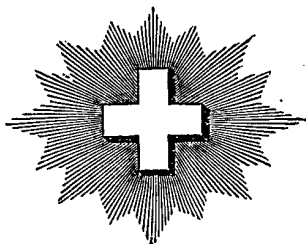


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

## PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. Mai 1933



Gesuch eingereicht: 11. Februar 1931, 18½ Uhr. — Patent eingetragen: 28. Februar 1933.  
(Prioritäten: Deutschland, 14., 17., 26. Februar, 1. März, 5. Juli, 27. November  
und 17. Dezember 1930.)

## HAUPTPATENT

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, Oberhausen-Holteln  
(Deutschland).

## Verfahren zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen.

Es ist vielfach versucht worden, die in großen Mengen technisch anfallenden gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan in praktisch leicht nutzbare Verbindungen überzuführen. Die besondere Schwierigkeit der Durchführung besteht darin, daß bei den anzuwendenden hohen Temperaturen Bruchstücke oder Verbindungen verschiedener Art gebildet werden, die wieder untereinander unter Bildung der verschiedenartigsten Verbindungen zu reagieren vermögen. Dabei werden die Bruchstücke oder Verbindungen je nach den angewandten Temperaturen und der Erhitzungsdauer in verschiedener Menge gebildet. Während zur Aufspaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe, die unter beträchtlicher Wärmeaufnahme stattfindet, sehr hohe Temperaturen benötigt werden, findet die weitere Umsetzung häufig unter starker Wärmeentwicklung statt. Es ergibt sich ohne weiteres, daß

die Erzielung großer Ausbeuten an wohldefinierten Verbindungen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, wenn man die Reaktionen der Aufspaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe und der Weiterverarbeitung der zunächst erhaltenen Zwischenkörper gleichzeitig in einem Raume nebeneinander hergehen läßt.

Besonders störend ist die Tatsache, daß die bei der Spaltung gasförmiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe entstehenden Körper eine ausgesprochene Neigung zum endgültigen Zerfall in die Bausteine Kohlenstoff und Wasserstoff haben. Ein derartiger Reaktionsablauf bleibt in jedem Falle unerwünscht, da der gebildete Kohlenstoff und Wasserstoff an sich geringeren technischen Wert besitzt, als die erstrebten Kohlenwasserstoffverbindungen. Außerdem muß die Kohlenstoffabscheidung zwecks Vermeidung lokaler Überhitzung bekämpft werden, weil

schon geringere Mengen abgeschiedenen Kohlenstoffes katalytisch einen unerwünschten Ablauf der Reaktion hervorrufen können.

Es wurde dann gefunden, daß die Überführung von gesättigten oder ungesättigten gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in wertvolle Verbindungen mit hohem Nutzeffekt durchgeführt werden kann, wenn die Aufspaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe und die Aufarbeitung der dabei gebildeten Bruchstücke oder Zwischenverbindungen in zwei verschiedenen Phasen durchgeführt wird. Hierbei gelingt es auf einfache Weise, durch Trennung der beiden Reaktionen, die einen völlig verschiedenen Wärmebedarf haben, die Zerstörung der zunächst gebildeten Radikale oder Zwischenverbindungen unter Abscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu vermeiden. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf über  $1100^{\circ}\text{C}$  wird in der ersten Phase eine weitgehende Aufspaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe erzielt. Das hierbei gebildete Gasgemisch wird alsdann bei wesentlich niedrigeren Temperaturen solchen Reaktionsbedingungen ausgesetzt, bei denen eine Vereinigung der in der ersten Phase gebildeten Bruchstücke bzw. Zwischenverbindungen untereinander oder mit andern Stoffen durchgeführt wird. In der zweiten Phase, die meist mit bedeutender Wärmetönung abläuft, findet eine Kühlung auf geeignete Weise statt. Die schließlich erhaltenen Gemische können in der üblichen Weise zur Gewinnung der Reaktionsprodukte aufgearbeitet werden. Vorliegendes Patent bezieht sich auf das bekannte Verfahren zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen aus gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in reinem oder verdünntem Zustand, zum Beispiel aus Methan, wie es bei den verschiedensten technischen Prozessen anfällt, oder zum Beispiel aus Gemischen von Methan mit seinen Homologen, mit Äthylen oder dessen Homologen, mit Wasserstoff, Stickstoff oder andern Beimengungen, wobei in einer ersten Stufe die gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch kurzzeitiges Erhitzen auf über  $1100^{\circ}\text{C}$  mindestens teilweise

