wurde, und zwar gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und Anwendung von Katalysatoren, sowie unter Anwendung erhöhter Strömungsgeschwindigkeit.

Nach allen bisher angegebenen Methoden aber war eine wirtschaftliche Herstellung kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere auch zyklischer, durch Erhitzung von Methan nicht möglich. Man nahm auch vielfach an, daß das Methan bei Temperaturen oberhalb der Rotglut im wesentlichen in seine Bestandteile, Kohlenstoff und Wasserstoff, zerfiel.

Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Zerfall des Methans in seine Elemente sogar noch bei Temperaturen um 1000 °C und dar-

über vermieden werden kann, und daß man insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe bei dieser Methanzersetzung erhält, wenn man nur die Erhitzungsdauer sehr stark verkürzt. Dabei müssen Katalysatoren, welche die Kohlenstoffabscheidung begünstigen, weil sie Karbide bilden können, wie Eisen, Nickel, Kobalt und dergleichen, vermieden werden. Überhaupt hat sich die Anwendung von Katalysatoren im allgemeinen als nicht erforderlich erwiesen. Wesentlich ist für das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung vielmehr, daß man zwar das Methan oder methanhaltige Gasgemisch so hoch erhitzt, daß das Methanmolekül zu zerfallen beginnt, dabei aber dem Zerfall nicht soviel Zeit zur Verfügung stellt, daß sämtliche vier Wasserstoffatome vom Kohlenstoff abgespalten werden können. Es wurde in diesem Sinne gefunden, daß man nicht länger als eine Sekunde auf Temperaturen über 1000 °C, aber

unter 2000 ° erhitzen darf, wenn man erhebliche, praktisch in Frage kommende Mengen ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe erhalten will. Je kürzer die Erhitzungsdauer, umso besser sind im allgemeinen die Ausbeuten des Verfahrens. Bleibt die Erhitzungsdauer unter einer Sekunde, so wird bei Temperaturen von 1000 ° C und darüber so gut wie kein freier Kohlenstoff abgeschieden. Bei Temperaturen, die wesentlich unter 1000 ° C liegen, sind hingegen die Ausbeuten, insbesondere an aromatischen Kohlenwasserstoffen, ebenfalls gering.

Beispielsweise kann man bei Ausführung des Verfahrens gemäß der Erfindung folgendermaßen vorgehen:

Man leitet Methan durch enge Röhren von 3 bis 5 mm lichter Weite bei einer Temperatur von 1000 bis 1100 ° C mit solcher Geschwindigkeit, daß die Erhitzungsdauer auf diese hohe Temperatur nur  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  einer Sekunde beträgt. Es entquellen dann den Austrittsöffnungen der Röhren dicke weiße oder schwach gelbbraune Nebel, aus denen sich leicht Benzol und höher siedende aromatische Kohlenwasserstoffe abscheiden lassen. Bei einmaligem Durchgang des Gases werden so 10 bis 20% vom Gewicht des Methans in diese aromatischen Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Dabei wird so gut wie kein freier Kohlenstoff ausgeschieden. Andererseits wird im allgemeinen nicht alles durchgeleitete Methan zersetzt, dagegen neben geringen Mengen ungesättigter, gasförmiger Kohlenwasserstoffe auch freier Wasserstoff gebildet. Das so als Nebenprodukt entstandene Methan-Wasserstoffgemisch kann noch mehrfach dem gleichen Umwandlungsprozeß unterworfen werden.

Beim Arbeiten in größerem Maßstabe, wobei durch ein auf 1100 ° C erhitztes Rohr mit etwa 16 mm lichter Weite Methan mit einer Geschwindigkeit von 60 bis 70 Liter pro Stunde geleitet wurde, erhielt man neben einem Leichtöl, das in der Hauptsache aus Benzol bestand und geringere Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so-

wie Toluol, Xylol und Naphtalin enthielt, einen braun-schwarzen, ziemlich dünnflüssigen Teer, der fast keinen freien Kohlenstoff enthielt und aus dem sich bei der Destillation Naphtaline, ein gelbbraunes, grün-fluoreszierendes Öl, sowie feste zyklische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Anthracen und Phenanthren isolieren ließen.

