

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

667

№ 578311

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1<sup>o</sup><sub>3</sub>F 66881 IV a) 12<sup>o</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 24. Mai 1933

Dr. Franz Fischer in Mülheim, Ruhr

Verfahren zur Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen  
durch Erhitzung von Methan

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. September 1928 ab

Die Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch Erhitzung von Methan ist an sich bekannt. Die bisherige Arbeitsweise bestand darin, daß das Methan durch von außen beheizte Röhren geleitet wurde. Gewöhnlicher Druck, hoher Druck, Unterdruck, langsame Strömungsgeschwindigkeit, hohe Strömungsgeschwindigkeit, Gegenwart und Abwesenheit von Katalysatoren sind als nützlich und wesentlich schon angegeben worden. Aber nach all den angegebenen Methoden ist eine wirtschaftliche Herstellung kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung von Methan nicht möglich. Der Umstand, daß das Methan oder methanhaltige Gas auf Temperaturen oberhalb von Rotglut erhitzt werden muß und daß niemals ein quantitativer Umsatz, beispielsweise zu Äthylen oder Benzol, auch nur annähernd erreicht wird, zwingt dazu, die Erhitzung des Methans in einer Apparatur vorzunehmen, die die weitgehendste Ausnutzung und Wiedergewinnung der aufgewendeten Wärme ermöglicht. Etwas Derartiges ist bei den hohen Temperaturen nur zu erreichen durch Arbeiten nach dem Regenerativsystem. So wird beispielsweise in einem aus feuerfestem Material hergestellten, durch einen äußeren Blechmantel gasdicht gemachten Ofen ein schachtartiger Raum durch die Verbrennung von Gas oder durch beliebige Verbrennungsgase heißgeblasen. Die Hitze der ab-

ziehenden Gase wird gespeichert. Falls das Heißblasen von unten nach oben erfolgt ist, wird es im geeigneten Zeitpunkt unterbrochen, und nun wird von oben nach unten das Methan oder methanhaltige Gas geleitet, was sich an der Ausmauerung oder an den Füllkörpern des Schachtes anwärmt, bis es schließlich in die Temperaturzone kommt, wo seine Zersetzung beginnt. Zweckmäßigerweise wird man die Wärme des Gases speichern, welches durch die obenerwähnte Zersetzung des Methans entstanden ist. Das Zersetzen wird so lange fortgeführt, bis der Schacht zu kühl geworden ist. Dann wird wieder heißgeblasen, wobei die beim Zersetzungsvorgang gespeicherte Wärme nunmehr zur Vorwärmung der Luft oder des zur Verbrennung bestimmten Gases oder von beiden benutzt wird. Nun kommt wieder ein Zersetzungsvorgang und dann wieder ein Heißblasevorgang und so fort. Wesentlich ist eine aufs äußerste betriebene Wärmeausnutzung, doch genügt diese allein für eine wirtschaftliche Durchführung des Prozesses noch nicht. Es sind außerdem gewisse Maßnahmen notwendig, damit das Methan möglichst wenig nach der Gleichung  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$  zerfällt, also nicht alle vier Wasserstoffatome abgespalten werden, so daß sich aus den entstehenden Radikalen durch Aneinanderlagerung oder Polymerisation kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe aufbauen können. Der-

artige Maßnahmen sind die beiden folgenden:

