

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/071463 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 2/84 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)  
C07C 9/02 (2006.01)

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn LLP, Theodor-Heuss-Anlage  
12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/066120

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. November 2008 (25.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
07122130.3 3. Dezember 2007 (03.12.2007) EP

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstr. 4, 67434 Neustadt (DE). VOSS, Hartwig [DE/DE]; Weinbietring 19, 67227 Frankenthal (DE). KIESSLICH, Frank [DE/DE]; Patershäuser Str. 3, 63128 Dietzenbach (DE). MACHHAMMER, Otto [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, 68163 Mannheim (DE). DITTMAR, Andrea [DE/DE]; Firlstr. 27, 12459 Berlin (DE). NOACK, Manfred [DE/DE]; Maisweg 92, 12683 Berlin (DE). DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Weedring 66, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). GEORGI, Gabriele [DE/DE]; Krötengasse 3, 12524 Berlin (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2009/071463 A2

(54) Title: OXIDATIVE METHANE COUPLING VIA MEMBRANE REACTOR

(54) Bezeichnung: OXIDATIVE METHANKOPPLUNG VIA MEMBRANREAKTOR

(57) Abstract: The present invention relates to the oxidative coupling of methane to higher alkanes and alkenes, wherein the oxygen is fed into the reaction zone through a gas-tight, mixed transmitting membrane. The oxidative coupling is catalytic, wherein the gas-tight membrane can serve as a catalyst, but a catalyst active in the oxidative coupling of methane can also be used.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die oxidative Kopplung von Methan zu höheren Alkanen und Alkenen, bei der der Sauerstoff durch eine gasdichte, gemischt leitende Membran der Reaktionszone zugeführt wird. Die oxidative Kopplung erfolgt katalytisch, wobei die gasdichte Membran als Katalysator dienen kann, aber auch zusätzlich ein bei der oxidativen Kopplung von Methan aktiver Katalysator eingesetzt werden kann.

### Oxidative Methankopplung via Membranreaktor

Die vorliegende Erfindung betrifft die oxidative Kopplung von Methan zu höheren Alkanen und Alkenen, bei der der Sauerstoff durch eine gasdichte, gemischt leitende Membran der Reaktionszone zugeführt wird. Die oxidative Kopplung erfolgt katalytisch, wobei die gasdichte Membran als Katalysator dienen kann, aber auch zusätzlich ein bei der oxidativen Kopplung von Methan aktiver Katalysator eingesetzt werden kann.

Die bedeutenden Grundchemikalien Ethen und Propen werden zurzeit hauptsächlich durch Cracken von aus Erdöl stammenden höheren Kohlenwasserstoffen gewonnen. Aufgrund der abnehmenden Rohölvorkommen kommt der Erschließung weiterer Rohstoffquellen für die Herstellung von Ethen und Propen eine wachsende Bedeutung zu. Besonders wünschenswert ist der Einsatz des vergleichsweise billigen Rohstoffs Methan. Dieses ist jedoch wegen der vier gleichwertigen, stabilen C-H-Bindungen sehr reaktionsträge in Bezug auf die Bildung neuer C-C-Bindungen. Eine Möglichkeit, diese Reaktionsträgheit zu überwinden, ist die Umsetzung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff und einem Katalysator zu höheren Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Ethen, Propan und Propen sowie H<sub>2</sub>O. Diese Reaktion wird oxidative Kopplung von Methan (OCM) genannt. Als Nebenprodukte, die zudem thermodynamisch stabiler als Ethan und Ethen sind, treten häufig CO und CO<sub>2</sub> auf.

Im Stand der Technik ist die OCM unter die Zufuhr des Sauerstoffs durch sauerstoffpermeable Membranen beschrieben. Hierdurch werden das Arbeiten mit reinem Sauerstoff auf der Sauerstoff zuführenden Seite der Membran sowie die Bildung größerer Mengen explosiver Sauerstoff/Methan-Mischungen vermieden.

F.T. Akin, Y.S. Lin (Catalysis Letters Vol. 78, 2002, 239-242) untersuchten die oxidative Kopplung von Methan in einem Membranreaktor in Form eines Rohrs mit einem geschlossenen Ende („dead-end-tube“) aus einer Bi<sub>1,5</sub>Y<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BYS) Membran. Bei dieser Membran handelt es sich um eine die OCM-katalysierende und selektiv Sauerstoff durchlässige Membran mit Fluoritstruktur. Entlang der Innenseite der Membran wurde Heliumgas, das 2% Methan enthielt, geleitet, entlang der Membran-Außenseite strömte Luft. Die Umsetzung erfolgte bei 900°C. In einfachen Durchgängen wurde als bestes Ergebnis für die oxidative Kopplung eine Ausbeute von  $4,2 \times 10^{-6} \text{ l x h}^{-1}$  bei einer C<sub>2</sub>-Selektivität von 54% erzielt. Die Autoren folgerten aus ihren Ergebnissen, dass hohe C<sub>2</sub>-Ausbeuten bei niedrigen Methankonzentrationen erhalten werden.

X.Tan und K. Li (Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2006, 142-149) führten die oxidative Kopplung von Methan in einen Rohrreaktor aus einer Perowskit-Membran durch. Bei diesem Perowskit handelt es sich um  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_{3-\alpha}$  (LSCS), der auch die OCM-Reaktion katalysiert. Ein Gemisch aus 9,2% Methan in Argon wurde durch den Innenraum des Membranrohres geleitet und Luft bei Atmosphärendruck außen entlang. Bei 950°C wurde eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 15,3% bei einer C<sub>2</sub>-Selektivität von 43,8% erreicht.

S.J. Xu und W.J. Thomson verwendeten zur Untersuchung der oxidativen Kopplung von Methan einen  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fi}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0,4$ ;  $0,6$  für A=Sr;  $x=0,8$  für A=Ba) -Perowskit als Membran in einem Plattenreaktor. Diese Membran ist bei der OCM katalytisch wirksam. Bei 825°C wurden eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 1,1%, eine C<sub>2</sub>-Selektivität von 50 Gew.-% und ein Ethen/Ethan-Verhältnis von 0,4 erhalten. Diese Ergebnisse wurden mit unverdünntem Methan erzielt, die schlechten C<sub>2</sub>-Selektivitäten und -Ausbeuten sind jedoch für eine technische Anwendung nicht relevant.

15

H. Wang, Y. Cong und W. Yang (Catalysis Today, 104, 2005, 160-167) führten Untersuchungen zur oxidativen Kopplung von Methan in einem Rohrreaktor mit einer  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)-Membran durch. Bei 850°C wurde mit einem Feed von 20% Methan in Helium eine C<sub>2</sub>-Selektivität von 50% bei einem Methanumsatz von 3,5% erhalten. Bei Erhöhung der Methankonzentration auf 93% stieg die C<sub>2</sub>-Selektivität auf 62%, wobei keine Angaben über den Methanumsatz oder die C<sub>2</sub>-Ausbeute gemacht werden. In der gleichen Veröffentlichung werden Experimente beschrieben, bei denen sich im Membranreaktor zusätzlich ein Lanthan und Strontium enthaltender Calciumoxid-Katalysator befand, der die OCM-Reaktion katalysiert. Als Feed wurden 20% Methan in Helium eingesetzt. Bei 850°C wurde eine C<sub>2</sub>-Selektivität von 65% bei einem Methanumsatz von 23% erzielt, so dass die C<sub>2</sub>-Ausbeute 15% erreichte.