Wurde die Temperatur bei dem Verfahren wesentlich über 1200 ° C gesteigert, so trat starke Kohlenstoffabscheidung auch bei Anwendung sehr hoher Strömungsgeschwindigkeiten (bis 70 Liter pro Stunde) ein, wenn reines Methan angewandt wurde. Ist das Methan aber durch inerte Gase stärker verdünnt, so kann die Temperatur entsprechend höher gesteigert werden.

Der Umstand, daß, wie sich aus vorstehendem ergibt, das Methan oder die methanhaltigen Gase auf Temperaturen oberhalb der Rotglut erhitzt werden müssen, und daß niemals ein quantitativer Umsatz, beispielsweise zu Äthylen oder Benzol, auch nur annähernd erreicht wird, gibt die Veranlassung, die Erhitzung des Methans in einer Apparatur vorzunehmen, welche die weitgehendste Ausnutzung und Wiedergewinnung der aufgewendeten Wärme ermöglicht. Dies läßt sich erreichen durch Arbeiten nach dem Regenerativsystem.

Eine für das vorliegende Verfahren geeignete Regenerativvorrichtung ist in der Zeichnung beispielsweise veranschaulicht, und zwar zeigt Fig. 1 einen Längsschnitt durch die Vorrichtung, Fig. 2 einen Querschnitt nach der Linie 1—1 der Fig. 1, und Fig. 3 eine der zur Fällung des Turmes verwendeten Platten für sich.

In diesen Zeichnungen bezeichnet *a* einen Ofen, der aus feuerfestem Material *b* hergestellt und durch einen äußern Blechmantel *c* gasdicht gemacht ist. Dieser Ofen ist mit einem Material *d* ausgemauert, das zwar die Aufspaltung des Methans begünstigt, hingegen die Abscheidung des freien Kohlenstoffes daraus tunlichst verhindert. Deswegen dürfen Eisen, Nickel, Kobalt oder diese Me-

alle in größeren Mengen enthaltende Materialien für den vorliegenden Zweck nicht verwendet werden. Ein gut brauchbares Material für die Ausmauerung bildet möglichst eisenarme Kieselsäure in Form von Silicsteinen oder Silicagel.

In dem Ofen sind als Füllkörper Platten  $e$  übereinander angeordnet, die mit Löchern  $f$  beliebiger Zahl für den Durchtritt der Gase versehen sind. Diese Platten  $e$  bestehen zweckmäßig aus dem gleichen oder gleichartig wirkenden Material wie die Ausmauerung  $d$  des Ofens.

Am obern Ende des Ofens befindet sich ein seitliches Einführungsrohr  $g$ , während eine obere Öffnung  $h$  des Ofens, aus der die Abhitze entweichen kann, durch einen Deckel  $i$  verschlossen wird, der mittelst Hebelgestänges  $k$  oder auf andere Weise geöffnet und geschlossen werden kann.

Etwa in der Mitte des Ofens sind unter einer Einschnürung  $l$  Zuführungskanäle  $m$  für das Heizgas zweckmäßig tangential angeordnet. Am untern Ende des Ofens ist ein Kanal  $n$  vorgesehen, der einerseits mit einem Luftzuführungsrohr  $o$  in Verbindung steht und andererseits mit einem Rohr  $p$  zur Abführung des behandelten Reaktionsgemisches.

Bei Benützung der Vorrichtung wird der Ofen zunächst durch Verbrennung von Gas oder auch durch beliebige Verbrennungsgase heißgeblasen. Dabei wird das im Ofen zu verbrennende Gas beispielsweise Generatorgas, durch die tangentialen Röhren  $m$  in der Mitte des Ofens eingeblasen, während gleichzeitig durch die Leitung  $o$  und den Kanal  $n$  am untern Ende die Verbrennungsluft zugeführt wird. Die Hitze der aus der Öffnung  $h$  entweichenden Gase wird aufgespeichert.

