

## Die Herstellung von Benzol aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Bis vor kurzem wurde das Benzol lediglich als Nebenprodukt bei der Hochtemperaturverkokung bituminöser Steinkohle gewonnen. Die Petroleum-Industrie jedoch stellt es nun dar, aus Naturgas und den Gasen, die bei der Crackung anfallen, sowohl als auch durch das Cracken verschiedener Petroleumfraktionen Benzole dar, welche schwierig von denen, die aus Kohle erzeugt wurden, unterschieden werden können. Die Verkokungsindustrie hat deshalb nicht mehr das Monopol der Benzolerzeugung. In einem Kapitel wollen wir versuchen, die hauptsächlichsten Forschungen betreffs Herstellung von Benzol aus gasförmigen K.W. zu überblicken und die neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiet, das für die gesamte Verkokungsindustrie von besonderem Interesse ist, im einzelnen behandeln. In Kap. II wurde dargelegt, daß das Koksgas, das während der Hochtemperaturverkokung erzeugt wird, hauptsächlich aus  $H_2$  und  $CH_4$  besteht. Der  $H_2$  ist darin enthalten bis zu einer Grenze von 50 - 55 %, das  $CH_4$  von 20 - 30 %. Neben dem  $CH_4$  enthält das Gas verschiedene andere K.W. in Mengen, die von der Art, wie die Kohle verkokt wurde, abhängt, <sup>im</sup> wesentlichen aber in folgender Menge vorhanden sind. Aromaten 0,8 Vol.%, Acetylen 0,1 Vol.%, SKW. 2,5%, Propylen u.s.w. 0,5%.

Sowohl gesättigte als auch ungesättigte K.W. sind in merklich höherem Verhältnis in den Gasen der Tieftemperaturverkokung enthalten, obgleich die Menge an Gas, die gesättigt anfällt, pro <sup>1</sup> Kohle viel kleiner ist. Beträchtliche Mengen Gas, die gesättigt K.W. enthalten, entstehen bei der Hydrierung der Kohlen, des Teers u.s.w. Das theoretische Maximum der Ausbeute an Benzol dreier gasförmiger K.W. auf Kohlebasis bezogen, sind folgende:

Methan	3,9 Gal.	17,8 ltr.
Äthan Äthylen	7,8 "	35,6 "
Propan Propylen	11,1 Gal.	53,4 "
	15,6 "	71,2 "

Nehmen wir also die gesamte Menge Kohle, die 1936 verkokt wurde in Kokereien und Gaswerken zu 38 Mill. t an und die durchschnittliche Menge direkt erzeugten Koksgases pro t verkockte Kohle, so würde die maximal erzeugte Menge <sup>aus</sup> an Gasen hergestellten Benzols sein.

Von $CH_4$	- 25,0 Vol.% = 370 Mill. Gal.
Von $C_2H_6$ und $C_2H_4$	2,5 Vol.% 74 Mill. Gal.
Von $C_3H_8$ und $C_3H_6$	0,5 " " 21 " "

## Die Darstellung von $\text{CH}_4$ und die Umwandlung in Benzin.

Lange vor 1862 fand Berthelot, daß  $\text{C}_2\text{H}_2$  direkt aus den Elementen im Elektr. Ofen zwischen Kohleelektroden in einer  $\text{H}_2$ -Atm. entsteht und bald darauf zeigte er, daß das  $\text{C}_2\text{H}_2$  zu Benzol polymerisiert werden kann, und hat somit bewiesen die Synthese des Benzins aus den Elementen.  $\text{C}_2\text{H}_2$  kann auch aus Karbiden der <sup>alkal.</sup> Erden mittels  $\text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden, die ~~alten~~ Erden ihrerseits aus Metalloxyden im elektr. Ofen, ~~die~~ die Umwandlung in Benzol wurden patentiert, aber sie sind viel zu kostspielig, um wirtschaftlich ausgenutzt zu werden.