in Acetylen und dann in einer zweiten Stufe das Acetylen in der Hitze in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung in der zweiten Stufe bei tieferen Temperaturen als die Umwandlung in der ersten Stufe und derart erfolgt, daß in einer Apparatur gearbeitet wird, in der durch Gegenüberstellung von Flächen höherer Temperaturen zu Flächen niederer Temperaturen die Überführung des Acetylens in die Benzolkohlenwasserstoffe an den Flächen höherer Temperatur eingeleitet und ein unerwünschter Verlauf durch die Nachbarschaft der Flächen niederer Temperaturen verhindert wird.

Da die Benzolkohlenwasserstoffe sich meistens schon durch einfache Kühlung oder sonst übliche Kondensationsmethoden abscheiden lassen, können sie leicht aus dem Reaktionsgemisch herausgenommen werden. Ihre Entfernung kann aber auch durch Absorption mit geeigneten Flüssigkeiten, Adsorption, beispielsweise mit großoberflächigen Körpern oder auf andere geeignete Weise stattfinden. Die in dem Restgas noch enthaltenen Ausgangskohlenwasserstoffe oder andere Kohlenwasserstoffe, deren Weiterverarbeitung zu Benzolkohlenwasserstoffen zweckmäßig erscheint, können wieder in den Umsetzungsprozeß eingeführt werden. Da bei der Aufspaltung der Ausgangskohlenwasserstoffe in vielen Fällen große Mengen Wasserstoff nebenher gebildet werden, so ist es zweckmäßig, das Restgas mehr oder weniger weitgehend von der Beimischung des Wasserstoffes zu befreien. Hierfür können die üblichen Methoden, entweder Tiefkühlung oder Entfernung durch chemische Reaktion, beispielsweise Hydrierung, benutzt werden.

Besonders nach der Durchführung der ersten Reaktionsstufe unter Verwendung von gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Mischung mit andern Gasen ist es zweckmäßig aus dem Reaktionsgemisch, das in der zweiten Reaktionsstufe umzusetzende Acetylen abzutrennen, um eine höhere Kon-

zentration der in der zweiten Reaktionsstufe erzeugten Benzolkohlenwasserstoffe zu erhalten. Zu dem gleichen Zweck kann man auch in dem aus der ersten Reaktionsstufe kommenden Gasgemisch das in der zweiten Reaktionsstufe umzusetzende Acetylen, beispielsweise durch Hinzugabe von in einem früheren Arbeitsgang gewonnenem Acetylen, anreichern.

Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Umwandlung der in den Prozeß eingeführten gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. des gebildeten Acetylens können die nicht umgesetzten Anteile zwecks vollständiger Überführung in Acetylen bzw. Benzolkohlenwasserstoffe von neuem in den Prozeß eingeführt werden. Demgemäß können die in der zweiten Reaktionsstufe nach Abtrennung von den gebildeten Benzolkohlenwasserstoffen erhaltenen Restgase erneut zur Umsetzung verwendet werden. Falls diese Restgase noch einen höheren Gehalt an den als Ausgangsstoffe benutzten gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen, können sie, nach eventuell erfolgter Anreicherung, mit dem der ersten Reaktionsstufe zugeführten Frischgas vermischt werden.

Die Erhitzung des Ausgangsgases auf über  $1100^{\circ}\text{C}$  während einer kurzen, beispielsweise unterhalb einer halben Sekunde liegenden Zeit, in der ersten Stufe kann durch mittelbare Übertragung der Verbrennungswärme von Heizgasen oder elektrische Beheizung erfolgen, wobei das Reaktionsgas, das Heizgas bzw. die Verbrennungsluft regenerativ oder rekuperativ vorgewärmt werden können. Bei Gaserhitzung empfiehlt sich eine Verwendung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasen an Stelle von Luft zur Verbrennung der Heizgase. Auf diese Weise können die benötigten hohen Temperaturen schneller erzeugt werden. Es können des weiteren die üblichen Maßnahmen der Wärmetübertragung und Wärmeersparnis bei der Durchführung der ersten, sowie der zweiten Stufe des Verfahrens angewandt werden.