Nachdem so das Heißblasen von unten nach oben erfolgt ist, wird es im geeigneten Zeitpunkt unterbrochen, und es wird nun durch den am obern Ofenende gelegenen Kanal  $g$  das Methan oder methanhaltige Gas eingeführt, das so den Ofen von oben nach unten durchzieht. Dieses Gas erwärmt sich dann an der Ausmauerung  $d$  und den Füllkörpern  $e$  des Ofens, bis es schließlich in die-

jenige heißeste Temperaturzone  $l$  kommt, wo seine Zersetzung in der gewünschten Weise stattfindet. Die Durchleitung und Zersetzung des Methans oder methanhaltigen Gases in dem Ofen wird solange fortgeführt, bis er zu kühl geworden ist. Die Wärme des am untern Ende des Ofens durch den Kanal  $n$  und die Leitung  $p$  austretenden Reaktionsgemisches, welches dann in geeignete Auf- und Absorptionsvorrichtungen geleitet wird, die hier nicht dargestellt sind, wird zweckmäßig gespeichert, um sie vollkommen auszunutzen zu können.

Nach dem der Ofen für die weitere Zersetzung des Methans zu kühl geworden ist, wird der Schacht von neuem in der anfangs beschriebenen Weise heißgeblasen, wobei die beim Zersetzungs Vorgang gespeicherte Wärme nunmehr zur Vorwärmung der Verbrennungsluft bezw. des zur Verbrennung bestimmten Gases oder von beiden benutzt wird. In dieser Weise wiederholt sich der Arbeitsgang dauernd.

Wesentlich ist eine aufs äußerste getriebene Wärmeausnutzung. Für die wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens sind aber außerdem Maßnahmen notwendig, um zu verhindern, daß das Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, daß also alle vier Wasserstoffatome daraus abgespalten werden, sich vielmehr aus den durch Abspaltung eines Teils der Wasserstoffatome entstehenden Radikalen unter Aneinanderlagerung derselben oder Polymerisation kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe aufbauen. Zu diesem Zwecke muß einerseits in der oben angegebenen Weise dafür gesorgt werden, daß die Erhitzungsdauer des Methans in der heißesten Zone eine sehr kurze ist und nicht mehr als eine Sekunde, zweckmäßig aber nur einen Bruchteil einer Sekunde, beträgt, während die Erhitzungsdauer in dem unter Rotglut liegenden Temperaturgebiet ohne Bedeutung ist. Die optimale Erhitzungsdauer in der heißesten Zone ändert sich je nach dem katalytischen Verhalten des zur Ausmauerung bezw. für die Füllkörper benutzten Materials.

Da der heißgeblasene Ofen während des Durchganges des Methans oder methanhaltigen Gases sich allmählich abkühlt, so ist es zweckmäßig, in dem Maße, wie die Temperatur des Ofens fällt, die Erhitzungsdauer zu verlängern, das heißt also die Durchleitungsgeschwindigkeit des Methans oder dergleichen in dem Maße zu verringern, wie sich der Ofen abkühlt.

Die bei der Methanzerersetzung nach dem beschriebenen Verfahren entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Produkte lassen sich in ihrem gegenseitigen Mengenverhältnis durch die Arbeitsbedingungen innerhalb gewisser Grenzen variieren. Zur Abcheidung der einzelnen Produkte kann man sich jeder beliebigen, dazu geeigneten Methode bedienen.