20

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur oxidativen Kopplung von Methan, das das eingesetzte Methan möglichst effizient nutzt. Dabei sollen wenig Nebenprodukte entstehen, die abgetrennt werden müssen und nicht Wert steigernd weiterverarbeitet werden können. Zudem soll das Verfahren apparativ wenig aufwendig und kostensparend dimensioniert werden können. Vorzugsweise sollen bereits im Stand der Technik bekannte Verfahren zur oxidativen Kopplung von Methan verbessert werden, beispielsweise höhere Raum-Zeit-Ausbeuten in Bezug auf das eingesetzte Methan erreicht werden. Insbesondere soll diese Aufgabe unter Verwendung einer gasdichten, gemischt leitenden Membran gelöst werden.

30

35

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur oxidativen Kopplung von Methan zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in einer Reaktionszone, die mindestens teilweise mit einer gasdichten, gemischt leitenden und selektiv sauerstoffdurchlässigen Membran in Kontakt steht, umfassend die Schritte:

5

- i) Zufuhr eines mindestens 95 Mol-% Methan enthaltenden Gasstroms A in die Reaktionszone,
- ii) Entlangführen eines Sauerstoff enthaltenden Gasstroms B auf der der Reaktionszone abgewandten Seite der Membran,
- 10 iii) Umsetzung des durch die Membran in die Reaktionszone getretenen Sauerstoffs mit dem Methan in der Reaktionszone in Gegenwart eines die oxidative Kopplung von Methan aktivierenden Katalysators,

15

wobei die Konzentration des Sauerstoffs im Austrag aus der Reaktionszone  $\leq 100 \mu\text{mol/l}$  ist.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den großen Vorteil, dass es bei sehr hohen Methankonzentrationen durchgeführt werden kann. Dies vermindert den mitzuführenden Gasballast, der üblicherweise ebenfalls erwärmt und abgekühlt werden muss, beträchtlich. Der Energiebedarf des erfindungsgemäßen Verfahrens reduziert sich somit im Vergleich zu Verfahren, bei denen mit niedrigeren Methankonzentrationen im Eduktstrom gearbeitet wird. Der apparative Aufbau ist im Allgemeinen weniger aufwändig und damit kostengünstiger, beispielsweise aufgrund kleinerer Wärmeaustauscherflächen. Die hohe Methankonzentration erleichtert auch die Abtrennung und Rückführung nicht umgesetzten Methans in  
25 das Verfahren.

30

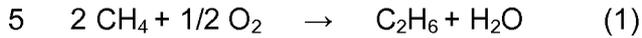
Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in den hohen Selektivitäten, die erreicht werden, so dass nur eine im Vergleich kleine Menge an abzutrennenden Produkten wie CO und CO<sub>2</sub> anfällt. Durch die hohe Konzentration des Methans im Eduktstrom in Verbindung mit der hohen Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens werden auch bei eher niedrigen Umsätzen hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht, die Schwelle zur Wirtschaftlichkeit wird somit schon bei niedrigeren Methanumsätzen überschritten.

35

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlich beschrieben.

Bei der oxidativen Kopplung von Methan handelt es sich um die Umsetzung von Methan in Gegenwart eines Oxidationsmittels zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens

zwei Kohlenstoffatomen. In der Regel erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators. Als Beispiel folgt die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff zu Ethan (Gleichung (1)):



Gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den entstehenden Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen bevorzugt um Ethan und Ethen ( $\text{C}_2$ ), Propan und Propen ( $\text{C}_3$ ).

10

Das Methan kann mit dem Sauerstoff jedoch auch gemäß Gleichung (2):



15

reagieren. Je nach Reaktionsbedingungen kann auch CO entstehen.

Als Oxidationsmittel wird gemäß der vorliegenden Erfindung Sauerstoff eingesetzt, dieser wird der Reaktionszone über eine gasdichte, selektiv sauerstoffdurchlässige und gemischt leitende Membran zugeführt, indem die Reaktionszone mindestens teilweise mit einer solchen Membran in Kontakt steht. Typischerweise wird die Reaktionszone mindestens teilweise von dieser Membran begrenzt, eine Seite der Membran kann eine Seite der Reaktionszone bilden, die Membran kann die Reaktionszone auch fast vollständig umgeben, beispielsweise in Form eines Rohres. Der Sauerstoff enthaltende Gasstrom B wird auf der der Reaktionszone abgewandten Seite der Membran entlang geführt. Der in Gasstrom B enthaltene Sauerstoff tritt durch die Membran in die Reaktionszone.

20

25

Gasdichte, selektiv sauerstoffdurchlässige Membranen sind bekannt. Derartige Membranen gestatten es, Sauerstoff aus Gemischen dieses Elements mit anderen, vorzugsweise mit gasförmigen Elementen, abzutrennen. Die Selektivität beruht dabei auf der Wanderung von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen durch eine Schicht aus bestimmten Materialien. Bevor der Sauerstoff die Membran durchdringt, werden auf einer Seite der Membran Elektronen auf den Sauerstoff übertragen. Es erfolgt dann die Wanderung: Auf der anderen Seite der Membran werden den Oxidionen die Elektronen wieder entzogen, und der Sauerstoff wird frei. Bei diesen Materialien handelt es sich um oxidische Verbindungen, die kristallographische Leerstellen im Gitter aufweisen. Diese Leerstellen im Gitter lassen sich beispielsweise durch Ersetzen von Metallionen in einem gegebenen Oxid durch Ionen einer anderen Wertigkeit erzeugen. So entstehen auf eine relativ einfache Art und Weise so genannte  $\text{O}^{2-}$ -Leerstellen, über die

30

35

der Transport der Sauerstoffionen zum anderen Ende der Membran verläuft. Der Sauerstoff durchdringt die Membran also nicht als gasförmiges Molekül mittels Poren, sondern als Sauerstoffion. Die Membranen sind an sich gasdicht.

- 5 Gemäß der vorliegenden Erfindung werden so genannte gasdichte, gemischt leitende und selektiv sauerstoffdurchlässige Membranen eingesetzt. Diese enthalten ein Material, das die Eigenschaften aufweist, gleichzeitig sowohl selektiv Oxidionen als auch Elektronen zu leiten. Die erforderlichen Leitereigenschaften finden sich nur bei einer begrenzten Anzahl von Materialien. Im Allgemeinen werden bestimmte oxidische Verbindungen mit Kristall-
- 10 strukturen wie Perowskite und Brownmillerite verwendet, die generell mit anderen Kationen dotiert sind, um die Leitfähigkeitseigenschaften und die Temperaturbeständigkeit der Membranen zu erhöhen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Membran ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Verbindungen:

