



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 159617

GEWERKSCHAFT AUGUSTE IN OBERHAUSEN (RHEINLAND).

Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen.

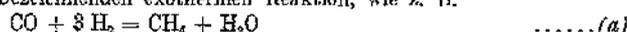
Angemeldet am 11. Dezember 1936; zueckannte Priorität: Patentansprüche 1 und 2 vom 23. November 1936, Patentanspruch 3 vom 23. Dezember 1935 (Anmeldungen im Deutschen Reiche).

Beginn der Patentdauer: 15. März 1940.

Als Erfinder wird genannt: Eulampiu Slatineanu in Oberhausen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, nach welchem es gelingt, in industriellem Maßstabe an sich stark endotherme Reaktionen durchzuführen, bei denen Kohlenwasserstoffe aus Methan und Kohlenmonoxyd und (oder) Kohlendioxyd erzeugt werden sollen; so z. B. ist es bekannt, Kohlenwasserstoffe aus Methan bzw. methanhaltigen Gasgemischen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd herzustellen (vgl. amerikanische Patentschrift Nr. 1851726).

Gemäß der Erfindung wird obiges dadurch ermöglicht, daß man durch gleichzeitigen Ablauf einer als „Steuerungsreaktion“ zu bezeichnenden exothermen Reaktion, wie z. B.



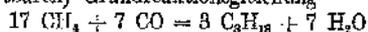
die algebraische Summe der freien Energien beider Reaktionen, d. h. die freie Energie der resultierenden Reaktion, in thermodynamisch geeignete Gebiete hinüber steuert. Durch diese Steuerungsmaßnahme gelingt es, die Endprodukte von Reaktionen zu erhalten, welche bisher infolge ihrer thermischen Verhältnisse, d. h. infolge ihres stark endothermen Verlaufes, technisch schwer oder überhaupt nicht zu verwirklichen waren.

Die freien Energien geben einen Maßstab für den Reaktionsablauf. Ihre algebraische Summe soll gemäß der Erfindung +5500 *geal* (Grammcalorien) pro Mol erzeugten Kohlenwasserstoffes (berechnet nach der von Lewis und Randall z. B. in „Thermodynamik und die freie Energie“ [Verlag Julius Springer, Wien 1927] angegebenen Methode) nicht übersteigen und kann auch negativ sein.

Die durch diese Arbeitsregel erzielte Beherrschung der freien Energie hat die günstige Folge, daß man die Reaktionen unter hohem Druck durchführen kann. Der hohe Druck ist notwendig, weil bei gewöhnlichem Druck das Methanmolekül sehr stabil ist und nicht leicht in eine Reaktion eintritt. Durch genügend hohen Druck wird es aber aktiviert (polarisiert) und stellt dann eine sehr reaktionsfähige Verbindung dar. Nach dem Massenwirkungsgesetz erhöht der Druck auch die Ausbeute, so daß man gemäß der Erfindung auch Reaktionen gut durchführen kann, die eine verhältnismäßig kleine physikalisch-chemische Konstante *K* und demgemäß eine nur kleine negative oder sogar eine positive freie Energie (von nicht über 5500 *geal*) besitzen. Außerdem hat der hohe Druck den Vorteil, daß die Reaktion stark beschleunigt wird.

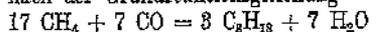
Es wurde gefunden, daß man nach diesen Regeln imstande ist, aus Gemischen von Methan mit Kohlenmonoxyd und/oder Kohlendioxyd und Wasserstoff und (oder) Wasser, Kohlenwasserstoffe und deren Polymere und Isomere mit oder ohne Seitenketten zu erzeugen, welche wahlweise vorwiegend entweder aliphatischer oder hydroaromatischer oder aromatischer Natur sind.