Erstens muß dafür gesorgt werden, daß die Erhitzungsdauer des Methans in der heißesten Zone eine optimale ist, während die Erhitzungsdauer in dem Temperaturgebiet unter Rotglut keine Rolle spielt. Die optimale Erhitzungsdauer in der heißesten Zone kann beispielsweise eine Sekunde oder ein Bruchteil einer Sekunde sein. Da die Zersetzung des Methans in höheren Temperaturgebieten in bedeutend kürzerer Zeit unter sonst gleichen Bedingungen abläuft, so ist es erforderlich, bei höheren Temperaturen eine kürzere Erhitzungsdauer anzuwenden als bei tieferen Temperaturen, wobei vorausgesetzt ist, daß die Erhitzung in jedem Falle bei Temperaturen über  $1000^{\circ}$  stattfindet. Infolgedessen ergibt sich beispielsweise die Zweckmäßigkeit, bei dem Betriebe der Apparatur, bei dem eine Abkühlung durch die wärmeverbrauchende Reaktion stattfindet, so vorzugehen, daß beim Beginn der Umsetzung eine möglichst hohe Temperatur angewandt wird. Bei weiterer Durchführung der Erhitzung wird alsdann zweckmäßig die Erhitzungsdauer verlängert, um die jeweilige Erhitzungsphase soweit wie möglich zur Umsetzung des Methans in kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe auszunutzen. Bei Verwendung verdünnten Methans ist eine andere Erhitzungsdauer wie bei der Verwendung konzentrierteren Methans notwendig. Die Erhitzungsdauer des Methans in verdünnterem Gemisch ist länger zu wählen, falls bei Verwendung derselben Temperaturen gleiche Ausbeuten erhalten werden sollen. Weiter zeigen die Ausbeutekurven für die kurzzeitige Erhitzung des Methans auf bestimmte Temperaturen über  $1000^{\circ}$  ein Maximum für eine ganz bestimmte Erhitzungsdauer, so daß bei geringerer oder längerer Erhitzungsdauer die jeweilige Höchstauberte nicht erreicht wird. Wird Unterdruck angewandt, so ändert sich der Kurvenverlauf im allgemeinen derart, daß für die Erzielung der Höchstauberte eine längere Erhitzungsdauer erforderlich ist. Die Erhitzungsdauer variiert weiter je nach dem katalytischen Verhalten des zur Ausmauerung oder für die Füllkörper benutzten Materials.

Zweitens muß für die Ausmauerung oder für die Füllkörper ein Material verwendet werden, das zwar die Aufspaltung des Methans begünstigt, nicht aber die Abscheidung des freien Kohlenstoffs. Eisen, Nickel, Kobalt oder solche in größeren Mengen enthaltende Materialien sind für den vorliegenden Zweck gänzlich ungeeignet. Ein sehr gutes Material ist beispielsweise möglichst eisenarme Kieselsäure in Form von Silicasteinen oder Silicagel.

Die bei der Methanzerersetzung nach vorliegendem Verfahren entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Produkte lassen sich in ihrem gegenseitigen Mengenverhältnis durch die Arbeitsbedingungen innerhalb gewisser Grenzen variieren. Zur Abscheidung 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 Benutzung finden.

Das Rohmaterial für das vorliegende Verfahren kann reines oder durch andere Gase oder Dämpfe verdünntes Methan sein, am besten ist reines Methan. Unschädliche Beimengungen sind Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, während Wasserdampf, Kohlen-säure, schweflige Säure die Ausnutzbarkeit des Methans herabsetzen, da sie bei hohen Temperaturen mit Methan in anderer, hier unerwünschter Weise reagieren. Die Gegenwart von anderen Kohlenwasserstoffen als Methan schadet natürlich nicht, da ja bekannt ist, daß diese leichter als Methan sich in der Hitze zu ähnlichen Bruchstücken aufspalten.

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 Füllung des Turmes verwendeten Platten für sich.

In diesen Zeichnungen bezeichnet *a* einen Ofen, der aus feuerfestem Material *b* hergestellt und durch einen äußeren 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 Kohlenstoffs daraus tunlichst verhindert. Deswegen dürfen Eisen, Nickel, Kobalt oder diese Metalle 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 Silicasteinen oder Silicagel.

In dem Schacht des Ofens 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 oberen Ende des Schachtes befindet sich ein seitliches Einführungsrohr *g*, wäh-

rend eine obere Öffnung *h* des Ofenschachtes, aus der die Abhitze entweichen kann, durch einen Deckel *i* verschlossen wird, der mittels Hebelgestänges *k* oder auf andere Weise geöffnet und geschlossen werden kann.

Etwas in der Mitte des Ofenschachtes sind unter einer Einschnürung *l* Zuführungskanäle *m* für das Heizgas zweckmäßig tangential angeordnet. Am unteren Ende des Schachtes 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 Benutzung 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 unteren 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 oberen Ofenende gelegenen Kanal *g* das Methan oder methanhaltige Gas eingeführt, das so den Ofenschacht von oben nach unten durchzieht. Dieses Gas erwärmt sich dann an der Ausmauerung *d* und den Füllkörpern *e* des Schachtes, bis es schließlich in diejenige heißeste Temperaturzone *1* kommt, wo seine Zersetzung in der gewünschten Weise stattfindet. Die Durchleitung und Zersetzung des Methans oder methanhaltigen Gases in dem Schacht wird so lange fortgeführt, bis er zu kühl geworden ist. Die Wärme des am unteren Ende des Schachtes durch den Kanal *n* und die Leitung *p* austretenden Reaktionsgemisches, welches dann in geeignete Auffang- und Absorptionsvorrichtungen geleitet wird, die hier nicht dargestellt sind, wird zweckmäßig gespeichert, um sie vollkommen ausnutzen zu können.