Bei Verwendung von Gasheizung in der ersten Reaktionsstufe ist es zweckmäßig, die Heizung besonders in solchen Fällen, in denen die Reaktion unter Unterdruck verläuft, gleichfalls unter Unterdruck vorzunehmen. Hierdurch können störende Gasdurchtritte vermieden werden. Man kann den Unterdruck bis zu  $\frac{1}{10}$  Atm. oder noch darunter wählen. Reaktionsräume und Heizräume können in beliebiger Weise benachbart angeordnet sein. Bei der Abführung des Reaktionsgases, wie des Heizgases kann die Wärme regenerativ oder rekuperativ wieder gewonnen werden.

Als Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens können beispielsweise regenerativ oder rekuperativ arbeitende zweiräumige Wärmeaustauscher benutzt werden. In den zur Durchführung der Reaktion benutzten Vorrichtungen kann man Unterdruck in beliebiger Höhe anwenden, sofern in den Räumen für Heizung und Umsetzung annähernd der gleiche Unterdruck gehalten wird. In manchen Fällen erweist es sich als zweckmäßig, im Reaktionsraum einen etwas höheren Druck als im Heizraum zu halten. Auf diese Weise wird mit Sicherheit einer Vermischung des Reaktionsgases durch das Heizgas vorgebeugt, während eventuelle Übertritte von Reaktionsgas praktisch für die Ausbeuten nicht in Betracht kommen. Zweckmäßig wird die Drucklegung für die beiden Räume automatisch betrieben. Als Baustoff für die Trennungswände zwischen den Räumen hat sich besonders solcher aus feuerfestem, keramischem Material als geeignet erwiesen. Die Gasdurchlässigkeit derselben, die sich bei seiner längeren Verwendung bei hohen Temperaturen herausbildet, stört nicht, wenn in beiden Räumen annähernd der gleiche Druck gehalten wird. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, bei der Durchführung der vorgeschilderten Maßnahme die Verbrennung in Gegenwart katalytisch wirksamer Stoffe durchzuführen.

Die Fig. 1 zeigt beispielsweise eine Apparatur für die Durchführung der ersten Reaktionsstufe, bei der die Überführung der ali-

phatischen Kohlenwasserstoffe in Acetylen erfolgt. Die wiedergegebene Apparatur stellt nur eine beispielsweise Ausbildung eines zweiräumigen Wärmeaustauschers dar.

In der gezeichneten Vorrichtung findet eine Speicherung der Wärme, sowohl der fortgehenden Rauchgase, wie des fortgehenden behandelten Reaktionsgases statt. Ein mit Längsbohrungen und Querbohrungen versehener Block 4 dient als Reaktionsraum. Durch die Längsbohrungen tritt das Reaktionsgas, während die durch die unterbrochenen Querstriche angedeuteten Querbohrungen das Heizgas aufnehmen. An die Längsbohrungen des Blockes ist auf jeder Seite ein Regenerator 8 angeschlossen, während die Wärme der aus der Zündungskammer 5, 6 austretenden Rauchgase in den Regeneratoren 9 aufgefangen wird.

Die gezeigte Vorrichtung besitzt außerdem die Brenngaszuführung 1. Sie ist auf wechselweisen Betrieb eingerichtet. Hierfür dienen die Umstellhähne 2, die für Rauchgasabsaugung und Luftzuführung bestimmt sind, sowie die Umstellhähne 3, die für Reaktionsgasabsaugung und Zuführung bestimmt sind. Weiter besitzt die Apparatur die Druckeinstellvorrichtungen 10 für den Verbrennungsraum, sowie die Druckeinstellvorrichtungen 11 für den Reaktionsraum. Es bezeichnet 12 eine Rauchgasabsaugungsmaschine und 13 eine Reaktionsgasabsaugungsmaschine. 14 ist der Austritt für das Reaktionsgas, 15 der Austritt für das Rauchgas.