Die Erfindung soll zunächst an dem Beispiel der Drucksynthese des Oktans näher erläutert werden. Sie wird in der Weise durchgeführt, daß man in der stark endothermen (und daher schwer oder überhaupt nicht verwertbaren) Grundreaktionsgleichung



unter Benützung der Steuerungsreaktion (a) das Methan teilweise durch ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd im molekularen Verhältnis 3 H_2 zu 1 CO ersetzt. Man führt H_2 und CO nach und nach so lange in die endotherme Grundreaktionsgleichung ein, bis man eine Reaktionsgleichung erhält, deren freie Energie unterhalb -5500 *geal* pro Mol Oktan liegt. Durch die Einführung von H_2 und CO in dem oben angegebenen molekularen Verhältnis steuert man also gewissermaßen aus dem thermodynamisch ungünstigen Gebiet in ein unter hohem Druck thermodynamisch günstiges Gebiet hinein.

Würde man das Ganze nach der Grundreaktionsgleichung



einzuführende CH_4 durch ein Gemisch von 8 Teilen H_2 und 1 Teil CO ersetzen, so würde man zu der Gleichung



gelangen, die bei technisch verwendbaren Temperaturen so stark exotherm ist, daß man sie nicht mehr beherrschen kann. Auch wenn man diese Reaktion unter guter Kühlung ablaufen ließe, würden leicht lokale Überhitzungen auftreten, die zu einer Zersetzung des gewünschten Kohlenwasserstoffes und zur Bildung von Methan als unerwünschtem Nebenprodukt führen würden.

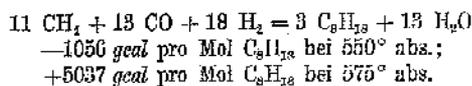
10 Die technische Schwierigkeit, die entstehenden großen Wärmemengen schnell genug abzuführen, macht sich insbesondere beim Arbeiten unter hohem Druck nachteilig bemerkbar, weil die Wärmemengen dann in einem kleineren Raum entwickelt werden und entsprechend schnellere und größere Temperatursteigerungen hervorrufen. Daher werden Reaktionen, die unter den gewählten Arbeitsbedingungen sehr stark exotherm sind, gemäß der Erfindung vermieden. Bei der Darstellung von

15 Oktan kann man z. B. mit Vorteil solche Reaktionsgleichungen wählen, bei denen die freien Energien unter +5500 *geal* und zwischen +5500 und -10.000 *geal* pro Mol erzeugten Oktans liegen.

Zwischen der oben angegebenen Grundreaktionsgleichung und der obengenannten Endreaktionsgleichung kann man beliebig viele verschiedene Reaktionsgleichungen aufstellen, indem man beliebige Teile der nach der Grundreaktionsgleichung erforderlichen Methanmenge durch die entsprechende

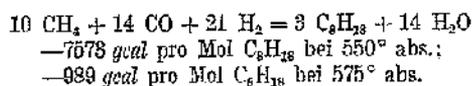
20 Menge eines Gemisches von 3 $\text{H}_2 + \text{CO}$ ersetzt. Die freien Energien dieser Zwischengleichung liegen zwischen der freien Energie der Grundreaktion und derjenigen der Endreaktion; man bestimmt sie in an sich bekannter Weise und bringt dann die Ausgangsstoffe in denjenigen Molverhältnissen zusammen, die einer Zwischenreaktion entsprechen, deren freie Energie bei der Arbeitstemperatur den Wert von +5500 *geal* pro Mol Oktan nicht überschreitet, also auch negativ sein kann. Zweckmäßig

25 arbeitet man mit Gemischen, die bei den angewandten Drucken und Temperaturen keine oder nicht zu große Wärmemengen entwickeln, z. B. mit Gemischen, die den folgenden Gleichungen entsprechen:

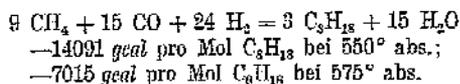


30

oder:

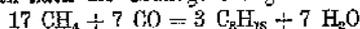


35 oder:



Die beigelegten Zahlen geben den ungefähren Wert der freien Energien bei 550° bzw. 575° abs. 40 (Grad Kelvin) und man bevorzugt bei 550° abs. die beiden ersten Gleichungen, bei 575° abs. die beiden letzten.