Nachdem der Schacht 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 bzw. des zur Verbrennung bestimmten Gases oder von beiden benutzt wird. In dieser Weise wiederholt sich der Arbeitsgang dauernd.

Nachstehend sind eine Reihe von Ausführungsbeispielen angeschlossen, die die Wirkung einer kurzen Erhitzungszeit bei der Ausführung des Verfahrens näher erläutern.

### Beispiel I

Durch ein Rohr aus der im Handel unter dem Namen Sillimanit bekannten Masse von 65 10 mm l. W., das auf einer Länge von 80 cm auf 1220° geheizt wird, werden stündlich 1590 l eines methanreichen Gases geschickt von der Zusammensetzung: CO<sub>2</sub> 0%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1%, O<sub>2</sub> 0,3%, CO 3,8%, H<sub>2</sub> 0,9%, CH<sub>4</sub> 70 88%, N<sub>2</sub> 6%.

Die Erhitzungsdauer ist 0,026 Sekunden. Unter diesen Bedingungen werden für je 1 m<sup>3</sup> eingesetzten reinen Methans 33,7 g Benzol gewonnen. Das Reaktionsgas hat folgende Zusammensetzung: CO<sub>2</sub> 0,1%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 2%, O<sub>2</sub> 0,4%, CO 3,4%, H<sub>2</sub> 30,6%, CH<sub>4</sub> 58,5%, N<sub>2</sub> 5%.

### Beispiel II

Bei gleichen Ofenmaßen und bei gleichem Anfangsgas wie in Beispiel I beträgt die Temperatur des geheizten Rohres 1100°. Unter diesen Bedingungen wird ein stündlicher Gasdurchsatz von 693 l gewählt, so daß die 85 Aufenthaltsdauer 0,065 Sekunden beträgt. Die Benzolausbeute hält sich auf einer Höhe von 30 g pro m<sup>3</sup> Methan. Das aus dem Ofen austretende Gas besteht aus: CO<sub>2</sub> 0,1%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1,8%, O<sub>2</sub> 0,4%, CO 3,2%, H<sub>2</sub> 26%, CH<sub>4</sub> 90 63,4%, N<sub>2</sub> 5,1%.

### Beispiel III

Bei gleicher Temperatur und gleicher Ofengröße wie in Beispiel II wird die Strömungsgeschwindigkeit des eintretenden Gases auf 1550 l/Std. gesteigert. Die Erhitzungsdauer beträgt 0,029 Sekunden. Dabei fällt die Benzolausbeute auf 8,6 g für 1 m<sup>3</sup> Methan. 100 Das Endgas hat folgende Zusammensetzung: CO<sub>2</sub> 0,7%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1,8%, O<sub>2</sub> 0,3%, CO 2,3%, H<sub>2</sub> 10,2%, CH<sub>4</sub> 84,2%, N<sub>2</sub> 2,7%.

### Beispiel IV

Ein methanhaltiges Gas von der Zusammensetzung: CO<sub>2</sub> 0%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0,4%, O<sub>2</sub> 1,8%, CO 12%, H<sub>2</sub> 4,2%, CH<sub>4</sub> 61,4%, N<sub>2</sub> 20% 110 wird durch ein Rohr von 10 mm l. W. und 80 cm Heizlänge geschickt, das zu Beginn des Versuches 1240° heiß ist. Anfänglich beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 1165 l/Std. entsprechend einer Heizdauer von 0,035 Sekunden. Im Laufe des Versuches kühlt sich der 115 Ofen ab bis auf 1100°. Im gleichen Maße wird die Strömungsgeschwindigkeit gesenkt bis auf 450 l/Std., entsprechend einer Heizdauer von 0,105 Sekunden. Während des ganzen Versuches hält sich die Benzolausbeute 120 auf einer Höhe von 30 bis 28 g pro m<sup>3</sup> Reimethan. Das Endgas hat eine durchschnitt-

liche Zusammensetzung von  $\text{CO}_2$  0,6 bis 0,5 %,  $\text{CnHm}$  1,2 bis 1,4 %,  $\text{O}_2$  0,7 bis 0,6 %,  $\text{CO}$  10,4 bis 10,8 %,  $\text{H}_2$  30 bis 28 %,  $\text{CH}_4$  40,4 bis 41,2 %,  $\text{N}_2$  17,3 bis 18 %.