Die beschriebene Apparatur wird folgendermaßen betrieben: Nach entsprechender Einstellung der Umstellhähne 2 läßt man Luft durch die eine Zuführung 10 und den dazu gehörigen Regenerator 9 in den Zündungsraum 5 eintreten, während gleichzeitig die benötigten Mengen von Brenngas durch die Zuführung 1 in den Zündungsraum 5 eingeführt wird. Die Verbrennung der Gase erfolgt in den Querbohrungen des Reaktionsblockes, wobei die für die Reaktion benötigte Wärme auf die Reaktionsgase übertragen wird, die durch die Längsbohrungen hin-

durchströmen. Das aus den Querbohrungen austretende Rauchgas tritt nach Passieren des andern Teils des Zündungsraumes in den entgegengesetzten Regenerator, aus dem es mit Hilfe der Absaugungsmaschine 12 für das Rauchgas aus der Apparatur entfernt wird.

Gleichzeitig wird das Reaktionsgas nach entsprechender Einstellung der Umstellhähne 3 durch einen der beiden Hähne 11 in den dazu gehörigen Regenerator 8 geführt. Aus diesem gelangt es in die Längsbohrungen des Blockes 4, in denen die Umsetzung unter Benutzung der aus den Brenngasen erhaltenen Wärme erfolgt. Die Wärme des fortgehenden Reaktionsgases wird alsdann in dem gegenüberliegenden Regenerator 8 gespeichert. Das Reaktionsgas wird mit Hilfe der Absaugungsmaschine 13 entfernt.

Die Richtung sowohl des Brenngases wie des Reaktionsgases kann beliebig gewechselt werden. Der Wechsel wird beispielsweise vorgenommen, wenn die neu aufgeheizten Regeneratoren genügend Wärme aufgenommen haben. Der Richtungswechsel für Reaktionsgas und Brenngas kann gemeinsam oder auch zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Perioden vorgenommen werden.

In dem gewählten Beispiel wird Brenngas durch die Zuführung 1 und Luft durch die Zuführung 10 eingeleitet. Es kann aber auch eine Zuführung des Brenngases durch 10 und der Luft durch 1 erfolgen. Des weiteren können die Regeneratoren 9 unter zweckmäßiger Teilung gleichzeitig für Anwärmung von Luft und Brenngas benutzt werden, wobei weitere Mengen von Brenngas oder Luft durch 1 eingeleitet werden können. Im letzteren Falle kann auch eine zusätzliche Zuführung von Luft oder Brenngas durch 1 ganz unterbleiben.

Es empfiehlt sich, die Wärme des Reaktionsgases zur Erzeugung von Dampf zu benutzen. Ebenso ist es zweckmäßig, die Wärme des in der ersten Stufe erhaltenen Gasgemisches zur Aufrechterhaltung der Temperaturen in der zweiten Stufe der Reak-

tion zu verwenden. Die Durchführung der letzteren bedarf einer besonders sorgfältigen Wärmeregulierung. Dies wird vorzugsweise in der Weise bewirkt, daß heißen Wandflächen relativ kalte Wandflächen gegenübergestellt werden, um eine genügend rasche Abführung der überschüssigen Wärme zu erreichen. Hierbei hat sich als besonders zweckmäßig eine Anordnung erwiesen, wobei die relativ kalten Wandteile aus Rohrbündeln oder ähnlichen Vorrichtungen bestehen, die mit Wasser von beliebiger Temperatur, gegebenenfalls mit Wasser, das unter Druck kocht, gefüllt werden. An Stelle von Wasser kann jede andere geeignete Flüssigkeit verwandt werden, wobei diese Flüssigkeit unter Sieden bei erhöhtem, normalem oder vermindertem Druck benutzt werden kann. Weiter hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß die Eintrittstemperatur des Gasgemisches, das das zunächst gebildete Acetylen enthält, so gewählt wird, daß ohne Zusatzheizung die wärmeliefernde Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe einsetzt. Hierbei wird die Reaktion zweckmäßig so geleitet, daß eine weitere Wärmezufuhr für den Ablauf der zweiten Reaktionsstufe sich erübrigt.