### Darstellung von $\text{CH}_4$ durch elektr. Entladung.

Berthelot beobachtet, daß, wenn  $\text{CH}_4$  der Elektr. Entladung unterworfen wird, beträchtliche Mengen  $\text{C}_2\text{H}_2$  entstehen, im besten Fall enthält das Gas 13 %  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Polymerisate von  $\text{C}_2\text{H}_2$ , wie Benzol werden ebenfalls gebildet, während ein Teil des  $\text{CH}_4$  in Kohlenstoff und  $\text{H}_2$  zerlegt wird. Neuerdings wurden die Möglichkeiten, die Methode  $\text{C}_2\text{H}_2$  herzustellen von einer Reihe von Forschern nachgeprüft, welche fanden, daß die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  die vorherrschend Reaktion ist, obgleich der Zerfall in Kohlenstoff und  $\text{H}_2$  unter bestimmten Bedingungen vorherrschend ist. Reduktion unter Druck würde beides begünstigen, die Umwandlung von  $\text{CH}_4$  in  $\text{C}_2\text{H}_2$ , als auch in Kohlenstoff und  $\text{H}_2$ , während eine Verdünnung mit  $\text{H}_2$  die Reaktion verhindern würde. Gemäß den Forschungen Fischers und seiner Mitarbeiter, macht die Reduktion bei Drucken unter einer Atm. (15 - 50 mm Hg) kleine Unterschiede in der Kohlenstoffbildung, ohne aber sie hat den Vorteil, die Ausbeute an  $\text{C}_2\text{H}_2$ , bei einer gegebenen Menge elektr. Energie, zu erhöhen. Andererseits würden Drucke über 1 Atm. (1 - 5 atm) die Polymerisation des  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Leichtöl, Teer und andere Substanzen begünstigen. Von großem Interesse ist der Effekt des Verdünnens mit  $\text{H}_2$ , ~~des  $\text{CH}_4$  mit  $\text{H}_2$~~ . So fand Fischer, wenn das Methan verdünnt ist, wie z.B. beim Koksgas ( $\text{CH}_4$  23,4 %,  $\text{H}_2$  52,3 %), wurde die Kohlenstoffbildung weitgehendst unterbunden. Die besten Bedingungen sind 40 - 50 mm Druck und hohe Gaseschwindigkeit, wenn das Ausgangsgas bis zu 9,2 %  $\text{C}_2\text{H}_2$  enthält. Die Beziehung zwischen der Ausbeute an  $\text{C}_2\text{H}_2$  und der verwandten elektr. Energie wurde früher untersucht von Peters und Pranschke, welche fanden, daß bei Verkürzung der Kontaktzeit mit der Entladung die erforderliche Energie von 31 auf 12 kWh. reduziert wurde, pro Cu mm dargestellten  $\text{C}_2\text{H}_2$  und den elektr. Nutzaffekt von 15 auf 38 % vermehrte. Zunahme des Partialdruckes des  $\text{CH}_4$  bei gegebenem Gesamtdruck vermindert ebenfalls den Energieaufwand für eine gegebene Ausbeute an ~~Atm~~ Acetylen. Dementsprechend bestimmten Peters und Wagner das Minimum an Energieverbrauch zu 13 kWh pro cbm  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; das Ausgangsgas enthielt 4,2 % und 0,8 %  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Das Verhältnis von  $C_2H_2$  in dem Ausgangsgas wächst mit dem Energie-Vorrat, die max. Konzentration erreicht ungefähr 20 %. Zahlreiche Prozesse und Apparaturen zur Umwandlung von  $CH_4$  und anderen gasförmigen KW. in  $C_2H_2$  durch elektr. Entladungen sind zusammengefaßt in der Patentliteratur. ~~Bestellung~~ Herstellung von Methan und Äthylen u.s.w. durch Pyrolyse.

Bei seinen ersten Versuchen fand Berthelot, daß wenn  $CH_4$  durch ein auf Rotglut erhitztes Porzellanrohr geleitet wird, so entstehen ~~in~~  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$ , und ebenso Spuren von Benzol und Naphtalin.

Seit damals ist die Gegenwart von  $C_2H_2$  in den Gasen, welche durch Hochtemperatur Pyrolyse anderer Gase, sowie Ölen und Teeren entstanden, von vielen Forschern bemerkt worden.