#### Beispiel V

Durch ein Rohr aus der im Handel unter dem Namen Pythagoras bekannten Masse von 4 mm l. W., welches auf einer 85 cm langen Strecke auf  $1320^\circ\text{C}$  gheizt ist, werden stündlich 12 l eines Gases geschickt, das aus 92 %  $\text{CH}_4$ , 0,5 %  $\text{CnHm}$ , 1 %  $\text{CO}$ , 1 %  $\text{H}_2$  und 5,5 %  $\text{N}_2$  besteht. Im Rohr wird mittels einer Vakuumpumpe ein absoluter Druck von 50 mm Hg gehalten. Die Erhitzungsdauer beträgt unter diesen Bedingungen 0,035 Sekunden. Das Gas erfährt beim Passieren des Rohres eine Volumvermehrung um 20 %. Das Endgas enthält 0,8 %  $\text{CO}$ , 8 % Acetylen, ferner 0,9 %  $\text{CnHm}$ , 28,1 %  $\text{H}_2$ , 57,6 %  $\text{CH}_4$  und 4,6 %  $\text{N}_2$ .

#### Beispiel VI

Während Rohrgröße und Durchsatz des Eintrittsgases gleich groß wie im Beispiel V sind, beträgt die Temperatur des Rohres nur  $1240^\circ\text{C}$ . Der Druck im Rohr wird auf 140 mm Hg eingestellt, so daß sich eine Erhitzungsdauer von 0,102 Sekunden ergibt. Bei einer Volumvermehrung um 21,5 % sind im Endgas 8,1 % Acetylen enthalten, ferner 0,6 %  $\text{CnHm}$ , 0,8 %  $\text{CO}$ , 30,3 %  $\text{H}_2$ , 55,7 %  $\text{CH}_4$ , 4,5 %  $\text{N}_2$ .

Es ist ein Verfahren bekanntgeworden, nach dem Ruß und Wasserstoff aus Methan bzw. methanhaltigen Gasen durch Heißblasen eines mit Füllmaterial beschickten Ofens und darauffolgendes Hindurchleiten des Methans hergestellt wird. Für die vollständige bzw.

weitgehende Überführung von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff ist eine wesentlich längere Erhitzungsdauer erforderlich, die bis zu 60 Sekunden und darüber betragen kann. Im vorliegenden Falle muß dagegen eine möglichst schnelle Hindurchleitung des Methans bzw. der methanhaltigen Gase durch den gegebenenfalls mit Füllmaterial beschickten Ofen erfolgen, weil die gebildeten kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe in dem Temperaturgebiet der Methanzerersetzung leicht weiteren Zersetzungen unterliegen. Während also bei dem bekannten Verfahren eine möglichst lange Aufenthaltsdauer als zweckmäßig anzusehen ist, muß im vorliegenden Falle die Aufenthaltsdauer nach Möglichkeit abgekürzt werden. Sie beträgt in jedem Falle nur einen ganz geringen Bruchteil der beim bekannten Verfahren benötigten Aufenthaltsdauer.

#### PATENTANSPRUCH:

Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch Erhitzung von Methan, dadurch gekennzeichnet, daß dazu eine Apparatur benutzt wird, die nach dem Regenerativsystem arbeitet, abwechselnd durch Verbrennungsgase heißgeblasen und durch das Methan oder methanhaltige Gas gekühlt wird, wobei die Aufenthaltszeit des Methans in der heißen Zone so kurz, vornehmlich unterhalb 1 Sekunde, gehalten und die Ausmauerung und die Füllkörper aus solchem Material, beispielsweise aus Silicasteinen oder Silicagel, hergestellt werden, daß zwar das Methan durch die Erhitzung zersetzt, die Bildung von freiem Kohlenstoff aber möglichst unterdrückt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