Weiter kann beispielsweise eine Vorwärmung des in die Reaktion eingeführten Frischgases oder des von den Reaktionsprodukten befreiten Restgases durch die Wärme der Reaktionsgase in der ersten oder zweiten Stufe des Verfahrens vorgenommen werden. Diese Maßnahme kann gegebenenfalls zu einer weitgehenden Kühlung an irgend einer Stelle der Umsetzungsapparatur benutzt werden, zum Beispiel kühlt man unter Vorwärmung des ankommenden Frischgases das aus der ersten oder zweiten Stufe austretende Gasgemisch. Die zur Reaktion gehenden Frischgase können aber auch zur Kühlung in der zweiten Reaktionsstufe herangezogen werden. Auch können die aus der ersten Stufe zur zweiten Stufe gehenden Gase oder Restgase, denen die Reaktionsprodukte beispielsweise durch Abkühlung entzogen sind und die wieder verwendet werden sollen, zur Kühlung an bisherigen Stellen der Um-

setzungsapparatur, zum Beispiel in der zweiten Stufe verwandt werden, wobei sie sich gleichzeitig auf die notwendige Reaktions-temperatur einstellen. Diese Maßnahme ist besonders dann zweckmäßig, wenn eine Kühlung der aus der ersten Reaktionsstufe austretenden Gase aus technischen Gründen, beispielsweise wegen der Absaugung durch Pumpen, benutzt wird. Ferner kann auch ein Gemisch von Frischgas und Restgas zur Kühlung an einer beliebigen Stelle der Umsetzungsapparatur, vorzugsweise in der zweiten Reaktionsstufe, verwendet werden.

Als besonders zweckmäßig hat sich zur Wärmeabführung in der zweiten Reaktionsstufe die Maßnahme erwiesen, zwischen die verschieden temperierten Flächen Körper einzuführen, die gute Wärmeleitfähigkeit besitzen.

In beiden Reaktionsstufen können zur Beschleunigung der Umsetzung Katalysatoren benutzt werden. Als solche sind verwendbar zum Beispiel Tonerde, Kieselsäure, Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Nickel, Mangan, Chrom, Zink, Eisen, Vanadin, Kupfer, Molybdän oder Wolfram, eventuell in gegenseitiger Mischung. Hierbei kann die katalytische Wirkung solcher Materialien auch in der Form ausgelöst werden, daß die Apparatur, in der die Durchführung erfolgt, oder Teile derselben, aus Baustoffen, die die genannten Materialien enthalten, besteht. Sind in der zweiten Reaktionsstufe zwischen den verschieden temperierten Flächen Körper angebracht, die eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen, so verwendet man diese zweckmäßig bei Benutzung von Katalysatoren als Träger derselben. Hierbei wird eine besonders rasche Wärmeabfuhr sichergestellt.

Anhand der Fig. 2 der Zeichnung wird ein Beispiel für die Durchführung des Verfahrens gegeben. In der ersten Stufe, die in der Fig. 2 nicht wiedergegeben ist, konnten beim Durchleiten von Methan durch ein 2 mm weites, auf zirka 1400° erhitztes Rohr 10% Acetylen aus dem Methan gebildet werden. Teilweise wurden noch höhere Ausbeuten erhalten. Nachweisbare Mengen von Ben-

zol traten in dieser Stufe noch nicht auf. Die Umsetzung des Acetylens gelingt praktisch zu 100%, wenn man in einem Gefäß arbeitet, in dem kalte und heiße Flächen einander gegenüberstehen. Dementsprechend kann das in der ersten Reaktionsstufe erhaltene Gasgemisch in einer Apparatur gemäß Fig. 2 behandelt werden. In dieser ist das Umwandlungsrohr 1 mit dem Zuleitungsrohr 5 und dem Ableitungsrohr 6 ausgerüstet. Durch das Umwandlungsrohr 1, das beispielsweise aus Porzellan hergestellt ist, ist ein beispielsweise aus Kupfer bestehendes Rohr 2 hindurchgeführt. In dieses tritt durch die Zuleitung 3 kochendes Wasser ein, das das Rohr durch die Ableitung 4 verläßt. Das Umsetzungsrohr befindet sich in dem Block 7. Das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch tritt in das Umsetzungsrohr 1 durch die Zuführung 5 mit einer Temperatur von ungefähr 600° ein. Durch entsprechende Geschwindigkeit des durch das Kupferrohr 2 hindurchgeleiteten Wassers läßt sich beliebig die Wärmeabfuhr der exothermen Acetylenumwandlung regeln, so daß leicht eine praktisch vollständige Umsetzung des Acetylens bewirkt werden kann. Bei entsprechender Regelung der Geschwindigkeit des umzusetzenden Gasgemisches wird das in demselben enthaltene Acetylen zu 80% in Benzolkohlenwasserstoff übergeführt. Die gesamte Ausbeute in Benzol stellt sich bei diesem zweistufigen Verfahren wesentlich höher als bei dem einstufigen. Während nach anderer Angabe 30 gr Benzol pro m<sup>3</sup> Methan erhalten werden, sind nach diesem zweistufigen Verfahren 100 gr Benzol und mehr erreichbar.