Wie schon gezeigt, wurde die Reaktion  $2 CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3 H_2$  begünstigt durch verminderten Druck und da sie stark endotherm ist, durch Erhöhung der Temperatur. So hat die Bestimmung der angenäherten Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen mittels der Formel von Nernst gezeigt, daß unter  $800^\circ C$ .  $C_2H_2$  nur in geringen Mengen gebildet werden kann, und Temperaturen über  $1300^\circ C$  nötig sind für die Bildung größerer Mengen. Gemäß Frost geschieht die Umwandlung von Methan in  $C_2H_2$  bei Atm. Druck zu 95 % bei  $1800^\circ K$  oder bei  $1500^\circ K$  unter 0,1 Atm. Druck, während die Synthese des  $C_2H_2$  aus den Elementen bei Temperatur über  $2500^\circ K$  vor sich geht. Die meisten Forscher fanden, daß hohe Temperatur und kurze Heizperioden die Entstehung von  $C_2H_2$  begünstigen. Geringe Reaktion tritt ein, unter  $1000^\circ C$ ., während oberhalb dieser Temperatur  $C_2H_2$  gebildet wird und ~~Max.~~ <sup>max</sup> bei  $1100 - 1200^\circ C$ . ~~ersicht~~ <sup>erhält</sup>. Bei höheren Temperaturen fällt die Ausbeute von  $C_2H_4$  und die von  $C_2H_2$  steigt stark an. Beim Erhitzen von  $CH_4$  in Gegenwart von elektr. erhitzten Wolfram-Spiralen, oder Kohlefäden bei Temperaturen von  $1600^\circ C - 3000^\circ C$ , in sehr kurzen Zeiten (0,001 - 0,1 sec.) beobachteten Peters und Meyer sehr hohe Ausbeuten von ~~Acetylen~~ Acetylen.

So wurde bei 2800 und 3000° C und einer Reaktionszeit von 0,001 Sek. eine Ausbeute von 65 %  $C_2H_2$  beobachtet, welches frei von anderen K.W. war, mit Ausnahme von unersetstem  $CH_4$ . Die Reduktion unter Druck scheint keinen wichtigen Effekt zu haben, dagegen hat die Gegenwart von  $H_2$  einen günstigen Einfluß. Seit man bestrebt ist, die Bildung von Teer und Kohlenstoff zu verhindern, welche den katalytischen Zerfall von  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  bewirkt.

Die Synthese von Acetylen aus Methan in Bezug auf das Gleichgewicht mit Benzin ist von Fischer und P. studiert worden. Bei Atm. Druck, 1300° C und einer Kontaktdauer von 0,016 Sek., fielen 50 g Leichtöl an, wovon 80 % Benzin waren und 76 g  $C_2H_2$  pro cbm  $CH_4$  (17,5 % Umwandlung) während oberhalb 1400° C nur  $C_2H_2$  festgestellt wurde. Mit Koks-ofengas, das 25 %  $CH_4$  enthält, wurde bei 1600° C und einer Kontaktzeit von 0,004 Sek. eine Umwandlung von 75 % erreicht; die Ausbeute an Benzinol war sehr klein und sank mit der Druckabnahme ab. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem berechnendem Gleichgewicht für die Reaktion  $3 C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6$ . F. und P. fanden, daß die Dehydrierung von  $C_2H_4$  zu  $C_2H_2$  von hoher Temperatur abhängt, von kurzen überwachten Heizzeiten, tiefen Drucken und der Verdünnung mit  $H_2$ . Eine Umwandlung von 90 % wurde erreicht, wenn  $C_2H_4$  mit der 6-fachen Menge  $H_2$  verdünnt war, und kurze Zeit auf 1400° C erhitzt wurde unter einem Druck von 76 mm. Die größte Schwierigkeit einer erfolgreichen kaufmännischen Verwirklichung dieser Prozesse, liegt in der Herstellung von Apparaturen, die diese hohen Temperaturen vertragen.

#### Abtrennung des $C_2H_2$ aus Gasgemischen.

Zur Anreicherung oder Abtrennung des  $C_2H_2$  von den Gasen dieser Reaktion ist es von Vorteil, Lösungen dieser Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln zu nehmen. So werden die Gase mit  $H_2O$  gewaschen, am besten unter Druck oder noch besser mit Aceton oder anderen org. Lösungsmitteln. Tiefsiedende Flüssigkeiten, wie sie gewöhnlich als Abkühlungsmittel gebraucht werden, können ebenfalls benutzt werden, z.B.  $H_2SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ . Trennung von höheren ungesättigten gasförmigen K.W. wie z.B. Diacetylen, Allylen und Butadien kann bewirkt werden durch Überleitung der Gase über aktive Kohle, Silikagel oder anderen Absorptionsmitteln oder durch Behandlung mit Reagenzien wie  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , Metallanhydriden, die sie polymerisieren. Fraktionierte Destillation nach Absorption in Aktivkohle und intensive Abkühlung waren ebenfalls erfolgreich.