15

- a) Verbindungen der allgemeinen Fluoritsstruktur  $(A)^{2+}F_2$  und  $(A)^{4+}O_2$  mit A ausgewählt aus Ca, Zr, Bi, La, Lanthanoiden, W und Nb, wobei (A) eine Kombination aus mindestens zwei verschiedenen der aufgeführten Elemente sein kann und die Kombination als Ganzes die angegebene Wertigkeit aufweist;
- 20
- b) Perowskit der allgemeinen Struktur  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$  mit  $A \neq A'$ , mit A, A' ausgewählt aus der Gruppe 2 des Periodensystems der Elemente (PSE, Nomenklatur nach IUPAC) La und Lanthanoiden,
- 25  $B \neq B'$  mit B, B' ausgewählt aus Ce, Ti, Zr, Sn, Tb, Pr, Th, Y, Gd, Nb, Bi, Nd, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Mischungen daraus,  
 $0 \leq x, y < 1$  und  
 $0 \leq \delta < 3$ ;
- 30 c) Brownmillerit der allgemeinen Struktur  $A_x A'_x A''_{2-(x+x')} B_y B'_y B''_{2-(y+y')} O_{5+z}$  mit  $A \neq A'$  und  $A''$ , mit A ausgewählt aus La und den Lanthanoiden, A' und A'' ausgewählt aus La, den Lanthanoiden und der Gruppe 2 des PSE,  
 $B \neq B'$  und  $B''$ , mit B, B' und B'' ausgewählt aus Mg und den Gruppen 3 bis 12 des PSE,
- 35  $0 < x < 2, 0 < x' < 2$  und  $x + x' \leq 2$ ,  
 $0 < y < 2, 0 < y' < 2$  und  $y + y' \leq 2$  und

$z = x \cdot W(A) + x' \cdot W(A') + (2-x-x') \cdot W(A'') + y \cdot W(B) + y' \cdot W(B') + (2-y-y') \cdot W(B'')$  - 5, wobei W jeweils die Ladung von A, A', A'', B, B' und B'' angibt;

- d) Verbindungen der allgemeinen Struktur  $(AA')(BB')_2O_4$  mit  
5 A, A', B und B' wie unter c) definiert; und
- e) Verbindungen der allgemeinen Struktur  $(AA')_2(BB')O_4$  mit  
A, A', B und B' wie unter c) definiert.
- 10 Beispiele sind die Perowskite  $BaFeCoZrO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ ,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ,  $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_3$ ,  $La_{0,8}Ba_{0,2}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$  oder für die Fluoritstruktur allgemein Mischungen aus  $Bi_2O_3$  mit  $Y_2O_3$  wie  $Bi_{1,5}Y_{0,3}Sm_{0,2}O_3$ .

Vorzugsweise wird als Membran ein Perowskit der Struktur  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$  mit A = Ba, A' = Fe, B = Co, B' = Zr,  $0 \leq x, y < 1$  und  $0 \leq \delta < 3$  eingesetzt.  
15

Die Membranen können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise von T. Schiestel et al., J. Membr. Sci 258 (2005), Seiten 1 bis 4 beschrieben. Üblicherweise werden die für die Membranen verwendeten Metalloxide  
20 aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze hergestellt, geeignet sind beispielsweise die Nitrate, Hydroxide, Oxalate und Halogenide. Die wässrigen Lösungen werden beispielsweise nach der Citrat-Methode, der Citrat-EDTA-Methode oder mit der Glycin-Nitrat-Verbrennungssynthesetechnik in feste Pulver überführt und gegebenenfalls getrocknet. Diese Feststoffe können anschließend bei Temperaturen von 300° C bis 900° C, bevorzugt bei 500° C bis 700° C kalzinieren werden.  
25

Im Sol-Gel-Verfahren werden die entsprechenden Metallsalze in Alkohol gelöst oder suspendiert, so dass sich Alkoholate der Metalle bilden. Durch Wasserzugabe hydrolysieren die Metallalkoholate, es bilden sich vernetzte und/oder höhermolekulare Metall-Hydroxid-  
30 Strukturen in Form von hochviskosen Gelen aus. Diese werden dehydratisiert und üblicherweise bei 600 bis 700°C thermisch behandelt.

Die Kalzinierung erfolgt üblicherweise mit Luft oder einem Gemisch aus Luft und Stickstoff. Die Feststoffe können vor und/oder nach dem Kalzinieren gemahlen werden, um beispielsweise eine bestimmte Größenverteilung der Partikel einzustellen.  
35

Zur Herstellung der Membranen können auch die entsprechenden Metalloxide oder Carbonate direkt eingesetzt werden. Es können auch mittels Festkörpersynthese hergestellte Metalloxide zur Membranherstellung eingesetzt werden.

- 5 Die kalzinierten Oxide können anschließend zu Platten oder Scheiben und anderen Geometrien verpresst werden. Die durch Pressen hergestellten Geometrien können durch weitere formgebende Schritte wie Fräsen oder Bohren weiter bearbeitet werden. So lassen sich beispielsweise aus einem Zylinder durch Bohren Rohre herstellen, diese können zwei offene Enden aufweisen, aber auch ein geschlossenes Ende besitzen. Anschließend erfolgt die Sinterung bei 800 bis 1600 °C.

Die nicht kalzinierten Feststoffe lassen sich jedoch auch mit Bindemitteln oder Polymeren zu einer formbaren Masse vermischen, die anschließend in die gewünschte Form extrudiert wird. Insbesondere rohrförmige Membranen können durch Extrusion hergestellt werden. Die extrudierten Formkörper werden anschließend langsam auf Temperaturen im Bereich 150°C bis 400°C erhitzt, um die Bindemittel oder Polymeren zu zersetzen und die gasförmigen Zersetzungsprodukte zu entfernen. Anschließend werden die Membranen üblicherweise bei Temperaturen von 800°C bis 1600°C für 2 bis 12 Stunden gesintert.

Rohrförmige Membranen lassen sich auch durch Spinnverfahren herstellen. Die so hergestellten Membranen werden auch Hohlfasermembranen genannt. Der Einsatz von Hohlfasermembranen als gasdichte, gemischtleitende Membranen ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Herstellung derartiger Hohlfasermembranen ist beispielsweise in der DE 2919510 beschrieben. Für diese Verfahren wird eine Spinnlösung oder -suspension hergestellt, die ein organisches, faserbildendes Polymer, ein für das eingesetzte Polymer geeignetes Lösungsmittel sowie die für die Membran ausgewählte oxidische Verbindung enthält. Die entsprechenden Metallnitrate können beispielsweise mittels wässriger Ammoniumhydroxidlösung hydrolysiert werden, um den Vorläufer der oxidischen Verbindung zu erhalten. Diese Vorläuferverbindung wird anschließend mit der Polymerlösung vermischt. Die oxidische Verbindung liegt in gleichmäßig dispergierter Form vor. Dies lässt sich beispielsweise durch Mahlen der Spinsuspension in einer Kugelmühle erreichen. Die Spinnlösung oder -suspension wird durch eine Hohlfaser-Spinn Düse extrudiert. Dieser Schritt kann im Nass- oder Trockenspinverfahren durchgeführt werden. Das Nassspinnverfahren ist gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Dabei wird die Spinsuspension in ein Koagulierungsbad extrudiert. Das Koagulierungsbad enthält eine Flüssigkeit, in der das verwendete Polymer schlecht oder nicht löslich ist, die Flüssigkeit wird auch als Fällungsmittel bezeichnet. Üblicherweise wird das Fällungsmittel auch in den Innenraum der gebildeten Faser eingespritzt. Erfindungsgemäß wird bevorzugt Polysulfone zur Faserbil-

5 dung genutzt, dabei handelt es sich um Polymere mit der Sulfongruppe - (SO<sub>3</sub>) - als charakteristisches Kettenelement. Dazu zählen als Untergruppen die Polyarylsulfone, Polyethersulfone und Polyarylethersulfone. In Verbindung mit den Polysulfonen wird in einer bevorzugten Ausführungsform N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Wasser als Fällungsmittel eingesetzt.