Die Fig. 3 der Zeichnung gibt ein Beispiel für die Benutzung von Körpern mit guter Wärmeleitfähigkeit zur Temperaturregelung in der zweiten Stufe des Verfahrens. Durch das Kontaktrohr 1 führt ein Kühlrohr 2 mit der Zuleitung 3 und der Ableitung 4. Die Zuleitung des Reaktionsgases erfolgt durch das Rohr 5, die Ableitung des Reaktionsgases durch das Rohr 6. Die Füllkörper für die Fortführung der überschüssi-

gen Reaktionswärme sind durch 7 wiedergegeben, 8 stellt die Heizvorrichtung dar. Die Kühlung kann beispielsweise durch Hindurchleiten eines Gases oder einer hochsiedenden Flüssigkeit, beispielsweise Wasser unter hohem Druck, bewirkt werden. Die der Wärmeableitung dienenden Körper werden aus den hierfür in üblicher Weise benutzten Stoffen hergestellt.

Die Umwandlung von gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Methan in Benzolkohlenwasserstoffe läßt sich unter beliebiger Regelung der Höhe und der Dauer der Beheizung vornehmen. Im allgemeinen empfiehlt sich bei einer Verkürzung der Einwirkung eine Temperaturerhöhung. So erhält man beispielsweise aus hochmethanhaltigem Gas bei 1320° und 50 mm Druck eine Acetylenausbeute von 10% in 0,05 Sekunden; wird bei Verwendung des gleichen hochmethanhaltigen Gases die Methanumsetzung bei 1390° unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommen, so wird die gleiche Ausbeute schon im Laufe von 0,012 Sekunden erhalten.

Eine besonders hohe Ausbeute an Acetylen kann beispielsweise aus Methan erhalten werden, wenn bei vermindertem Druck und großer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet wird. Beispielsweise wird ein Gas das aus 92% CH<sub>4</sub>, 0,5% C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 1% CO, 1% H<sub>2</sub> und 5% N<sub>2</sub> besteht, beim Hindurchleiten durch ein Rohr aus Pythagorasmasse von 4 mm lichter Weite, welches auf einer 85 cm langen Strecke auf 1320° C geheizt ist und unter einem absoluten Druck von 50 mm Hg steht, wobei die Erhitzungsdauer demnach 0,035 Sekunden beträgt, in ein Gas umgewandelt, das 0,8% CO, 8% Acetylen, ferner 0,9% C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 28,1% H<sub>2</sub>, 57,6% CH<sub>4</sub> und 4,6% N<sub>2</sub> enthält. Ein anderes Ausführungsbeispiel ist folgendes:

Durch ein ungefülltes Rohr aus gasdichtem Sillimanitmaterial von 10 mm lichter Weite, das auf 800 mm Länge elektrisch auf 1350° geheizt war, wurden stündlich 200 Liter eines Gases folgender Zusammensetzung geleitet:

$C_3H_6$	$C_2H_4$	$O_2$	CO	$H_2$	$C_2H_6$	$CH_4$	$N_2$
6%	4,1%	1%	3,9%	4,5%	43,4%	32,1%	5,0%

Der Druck betrug 50 mm. Unter Berücksichtigung der Temperaturen ergibt sich eine Aufenthaltsdauer des Gases in der heißen

$C_2H_2$	$C_3H_6$	$C_2H_4$	CO
19,4%	0,2%	5,4%	2,6%

Die Menge dieses Endgases betrug 352 l/std. Es sind also 68,3 Liter  $C_2H_2$  erhalten worden. Die im Ausgangsgas enthaltenen 107 Liter Äthylen + Propylen + Äthan sind also zu 63,8% in  $C_2H_2$  umgewandelt worden.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, die zweite Stufe bei einem Reaktionsgasdruck vorzunehmen, der tiefer oder höher als der Atmosphärendruck ist. Die Erniedrigung des Reaktionsgasdruckes kann dabei durch Verdünnung des Reaktionsgases mit an der Reaktion nicht beteiligten Gasen oder durch Anwendung von Vakuum erfolgen.