### Umwandlung von $C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6$ . (Benzol)

Angaben über die Umwandlung von  $C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6$  wurden schon von Berthelot gemacht. Beim Durchleiten von  $C_2H_2$  durch rotglühende Porzellanrohre fand er teerige Produkte, die  $C_6H_6$  enthielten, aber während der Reaktion entstand eine beträchtliche Menge Kohlenstoff. Da die Bildung von  $C_6H_6$  aus  $C_2H_2$  unter Volumenverminderung verläuft und stark exotherm ist, wird sie begünstigt durch hohen Druck und tiefe Temperaturen. Die Polymerisation ist gering. Bei tiefen Temperaturen und Katalysatoren sind nötig, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Nach Pease und Taylor beginnt die Polymerisation von  $C_2H_2$  bei  $700^\circ C$  und ist die einzige Reaktion bei Temperaturen bis  $600^\circ C$ . Infolge des stark exothermen Charakters der Reaktion ist die Kontrolle der Temperatur bei hohen Drucken schwierig und es wurde gefunden, daß die beste Ausbeute bei Atm.-Druck oder geringeren Drucken gefunden wurde. Inertgase wie  $N_2$  und Wasserdampf bewirken das gleiche.

Bei Abwesenheit von Katalysatoren wurde gefunden, daß die Polymerisation meistens bei Temperaturen von  $600^\circ C - 700^\circ C$  vor sich geht. Bei höheren Temperaturen wird sie unterdrückt und Zerfall in Kohle und  $H_2$  und  $CH_4$  herrscht vor. Sogar wenn das  $C_2H_2$  mit  $H_2$  gemischt ist, wird eine beträchtliche Menge Teil Kohlenstoff gebildet, und das Maximum der Ausbeute an  $C_6H_6$  beträgt nur 12 % des  $C_2H_2$ . Teerprodukte entstehen ebenfalls, in welchen eine große Anzahl anderer arom. Kohlenwasserstoffe gefunden wurden. In Gegenwart metall. Katalysatoren findet die Polymerisation statt bei viel tieferer Temperatur, aber die Tendenz Polymerisationsprodukte höheren Molegewichtes zu bilden, anstatt  $C_6H_6$  herrscht hier vor.

### Die Herstellung von Benzol durch Pyrolyse aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Wenig Bedeutung scheint die Beobachtung von Berthelot gehabt zu haben, daß Spuren von  $C_6H_6$  sich bilden neben  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  beim Durchleiten von  $CH_4$  durch ein auf Rotglut erhitztes Porzellanrohr. So wiederholten Bauer u. C. später die Thermische Zersetzung von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_2H_4$  bei Temperatur von zwischen  $500 - 1200^\circ C$ . Von allen diesen K.W. war das  $CH_4$  das bei weitem stabilste und seine Zerfallgeschwindigkeit war sehr langsam bei Temp. unter  $700^\circ C$ , während oberhalb dieser trat Zerfall ein in Kohlenstoff und  $H_2$ .

Die Reaktion konnte bei allen Temperaturen wiederholt werden. Dies wurde von Meyer bestätigt. Er gebrauchte Ni, CO und Fe Katalysatoren und der thermische Zerfall des  $\text{CH}_4$  und anderer Effekte der Katalysatoren wurden von vielen Forschern untersucht, die alle darin übereinstimmten, daß vornehmlich C und  $\text{H}_2$  gebildet wurden. 1928 jedoch wurde die erfolgreiche Darstellung von K.W. durch Pyrolyse des  $\text{CH}_4$  von Fischer und Wheeler durchgeführt.

Fischer arbeitete in der Annahme, daß bei Verkürzung der Heizperiode, und Überwachung der Geschwindigkeit der Abkühlung das  $\text{CH}_4$  nicht sofort in seine Elemente zerfallen würde, sondern zuerst reaktionsfähige Radikale, wie  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  und  $-\text{CH}$  entstünden, die dann zu höheren K.W. polymerisiert würden. Die Gegenwart von Katalysatoren, die die Einstellung des Gleichgewichtes  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$  verhindern, würde somit vermieden.

Um seine Annahme zu beweisen, sandte Fischer bei hoher Strömungsgeschwindigkeit  $\text{CH}_4$  durch ein Porzellanrohr und Quarzrohr, welche bis  $1000 - 1200^\circ \text{C}$  erhitzt waren und fand, daß beträchtliche Mengen höherer K.W. entstanden waren. So erhielt er von 346 ltr. Gas, das 89 %  $\text{CH}_4$  enthielt, 7 g Öl, 3 g Teer und 0,2 g Kohlenstoff.  $\text{C}_2\text{H}_2$  wurde im Reaktionsgas bemerkt; während das Leichtöl aus ungesättigtem K.W. Benzol, Toluol und Xylol bestand.