10 Nach der Koagulation kann die Faser zur Entfernung von Lösungsmittel mit einem Nicht-Lösungsmittel für das Polymer gewaschen werden. Üblicherweise werden die Polymerfasern anschließend bei Temperaturen von 0°C bis 90°C getrocknet.

15 Darauf folgt die Entfernung des Polymeren durch Erhitzen bis zur Zersetzung und/oder Reaktion des organischen Polymers. Dies erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von 500°C bis 800°C. Die so erhaltenen Fasern werden anschließend bei Temperaturen von 1000°C bis 1600°C gesintert, um die entsprechenden Kristallstrukturen zu erzeugen.

20 Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt der Kontakt zwischen Reaktionszone und Membran bevorzugt über eine möglichst große Fläche, so dass das Verhältnis der Kontaktfläche zum Volumen der Reaktionszone möglichst groß ist. Vorzugsweise erstreckt sich die Membran entlang zumindest des wesentlichen Teils der Reaktionszone. Dies erlaubt eine gleichmäßige Zufuhr des Sauerstoffs in die Reaktionszone, so dass der für die OCM benötigte Sauerstoff nach Möglichkeit an allen Stellen in der Reaktionszone in ausreichender Menge vorhanden ist, ohne dass lokale Spitzen der Sauerstoffkonzentration auftreten, wie sie bei Zugabe des Sauerstoffs an nur einer eng begrenzten Stelle in die Reaktionszone vorkommen.

25 Ein besonders vorteilhaftes Verhältnis von Kontaktfläche zu Volumen der Reaktionszone zeigen rohrförmige Membranen, die eine gleichmäßige radiale Sauerstoffzufuhr in die Reaktionszone ermöglichen, sowie flächige Membranen, die derartig dimensioniert und angeordnet sind, dass sie mit einem möglichst großen Teil der Reaktionszone in Kontakt stehen. So kann eine flächige Membran eine ganze Seite einer Reaktionszone einnehmen. Weiterhin wird ein besonders vorteilhaftes Verhältnis von Kontaktfläche zu Volumen der Reaktionszone durch mindestens zwei mit ihren flächigen Seiten parallel zueinander angeordnete Membranscheiben realisiert, zwischen denen sich entweder die Reaktionszone befindet, oder aber das sauerstoffhaltige Gas zugeführt wird. In der ersten Ausführungsform kann die Reaktionszone von zwei Seiten mit Sauerstoff versorgt werden, in der zweiten Ausführungsform befindet sich jeweils eine Reaktionszone auf den jeweils einander abgewandten Seiten der Membranen, insgesamt sind in dieser Ausführungsform zwei Re-

aktionszonen vorhanden, denen mit dem gleichen Gasstrom B Sauerstoff zugeführt wird. Diese Art der Anordnung kann auch durch eine Anzahl parallel angeordneter Membranscheiben oder -platten verwirklicht werden, wobei sich zwischen zwei Membranen jeweils abwechselnd eine Reaktionszone und die Zufuhr des sauerstoffhaltigen Gases befinden.

5

Bevorzugt werden gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung rohrförmige Membranen eingesetzt.

10

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden bevorzugt flächige Membranen in Form von Scheiben oder Platten verwendet.

15

Die Wandstärke der rohrförmig eingesetzten Membranen beträgt üblicherweise 0,1 bis 2 mm, bevorzugt 0,15 bis 1,5 mm. Werden die Membranen in Form von Hohlfasern eingesetzt, weisen diese Durchmesser von 1 bis 1,5 mm, bevorzugt 1,0 bis 1,1 mm und Wandstärken von 150 bis 300  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 150 bis 200  $\mu\text{m}$  auf

20

Bei Verwendung von flächigen Membranen, die üblicherweise in Form von Platten oder Scheiben vorliegen, sind verschiedene Geometrien wie Kreis, Rechteck oder Quadrat möglich. Flächige Membranen werden bevorzugt durch Pressen der Mischoxidpulver mit anschließendem Sintern hergestellt. Üblicherweise liegt die Dicke der flächigen Membranen bei 0,2 bis 2 mm, bevorzugt 0,2 bis 0,5 mm.

25

Um den Sauerstoff in der Reaktionszone zur Verfügung zu stellen, wird ein Sauerstoff enthaltender Gasstrom B entlang der der Reaktionsgrenze abgewandten Seite der Membran geführt. Der Sauerstoff enthaltende Gasstrom B enthält mindestens 10 Mol-% Sauerstoff, bevorzugt mehr als 15 Mol-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Mol-% Sauerstoff. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Gasstrom B Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt. Die eingesetzte Luft wird gegebenenfalls von Verunreinigungen, insbesondere Öl aus Pumpen oder Kompressoren, befreit und gegebenenfalls getrocknet. Es kann auch im Wesentlichen reiner Sauerstoff eingesetzt werden.

30

35

Die erwünschten Reaktionsprodukte der OCM Ethan, Ethen, Propan und Propen sind deutlich reaktiver als das sehr reaktionsträge Methan. Ist zuviel Sauerstoff in der Reaktionszone vorhanden bzw. der OCM-Katalysator überbelegt, reagiert der überzählige Sauerstoff mit den Reaktionsprodukten wie Ethan, Ethen, Propan und Propen zu CO und CO<sub>2</sub>, dadurch vermindert sich die Selektivität und die Menge an Nebenprodukten steigt an. Ist hin-

gegen zu wenig Sauerstoff in der Reaktionszone und auf dem Katalysator vorhanden, wird der Methanumsatz unnötig verringert.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Flüsse der Gasströme A und B, die Konzentration des Sauerstoffs im Gasstrom B, die Wahl der Materialien für die sauerstoffdurchlässige Membran und des OCM-Katalysators, der Partialdruckunterschied des Sauerstoffs auf beiden Seiten der Membran, Temperatur, Verweilzeiten sowie die Dimensionierung der Reaktionszone und ähnliche Reaktionsparameter derart aufeinander abgestimmt, dass der durch die Membran in die Reaktionszone hindurch tre-  
10 tende Sauerstoff im Wesentlichen in Analogie zu Gleichung (1) mit Methan zu Kohlenwasserstoffen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen reagiert.

Bevorzugt wird der in die Reaktionszone getretene Sauerstoff bei der OCM möglichst vollständig verbraucht, der aus der Reaktionszone austretende Produktgasstrom weist einen  
15 möglichst geringen Rest-O<sub>2</sub>-Gehalt auf. Bevorzugt wird der Sauerstoff im Wesentlichen vollständig verbraucht. Im Wesentlichen vollständig verbraucht bedeutet, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Austrag aus der Reaktionszone bei höchstens 100 µmol/l, bevorzugt bei höchstens 75 µmol/l, besonders bevorzugt bei höchstens 50 µmol/l, ganz besonders bevorzugt bei höchstens 20 µmol/l und insbesondere bevorzugt bei höchstens 10  
20 µmol/l, bezogen auf den Reaktionsaustrag, liegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsaustrag 0 µmol/l.