Die Beheizung der Flächen erhöhter Temperatur kann durch elektrische Heizung oder durch Gasheizung irgend welcher Art bewirkt werden. Im letzteren Falle verwendet man zweckmäßig Gase, die aus Prozessen stammen, die bei hoher Temperatur verlaufen und deren Wärmeinhalt auf diese Weise wirtschaftlich ausgenutzt wird. Je nach der Höhe des Druckes und der Anwendung von Katalysatoren können die Temperaturen der heißeren Flächen bis auf 800° gehalten werden. Um einen genügenden Wärmeabfall von den heißeren zu den kälteren Flächen zu erreichen, ist es im allgemeinen zweckmäßig die Flächen niedrigerer Temperaturen um mindestens 50°, gegebenenfalls aber viel tiefer unter der Temperatur der heißeren Flächen zu halten. Als besonders zweckmäßig erweist sich für die genügende Kühllhaltung die Benutzung organischer und anorganischer Flüssigkeiten als Kühlmittel, die man gegebenenfalls zur gesteigerten Wärmeabfuhr unter beliebigem Druck sieden lassen kann. Ebenso läßt sich natürlich zur Erzielung der notwendigen Be-

Zone von 0,011 Sekunden.

Das Gas nach der Umsetzung wies folgende Analyse auf:

$H_2$	$C_2H_6$	$CH_4$	$N_2$
45,8%	0,4%	23,2%	3%

dingungen eine Kühlung durch vorbeiströmende Gase erhalten.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen aus gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wobei letztere in einer ersten Reaktionsstufe durch kurzzeitiges Erhitzen auf über 1100° C mindestens teilweise in Acetylen und dieses dann in einer zweiten Reaktionsstufe in der Hitze in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung in der zweiten Reaktionsstufe bei tieferen Temperaturen als die Umwandlung in der ersten Reaktionsstufe und derart erfolgt, daß in einer Apparatur gearbeitet wird; in der durch Gegenüberstellung von Flächen höherer Temperaturen zu Flächen niedrigerer Temperaturen die Überführung des Acetylens in Benzolkohlenwasserstoffe an den Flächen höherer Temperatur eingeleitet und ein unerwünschter Verlauf der Reaktion durch die Nachbarschaft der Flächen niedrigerer Temperatur verhindert wird.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß in beiden Stufen in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittstemperatur des aus der ersten Reaktionsstufe stammenden Gasgemisches bei seinem Eintritt in die zweite Reaktionsstufe so gewählt wird, daß ohne Zusatzheizung die Wärme

- liefernde Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe einsetzt.
3. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem aus der ersten Reaktionsstufe kommenden Gasgemisch das in der zweiten Reaktionsstufe umzusetzende Acetylen abgetrennt wird.
  4. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus der ersten Reaktionsstufe kommenden Gasgemisch das in der zweiten Reaktionsstufe umzusetzende Acetylen angereichert wird.
  5. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht umgesetzten Anteile des Ausgangsgases zwecks weiterer Verarbeitung von neuem in den Prozeß eingeführt werden.
  6. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der zweiten Umsetzung erhaltenen, von den Benzolkohlenwasserstoffen abgetrennten Gasreste erneut zur Umsetzung in mindestens einer der beiden Reaktionsstufen verwendet werden.
  7. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in der zweiten Reaktionsstufe verwendeten relativ kalten Flächenteile aus Rohrwandungen bestehen, die mit Wasser in Berührung sind.
  8. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrwandungen mit Wasser, das unter Druck kocht, in Berührung sind.
  9. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in der zweiten Reaktionsstufe verwendeten relativ kalten Flächenteile aus Rohrwandungen bestehen, die mit einer solchen Flüssigkeit in Berührung sind, welche bei einer die Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe begünstigenden Temperatur siedet.
  10. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeit unter erhöhtem Druck sieden läßt.
  11. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeit unter normalem Druck sieden läßt.
  12. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeit unter vermindertem Druck sieden läßt.
  13. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß in die Apparatur, die zur Durchführung der zweiten Reaktionsstufe benützt wird, zwischen die verschieden temperierten Flächen Körper eingeführt werden, die gute Wärmeleitfähigkeit besitzen.
  14. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Körper von guter Wärmeleitfähigkeit, die zwischen den verschieden temperierten Flächen eingeführt sind, als Träger von Katalysatormassen dienen.
  15. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Reaktion gehende Frischgas zur Kühlung an einer beliebigen Stelle der Umsetzungsapparatur verwendet wird.
  16. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Frischgas zur Kühlung in der zweiten Reaktionsstufe bei der Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe benützt wird.
  17. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wieder verwendete Restgas, dem das Reaktionsprodukt entzogen ist, zur Kühlung an