Der nicht umgesetzte Methanrest kann zwecks weiterer Ausnutzung noch mehrmals durch die Apparatur geführt werden, oder, da er wasserstoffhaltig ist, als Ersatz für Leuchtgas oder für Wasserstoff verwendet werden. Auch kann er selbstverständlich zur Beheizung der Apparaturen benutzt werden.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, den gleichzeitig mit der Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe entstandenen freien Wasserstoff wieder an Kohlenstoff zu binden, das heißt ganz oder zum Teil wieder in Methan überzuführen, indem man beispielsweise dem austretenden und von den gebildeten höheren Kohlenwasserstoffen getrennten Gase Kohlenoxyd oder Kohlensäure oder Wassergas zumischt und den Wasserstoff durch Katalyse zur Hydrierung der Oxyde des Kohlenstoffes verwendet. Hierbei kann man mit einem Nickelkatalysator Methan herstellen und dieses dann wieder der thermischen Methanzerersetzung in der oben beschriebenen Weise unterworfen, und so fort.

Ferner kann man unter den dazu notwendigen Bedingungen mit andern Katalysatoren die Katalyse der Erdsynthese anschließen, deren methanreicheres Endgas wieder der thermischen Methanzerersetzung gemäß vor-

liegender Erfindung unterworfen wird, und so fort.

Da bei der hier beschriebenen thermischen Methanzerersetzung ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe auftreten, so kann das wasserstoffhaltige Reaktionsgas auch dazu benutzt werden, um beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe zu hydrieren, wobei das erwähnte Reaktionsgas wasserstoffarmer und dadurch relativ reicher an Methan wird, so daß es sich besser für eine abermalige thermische Zersetzung eignet.

Als Rohmaterial für das Verfahren gemäß vorliegender 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, Kohlensäure 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.

Das Füllmaterial für den Ofen des beschriebenen Regenerativofens braucht nicht notwendig aus den gezeigten durchlochtem Platten zu bestehen, sondern es kann dafür auch anders geformtes Füllmaterial beliebiger geeigneter Art Anwendung finden. Auch können die durchlochtem Platten in dem Ofen unmittelbar übereinander ohne Abstand angeordnet sein. Ferner kann man natürlich zwei oder mehrere solche Regenerativöfen gleichzeitig benutzen, von denen dann jeweils der eine Teil heißgeblasen wird, während der andere für die Zersetzung des Methans Anwendung findet und umgekehrt, so daß die Zersetzung des Methans oder methanhaltigen Gases kontinuierlich durchgeführt werden kann.

#### PATENTANSPRUCH I:

Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch thermische Zersetzung von Methan, dadurch gekennzeichnet, daß Methan oder ein methanhaltiges Gas auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C, aber unter 2000 ° während einer Zeitdauer von höchstens einer Sekunde erhitzt wird.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung des Methans oder des methanhaltigen Gases in einem Ofen erfolgt, der zuvor mittelst Verbrennungsgasen heißgeblasen worden ist.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung des Methans oder des methanhaltigen Gases in einem Ofen erfolgt, der zuvor mittelst hochehitzten Gasen heißgeblasen worden ist.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die von einer vorangegangenen gleichartigen Zersetzung kommenden Gase nach Anreicherung ihres Methangehalts von neuem der thermischen Zersetzung unterworfen werden.
4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

daß die Anreicherung durch Zufügung neuer Methanmengen erfolgt.

5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherung durch Abtrennung des bei der vorangegangenen Zersetzung gebildeten Wasserstoffes erfolgt.
6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme des aus dem Ofen austretenden Reaktionsgases zur Vorwärmung von für das Heißblasen des Ofens zu verwendenden Gasen ausgenutzt wird.
7. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Strömungsgeschwindigkeit des Methans oder der methanhaltigen Gase durch den Ofen beim Abkühlen desselben herabsetzt.

#### PATENTANSPRUCH II:

Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Patentanspruch I, bestehend aus einem Ofen, der mit solchem Material ausgemauert und mit solchen Füllkörpern gefüllt ist, daß dadurch die Aufspaltung des Methans begünstigt, die Abscheidung von freiem Kohlenstoff aber hintangehalten wird.

Geh. Reg. Rat. Prof. Dr. Franz FISCHER.  
Helmut PICHLER.

Vertreter: NAEGLI & Co., Bern.