25 In die Reaktionszone wird der methanhaltige Gasstrom A eingeführt. Der erfindungsgemäß eingesetzte Gasstrom A enthält mindestens 95 Mol-% Methan, bevorzugt mindestens 97 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 99 Mol-% Methan. Das im Gasstrom A enthaltene Methan kann aus Erdgas oder der Erdölraffination stammen, synthetisch beispielsweise durch die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt worden sein oder aus regenerativen Quellen wie Biogas gewonnen worden sein.  
30

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Erdgas, das mindestens 95 Mol-% Methan enthält, eingesetzt. Die typische Zusammensetzung von Erdgas sieht folgendermaßen aus: 75 bis 99 Mol-% Methan; 0,01 bis 15 Mol-% Ethan; 0,01 bis 10 Mol-% Propan; bis zu 0,06 Mol-% Ethan und höhere Kohlenwasserstoffe, bis 0,03 Mol-% Schwefelwasserstoff, bis zu  
35 0,015 Mol-% Stickstoff und bis zu 0,05 Mol-% Helium.

In einer Ausführungsform kann das direkt bei der Erdölraffination anfallende methanhaltige Gas eingesetzt werden, evtl. nach einer dem Fachmann bekannten Reinigung.

5 In einer weiteren Ausführungsform kann der Methan enthaltende Gasstrom A auch Biogas sein, gegebenenfalls nach einer dem Fachmann bekannten Reinigung. In diesem Fall kann der Gasstrom A zusätzlich noch Ammoniak, Spuren von niederen Alkoholen und weitere, für Biogas typische Beimischungen enthalten.

10 In der Regel kann der Gasstrom A noch Ethan, Propan, gegebenenfalls Butan und höhere Kohlenwasserstoffe sowie gegebenenfalls aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Zusätzlich kann der Gasstrom A Gase aus der Gruppe umfassend Stickstoff und die Edelgase Helium, Neon und Argon in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Mol-% enthalten.

15 Weiterhin können sich im Gasstrom A Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und andere Verunreinigungen befinden.

20 Erfindungsgemäß wird die OCM in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysator können generell alle Verbindungen eingesetzt werden, von denen bekannt ist, dass sie die OCM katalysieren. Üblicherweise enthalten die OCM-Katalysatoren Oxide der Elemente ausgewählt aus Erdalkali, Lanthanoide, La, Zn, Mn, Pb, W und Mischungen davon. Bevorzugt sind Oxide von Mg, Ca, La, Sm, W.

25 Diese Oxide können mit weiteren Elementen, die aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalielemente, La, Lanthanoide, Mn, Sn, Co, Fe, Ni, Al und Gemischen davon ausgewählt sind, dotiert sein. Bevorzugt erfolgt die Dotierung mittels Elementen ausgewählt aus Li, Na, Sr, Mn und Gemischen davon.

30 Generell können die OCM-Katalysatoren geträgert oder ungeträgert eingesetzt werden. Als Träger kommen die dem Fachmann bekannten Materialien in Frage, insbesondere ein oder mehrere Oxide eines oder mehrerer Elemente ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Ti, Zr, Y, Ce, La, Mg und Gemische davon. Zu diesen Oxiden gehören beispielsweise  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Zeolithe,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  in monokliner und tetragonaler Kristallform.

35 Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  sowie tetragonales und monoklines  $\text{ZrO}_2$ .

Bevorzugt werden gemäß der vorliegenden Erfindung Katalysatoren, die Wolfram enthalten, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind mit weiteren Metallen dotiertes Wolfram-Oxid enthaltende, ganz besonders bevorzugt mit Mangan und Natrium dotiertes Wolfram-Oxid enthaltende, insbesondere  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4$  enthaltende OCM-Katalysatoren.

5

Die geträgerten Katalysatoren werden nach den dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt. Üblicherweise wird der Träger mit einer Lösung mindestens eines Precursors imprägniert. Die Imprägnierung kann nach der incipient-wetness Methode erfolgen, bei der das poröse Volumen des Trägers durch in etwa gleiches Volumen an Imprägnierlösung  
10 aufgefüllt wird und man - ggf. nach einer Reifung – den Träger trocknet; oder man arbeitet mit einem Überschuss an Lösung, wobei das Volumen dieser Lösung größer ist als das poröse Volumen des Trägers. Hierbei wird der Träger mit in der Imprägnierlösung gemischt und ausreichend lange gerührt. Weiterhin ist es möglich, den Träger mit einer Lösung des Metall-Precursors zu besprühen. Eine andere Möglichkeit ist das Slurry-Verfahren, bei dem  
15 zu einer wässrigen Suspension des Trägers wässrige Metallsalzlösungen (Precursoren) der gewünschten Metalle zugegeben werden, die Mischung wird homogenisiert und das Wasser abgedampft. Der erhaltene Feststoff wird getrocknet, schrittweise bis zur Zersetzung der Precursoren erhitzt und anschließend kalziniert.

20 Aber auch andere dem Fachmann bekannte Herstellmethoden, wie z.B. Fällung, Chemical Vapor Deposition, Soltränkung etc. sind möglich.

Geeignete Precursoren sind die jeweiligen Metallsalze, u.a. Halogenide, insbesondere Chlorid, Nitrat, Acetat, alkalische Carbonate, Formiat, Oxalat, Citrat, Tartrat, metallorganische Verbindungen und Komplexe. Letztere können als Liganden Acetylacetonat,  
25 Aminoalkohole, Carboxylate wie Oxalate, Citrate etc. oder Hydroxycarbonsäuresalze, etc. enthalten.

Das Trägern des OCM-Katalysators erhöht die thermische Stabilität und nutzt das katalytisch wirksamen Materials aufgrund der erhöhter Oberfläche besser aus, zudem gibt es die  
30 Möglichkeit, den Katalysator in Bezug auf die Anzahl der katalytisch wirksamen Stellen, an denen die zu katalysierende Reaktion abläuft, zu beeinflussen, die Konzentration an aktiven Stellen im Vergleich zum ungeträgerten Katalysator quasi zu „verdünnen“. Dies erlaubt zum einen eine bessere Kontrolle der auftretenden Reaktionswärme, so dass keine unerwünschten Temperaturgradienten oder –spitzen auftreten und zum anderen lässt sich auf  
35 diese Weise die Anzahl an aktiven Stellen des Katalysators und die jeweilige Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone aneinander anpassen.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Wolframoxid enthaltenden Katalysatoren können geträgert und ungeträgert eingesetzt werden, bevorzugt sind geträgerte Wolframoxid enthaltenden Katalysatoren, insbesondere bevorzugt ist Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> auf SiO<sub>2</sub>.