- einer beliebigen Stelle der Umsetzungsapparat verwendet wird.
18. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13, 14 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas zur Kühlung in der zweiten Reaktionsstufe bei der Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe benützt wird.
  19. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Frischgas und Restgas zur Kühlung an einer beliebigen Stelle der Umsetzungsapparat benützt wird.
  20. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, 13, 14 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Frischgas und Restgas zur Kühlung in der zweiten Reaktionsstufe verwendet wird.
  21. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Reaktionsstufe bei einem vom Atmosphärendruck abweichenden Reaktionsgasdruck gearbeitet wird.
  22. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß eine Erniedrigung des Reaktionsgasdruckes durch Verdünnen des Reaktionsgases mit an der Reaktion nicht beteiligten Gasen vorgenommen wird.
  23. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß eine Erniedrigung des Reaktionsgasdruckes durch Anwendung von Vakuum vorgenommen wird.
  24. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Leichtmetalloxyde verwendet werden.
  25. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Schwermetalle verwendet werden.
  26. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1, 2, 5, 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsapparat mindestens teilweise aus Baustoffen besteht, die Katalysatoren enthalten.
  27. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flächen erhöhter Temperatur durch Heizung bei Temperaturen bis zu 800° C gehalten werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: NAEGELI & Co., Bern.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

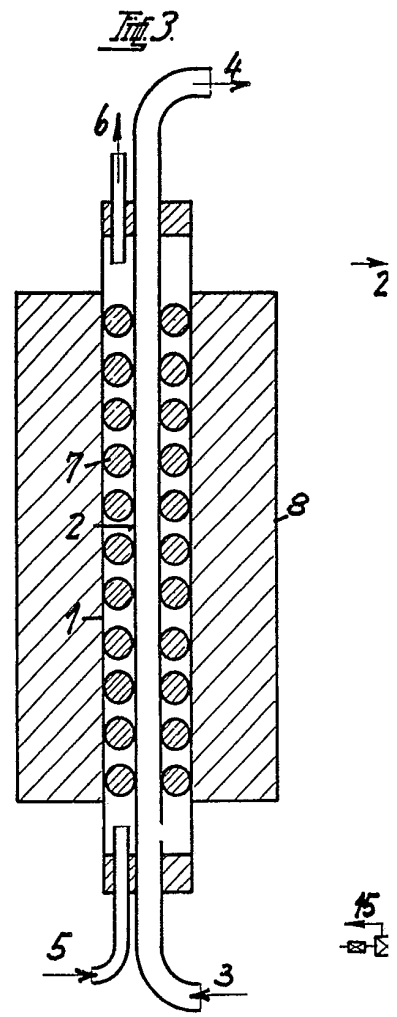
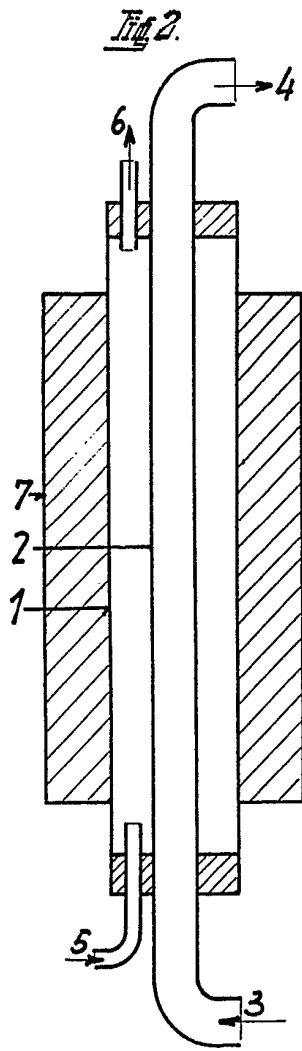


Fig. 1.