- 5 Der Träger kann gegebenenfalls übliche, dem Fachmann bekannte Hilfsmittel enthalten. Diese sind geeignet, die Formgebung des Trägers zu erleichtern. Übliche Hilfsmittel sind beispielsweise Graphit und Wachse, es können jedoch auch Siliziumdioxid und Aluminiumoxid als Hilfsmittel eingesetzt werden. Ein weiteres gebräuchliches Hilfsmittel sind Po-
- 10 renbildner. Diese Hilfsmittel können entweder selbst zugesetzt werden oder in Form ihrer Precursoren, die sich vom Kalzinieren in den entsprechenden Hilfsstoff umwandeln.

Der OCM-Katalysator kann in verschiedenen Geometrien eingesetzt werden, bevorzugt in Tabletten, Kugeln, Splitt, Monolithe usw., die eine Schüttung des Katalysators im Reaktor erlauben. Bevorzugt weisen die Geometrien eine Größe  $\leq 100 \mu\text{m}$  auf.

15

- In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden flächige Träger für den Katalysator eingesetzt, vorzugsweise in Form von Scheiben oder Rohren. Die Größe der Scheiben bzw. die Länge und der Durchmesser der Rohre werden dabei vorzugsweise an die verwendete Membrangeometrie angepasst. Die Träger enthalten ein poröses, iner-
- 20 tes und gasdurchlässiges Material, das vorzugsweise bei den in der Reaktionszone herrschenden Bedingungen stabil ist. Solche Trägermaterialien sind beispielsweise poröses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und tetragonales ZrO<sub>2</sub>, bevorzugt ist poröses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Auf diese flächigen Träger wird das aktive Katalysatormaterial, das ungeträgert oder seinerseits schon nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren geträgert vorliegen kann, beispielsweise in Form
- 25 einer Beschichtung oder Schüttung aufgebracht.

- Bevorzugt wird die Schicht aus katalytisch aktivem Material auf der der Membran abgewandten Seite des flächigen Trägers aufgebracht. Der flächige Träger befindet sich somit zwischen Katalysator und Membran. Diese Ausführungsform besitzt den großen Vorteil,
- 30 Reaktionen zwischen Katalysator und Membran, die zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Membran führen können, zu minimieren.

- Bei Einsatz einer rohrförmigen Membran wird der Katalysator besonders bevorzugt auf die Außenseite eines rohrförmigen porösen Trägers aufgebracht, der einen größeren Innendurchmesser als die Membran besitzt und im Reaktor über die Membran gestülpt.
- 35

Ebenso besonders bevorzugt wird bei Einsatz einer rohrförmigen Membran der Katalysator auf die Innenseite eines rohrförmigen porösen Trägers mit kleinerem Außendurchmesser als die Membran aufgebracht und der poröse Träger im Reaktor im Inneren der Membran angeordnet.

5

In einer weiteren Ausführungsform wird der OCM-Katalysator in Form einer Schüttung in die Reaktionszone einbracht.

10

In einer weiteren Ausführungsform werden die vorstehend beschriebenen flächigen, porösen Träger auch als Abstandhalter zwischen Membran und Katalysatorschüttung eingesetzt, d.h. zwischen Membran und OCM-Katalysator wird ein solcher poröser Träger angeordnet, um den direkten Kontakt zwischen Membran und OCM-Katalysator zu verhindern.

15

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt die direkte Auftragung der katalytisch wirksamen Schicht auf die Membran dar.

20

Als Reaktoren können alle für Gasphasenreaktionen, bei denen eine Komponente über eine Membran in die Reaktionszone eindosiert oder aus der Reaktionszone abgetrennt wird, geeignete Reaktortypen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß sind Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Plattenreaktoren bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Rohr- und Rohrbündelreaktoren, insbesondere Rohr- und Rohrbündelreaktoren, die durch Spinnverfahren hergestellte Hohlfasern als Membranen enthalten.

25

Wenn Rohr- oder Rohrbündelreaktoren, die rohrförmige Membranen zur Sauerstoffdosierung enthalten, eingesetzt werden, kann die OCM im Innenraum der Membranröhre, oder außerhalb zwischen der Außenseite der Membranröhre und der Innenwand des Reaktors durchgeführt werden. Befindet sich der OCM-Katalysator im Inneren der Membran, wird der Sauerstoff enthaltende Gasstrom B zwischen Außenwand der Membran und Reaktorinnenwand entlang geführt. Befindet sich der OCM-Katalysator zwischen Membranaußenwand und Reaktorinnenwand, wird der Gasstrom B durch den Innenraum der Membran geleitet. Vorzugsweise wird der Gasstrom B durch das Innere der Membran geleitet, die OCM-Reaktion findet dann zwischen Außenwand der Membran und Reaktorinnenwand statt.

30

35

Bei Einsatz eines Plattenreaktors werden üblicherweise scheiben- oder plattenförmige Membranen verwendet, diese Membranen werden vorzugsweise durch Verpressen und Sintern zwischen 1000°C und 1300°C hergestellt. Der geträgerte oder ungeträgerte Kataly-

sator kann sich als Schicht direkt auf der Membran befinden, oder als Schüttung zwischen Membran und Reaktorinnenwand oder zwischen zwei Membranen.

5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Membran eingesetzt, die gleichzeitig die OCM katalysiert. Beispiele für gemischt leitende, selektiv sauerstoffdurchlässige Materialien mit gleichzeitiger katalytischer Aktivität bei der OCM sind beispielsweise Mischoxide vom Fluorittyp wie  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  und Li-MgO und Perowskite, beispielsweise  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$  mit  $\text{A} \neq \text{A}'$  und A, A' ausgewählt aus der Gruppe 2 des PSE, La und Lanthanoiden,  $\text{B} \neq \text{B}'$  und B, B' ausgewählt aus Ce, Ti, Zr, Sn, Tb, Pr, Th, Y, Gd, Nb, Bi, Nd, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Mischungen daraus,  $0 \leq x, y < 1$  und  $0 \leq \delta < 3$ .

15 Welche der vorstehend unter (a) bis (e) als gasdichte, gemischt leitende und selektiv sauerstoffdurchlässige Membranen geeignete aufgeführten Verbindungen zugleich auch als Katalysator für die OCM wirken, lässt sich vom Fachmann experimentell einfach herausfinden, beispielsweise durch die folgenden Schritte:

20 Verpressen des oxidischen Materials zu einer Membran; Sintern des Presslings bei Temperaturen oberhalb der Reaktionstemperatur der OCM; Einbau der Membran in einen entsprechenden Reaktor und Durchführung der Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung unter nicht-reaktiven Bedingungen, indem auf der einen Seite der Membran Luft, auf der anderen Seite ein nicht-reaktives Gas wie Stickstoff, Helium oder Argon entlang geführt wird. Anschließend wird dem Stickstoff, Helium oder Argon Methan zugemischt, die Menge des zugemischten Methans schrittweise erhöht, wobei die Menge des nicht-reaktiven Gases im  
25 Gegenzug verringert wird, bis der Gasstrom 100 % Methan enthält.

Der Reaktionsaustrag wird auf die gegebenenfalls entstehenden Reaktionsprodukte  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$  untersucht, ebenso kann die Anwesenheit von CO und  $\text{CO}_2$  bestimmt werden.

30 Wird eine die OCM katalysierende Membran eingesetzt, wird gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kein weiterer Katalysator für die OCM eingesetzt.

35 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird bei Einsatz einer OCM katalysierenden Membran mindestens eine weitere, die OCM katalysierende Verbindung in die die Reaktorzone eingebracht.

Die OCM wird üblicherweise bei Temperaturen von 600° C bis 1000°C, bevorzugt zwischen 700° C und 900°C durchgeführt.

5 Der Partialdruckunterschied zwischen der dem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom B zugewandten Seite der Membran und der der Reaktionszone zugewandten Seite beträgt 0,02 bis 5 bar, vorzugsweise 0,1 bis 3 bar.

Die Verweilzeit für den Methan enthaltenden Gasstrom A beträgt 0,09 bis 46 l x h<sup>-1</sup>, bevorzugt 0,09 bis 0,88 l x h<sup>-1</sup> und besonders bevorzugt 0,27 bis 0,46 l x h<sup>-1</sup>.

10

Der Fluss des Sauerstoff enthaltenden Gasstroms B liegt zwischen 1 bis 500 ml/min, bevorzugt von 10 bis 400 ml/min, bevorzugt von 50 bis 100 ml/min. Bei Verwendung von Luft als Gasstrom B beträgt die Gasgeschwindigkeit 10 bis 500 ml/min, bevorzugt 150 bis 200 ml/min.

15

Erfindungsgemäß beträgt die Verweilzeit von 0,09 bis 46 l x h<sup>-1</sup>, bevorzugt von 0,09 bis 0,88 l x h<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 0,27 bis 0,46 l x h<sup>-1</sup> für den Gasstrom B.

20 Erfindungsgemäß werden hohe Selektivitäten und relativ niedrigen Mengen an Nebenprodukten erreicht, in Verbindung mit der erfindungsgemäß hohen Konzentration des Methans im Gasstrom A ergeben sich hierdurch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.

25 Die Reaktionsbedingungen, d.h. Temperatur, Flussgeschwindigkeiten der Gasströme A und B, Konzentration des Sauerstoffs im Gasstrom B, Sauerstoffdurchlässigkeit der Membran, Partialdruckunterschied des Sauerstoffs zwischen der der Reaktionszone abgewandten Seite der Membran und der der Reaktion zugewandten Seite der Membran, Verweilzeiten, Reaktordimensionierung werden erfindungsgemäß derart gewählt, dass Umsätze von mindestens 1,5 %, bevorzugt von mindestens 3 %, besonders bevorzugt von 5 % und ganz besonders bevorzugt von mindestens 7 %, bezogen auf das eingesetzte Methan, erreicht werden.

30

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

### Beispiele

35

Die Oxidative Kopplung von Methan wurde in einem Rohrreaktor mit als Hohlfasern im Nass-Spinverfahren hergestellten Perowskitmembranen des Typs BaFeCoZrO<sub>3-δ</sub> durchge-

führt. Dieser Perowskit wirkt nicht katalytisch auf die OCM, wie in einem Blindversuch experimentell bestätigt wurde. Als Katalysator wurde auf  $\text{SiO}_2$  geträgertes  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Mn eingesetzt, der  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Mn-Gehalt betrug 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des geträgerten Katalysators. Mit diesem geträgerten Katalysator wurde ein poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr

5 beschichtet.

Membranen:

Es wurden 2 Membranen mit unterschiedlicher Sauerstoffpermeationsgeschwindigkeit  $J_{\text{O}_2}$  eingesetzt.  $J_{\text{O}_2}$  wurde vor Versuchsbeginn unter nicht-reaktiven Bedingungen gegen einen Argonfluss bei 150 ml/min anstelle des methanhaltigen Gasstroms A bestimmt.  $J_{\text{O}_2}$  der Membran 1 betrug  $2,7 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ , für die Membran 2 lag dieser Wert bei  $1,8 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ .

10

Katalysatorsynthese gemäß der Slurry-Methode:

Eine wässrige Lösung aus 6,27 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 1,59 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Silica-Gel (Grade 40) bei Raumtemperatur gegeben. Die Mischung wurde bei  $80^\circ\text{C}$  homogenisiert und das Wasser im Rotationsverdampfer langsam abgedampft. Die Aufschlämmung (Slurry) wurde über Nacht bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde die Mischung schrittweise auf  $170^\circ\text{C}$  aufgeheizt, bis sich die Nitrate vollständig zersetzt hatten. Daran schloss sich bei  $900^\circ\text{C}$  eine achtstündige Kalzinierung an.

15

20

Beschichtung des porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohrs:

Eine Suspension aus 100 mg des nach obiger Vorschrift hergestellten Katalysators in 2 ml Wasser wurde auf ein 6 cm langes, poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr aufgetragen und bei  $90^\circ\text{C}$  für eine Stunde im Trockenschrank getrocknet.

25

Anordnung im Reaktor

30

Das mit dem Katalysator beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr wies einen größeren Innendurchmesser auf als der Außendurchmesser der Perowskit-Hohlfaser. Die Perowskit-Hohlfaser wurde in einem Rohrreaktor in der Mitte angeordnet und das mit Katalysator beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr wurde über die Membran geschoben. Der Sauerstoff enthaltende Gasstrom B wurde durch das Innere der Perowskit-Hohlfaser geführt, der Methan enthaltende Gasstrom wurde zwischen Perowskit-Hohlfaser-Außenwand und Reaktorinnenwand geleitet. Die Reakti-

35

onszone befand sich somit zwischen der Außenwand der Perowskit-Hohlfaser und der Innenwand des Reaktors. Die Reaktorzone betrug 6 cm, das Reaktionsvolumen lag bei 6,8 cm<sup>3</sup>.

- 5 Vor Beginn der Reaktion wurde der Reaktor mit einer Heizrate von 10°C/min auf 850°C aufgeheizt.

Als sauerstoffhaltiger Gasstrom B wurde Luft eingesetzt, als methanhaltiger Gasstrom A wurde Methan mit einer Reinheit von 99,995 % eingesetzt.

10

Tabelle 1:

Reaktionstemperatur	850°C
Druck sauerstoffhaltige Seite (Luft)	2 bar
Gasfluss Luft	150 ml/min
Druck methanhaltige Seite	1 bar

- 15 Die Experimente wurden mit unterschiedlichen Methanflüssen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.  $S_{C_2}$  bezeichnet die Selektivität der Umsetzung zu Ethan und Ethen, sie wird berechnet aus der Menge des Methans, der zu Ethen und Ethan reagiert, geteilt durch die Gesamtmenge umgesetzten Methans.  $S_{C_2+C_3}$  bezeichnet die Selektivität der Umsetzung zu Ethan, Ethen, Propan und Propen sie wird analog zu  $S_{C_2}$  berechnet.  $X_{CH_4}$  bezeichnet die Menge des umgesetzten Methans, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Methans.  $X_{O_2}$  bezeichnet den Umsatz des umgesetzten Sauerstoffs bezogen auf den in die Reaktionszone getretenen Sauerstoffs.  $Y_{C_2}$  bezeichnet die Ausbeute an Ethan und Ethen, bezogen auf das gesamte eingesetzte Methan.
- 20

25

Tabelle 2: Selektivitäten, Umsätze und O<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktionsaustrag (erfindungsgemäß)

Methanfluss	$S_{C_2}$	$S_{C_2+C_3}$	$X_{CH_4}$	O <sub>2</sub> -Konzentration im Reaktionsaustrag	$Y_{C_2}$
3 ml/min:	84 %	89%	11%	0 µmol	9,2%
3 ml/min:	71%	77%	12%	30 µmol	8,5%

25 ml/min	74%	77%	5%	45 $\mu$ mol	3,7%
50 ml/min	78%	81%	2,2%	55 $\mu$ mol	1,7%
90 ml/min	81%	82%	1,5%	20 $\mu$ mol	1,2%

Tabelle 3: Selektivitäten in Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktionsaustrag

O <sub>2</sub> -Konzentration im Reaktionsaustrag	S <sub>C<sub>2</sub></sub>
0	84
10	80
20	82
30	71
45	74
55	78
140	68
180	59
205	60

5

Die Messpunkte in Tabelle 3 zwischen 0 und 75  $\mu$ mol/l O<sub>2</sub>-Konzentration (erfindungsgemäß) zeigen C<sub>2</sub>-Selektivitäten von mindestens 70 %; die Experimente bei höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Reaktorausstrag zeigen deutlich niedrigere Selektivitäten für C<sub>2</sub>.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur oxidativen Kopplung von Methan zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in einer Reaktionszone, die mindestens teilweise mit einer gasdichten, gemischt leitenden und selektiv sauerstoffdurchlässigen Membran in Kontakt steht, umfassend die Schritte:

- i) Zufuhr eines mindestens 95 Mol-% Methan enthaltenden Gasstroms A in die Reaktionszone,
- ii) Entlangführen eines Sauerstoff enthaltenden Gasstroms B auf der der Reaktionszone abgewandten Seite der Membran,
- iii) Umsetzung des durch die Membran in die Reaktionszone getretenen Sauerstoffs mit dem Methan in der Reaktionszone in Gegenwart eines die oxidative Kopplung von Methan aktivierenden Katalysators,

dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Austrag aus der Reaktionszone  $\leq 100 \mu\text{mol/l}$  ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran ausgewählt ist aus der Gruppe:

a) Verbindungen der allgemeinen Fluoritsstruktur  $(A)^{2+}F_2$  und  $(A)^{4+}O_2$  mit A ausgewählt aus Ca, Zr, Bi, La, Lanthanoiden, W und Nb, wobei (A) eine Kombination aus mindestens zwei verschiedenen der aufgeführten Elemente sein kann und die Kombination als Ganzes die angegebene Wertigkeit aufweist;

b) Perowskit der allgemeinen Struktur  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$  mit  $A \neq A'$  und A, A' ausgewählt aus der Gruppe 2 des Periodensystems der Elemente (PSE, Nomenklatur nach IUPAC) La und Lanthanoiden,  $B \neq B'$  und B, B' ausgewählt aus Ce, Ti, Zr, Sn, Tb, Pr, Th, Y, Gd, Nb, Bi, Nd, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Mischungen daraus,  $0 \leq x, y < 1$  und  $0 \leq \delta < 3$ ;

c) Brownmillerit der allgemeinen Struktur  $A_x A'_{x'} A''_{2-(x+x')} B_y B'_{y'} B''_{2-(y+y')} O_{5+z}$  mit  $A \neq A'$  und A'', mit A ausgewählt aus La und den Lanthanoiden, A' und A'' ausgewählt aus La, den Lanthanoiden und der Gruppe 2 des PSE,

$B \neq B'$  und  $B''$ , mit  $B$ ,  $B'$  und  $B''$  ausgewählt aus Mg und den Gruppen 3 bis 12 des PSE,

$0 < x < 2$ ,  $0 < x' < 2$  und  $x + x' \leq 2$ ,

$0 < y < 2$ ,  $0 < y' < 2$  und  $y + y' \leq 2$  und

5  $z = x \cdot W(A) + x' \cdot W(A') + (2-x-x') \cdot W(A'') + y \cdot W(B) + y' \cdot W(B') + (2-y-y') \cdot W(B'') - 5$ ,  
wobei  $W$  jeweils die Ladung von  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$ ,  $B$ ,  $B'$  und  $B''$  angibt;

d) Verbindungen der allgemeinen Struktur  $(AA')(BB')_2O_4$  mit  
 $A$ ,  $A'$ ,  $B$  und  $B'$  wie unter c) definiert; und

10

e) Verbindungen der allgemeinen Struktur  $(AA')_2(BB')O_4$  mit  
 $A$ ,  $A'$ ,  $B$  und  $B'$  wie unter c) definiert.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als  
15 Membran ein Perowskit der Struktur  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$  mit  $A = Ba$ ,  $A' = Fe$ ,  $B = Co$ ,  $B' = Zr$ ,  $0 \leq x, y < 1$  und  $0 \leq \delta < 3$  eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der  
20 Katalysator ein Oxid eines Elements ausgewählt aus der Gruppe Erdalkalielemente, Lanthanoide, La, Pb, Zn, Mn, W und Gemische davon enthält.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator einen Träger enthält, der ein oder mehrere Oxide eines oder mehrerer  
25 Elemente ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Ti, Zr, Y, Ce, La, Mg und Gemischen davon enthält.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Alkaliele-  
30 mente, Erdalkalielemente, Lanthanoide, La, Mn, Sn, Co, Fe, Ni, Al und Gemische davon dotiert ist.

30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator Na, W und Mn enthält.

35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die  
oxidative Kopplung in einem Rohrreaktor, einem Rohrbündelreaktor oder in einem  
Plattenreaktor durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Falle eines Rohrreaktors und Rohrbündelreaktors ein poröses, inertes Rohr und im Falle eines Plattenreaktors eine poröse inerte Scheibe zwischen Katalysator und Membran befindet.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidative Kopplung in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor durchgeführt wird, die durch Spinnverfahren hergestellte Hohlfasern als Membran enthalten.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom B um Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom A bis zu 5 Mol-% Stickstoff, Helium, Argon oder Gemische davon enthält
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidative Kopplung bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C durchgeführt wird.
- 20 14. Verfahren nach der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff enthaltende Gasstrom B bei Einsatz eines Rohr- oder Rohrbündelreaktors durch das Innere der Röhren geleitet wird und der Methan enthaltende Gasstrom A entlang der Außenseite.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialdruckunterschied zwischen der dem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom B zugewandten Seite der Membran und der Reaktionszone mindestens 0,2 bar beträgt.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Methan enthaltenden Gasstroms A und des Sauerstoff enthaltenden Gasstroms B bei 0,09 bis 46 l x h<sup>-1</sup> liegt.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als gasdichte, gemischt leitende und selektiv sauerstoffdurchlässige Membran eine die oxidative Kopplung von Methan katalysierende Verbindung eingesetzt wird, die gleichzeitig als Katalysator für die oxidative Kopplung des Methans dient.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als gasdichte, gemischt leitende und selektiv sauerstoffdurchlässige Membran eine die oxidative Kopplung von Methan katalysierende Verbindung eingesetzt wird und sich mindestens ein zusätzlicher, die oxidative Kopplung von Methan aktivierender Katalysator in der Reaktionszone befindet.

5

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als gasdichte, gemischt leitende und selektiv sauerstoffdurchlässige Membran eine die oxidative Kopplung von Methan nicht katalysierende Verbindung eingesetzt wird.

10