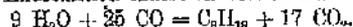
Die Synthese von Oktan nach der Grundgleichung



kann man auch mit Hilfe der Reaktion

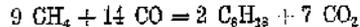


steuern. Die stark exotherme Endreaktion lautet in diesem Fall

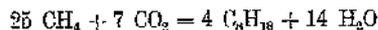


Man bestimmt wieder die freien Energien der Zwischenstufen und wählt zur Durchführung eine geeignete nach den geschilderten Regeln aus.

50 Für die Herstellung von Oktan kann man auch von den Grundreaktionsgleichungen



oder



ausgehen. Als Steuerungsreaktion kann außer den bereits angegebenen Steuerungsreaktionen (a) 55 und (b) auch die Steuerungsreaktion



dienen.

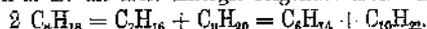
Als weitere Steuerungsreaktion ist ferner für alle Grundreaktionsgleichungen die Reaktion



60 zu verwenden.

Die obigen Erläuterungen werden für Oktan gegeben, weil diese Verbindung als wichtigster Vertreter der Benzolgruppe gilt und in der Mitte der aliphatischen Reihe der Benzin-Kohlenwasserstoffe steht. Bei der praktischen Durchführung der Reaktionen entsteht aber schon deshalb nicht

chemisch reines Oktan, weil z. B. die freie Energie folgender Kombinationen die gleiche ist:



Diese verschiedenen Stoffe entstehen daher nebeneinander.

In grundsätzlich der gleichen Weise, wie es hier für die Herstellung aliphatischer Verbindungen 5 geschildert wurde, lassen sich nach dem neuen Verfahren nun auch vorwiegend aromatische oder vorwiegend hydroaromatische (alicyclische) Verbindungen herstellen. Man verwendet bei der Herstellung dieser Verbindungen einen verhältnismäßig höheren Prozentsatz an Kohlenstoffoxyd als bei der Herstellung der entsprechenden aliphatischen Verbindungen, die ja reicher an Wasserstoff sind.

Man kann z. B. stark endotherme Reaktionen, bei denen aus Methan und Kohlenstoffoxyden 10 entweder Benzol oder Hexahydrobenzol entsteht, in unter hohem Druck thermodynamisch günstige Gebiete hineinsteuern, d. h. in solche Gebiete, in denen die dann tatsächlich verlaufenden Reaktionen freie Energien besitzen, welche unterhalb +5500 *geal* liegen.

Dies geschieht z. B. wieder durch Einschaltung oder gleichzeitigen Ablauf der stark exothermen Reaktion



in der oben beschriebenen Weise.

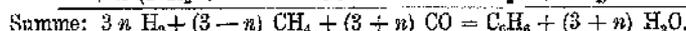
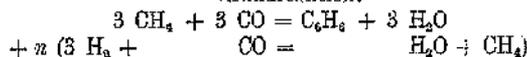
So kann man sich die Erzeugung von Benzol aus Methan und Kohlenoxyd z. B. durch folgende Grundreaktionsgleichung vorstellen:



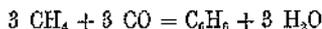
20 Diese Reaktion ist sehr stark endotherm. Ihre freie Energie beträgt z. B. bei 327° C +14019 *geal*, sie läßt sich daher technisch schwer oder überhaupt nicht durchführen. Gemäß der Erfindung ersetzt man nun in dieser Grundreaktionsgleichung das CH₄ teilweise durch H₂ und CO im molekularen Verhältnis von 3 : 1, indem man in die Grundreaktionsgleichung diejenige Menge dieses Gemisches einführt, welche gemäß Gleichung (a) der Methanmenge entspricht, die man in der Grundreaktions- 25 gleichung ersetzen will. Man ersetzt so viel CH₄ durch je 3 Teile H₂ und 1 Teil CO, daß die freie Energie der resultierenden Reaktion bei der Arbeitstemperatur +5500 *geal* pro Mol gewünschten Kohlenwasserstoffes nicht übersteigt.

Nachfolgendes Beispiel zeigt in einer etwas andern Formulierung, als sie oben bei der Darstellung von Oktan benutzt wurde, wie der Ersatz des Methans durch Wasserstoff und Kohlenoxyd in der 30 vorgeschriebenen Weise erfolgt:

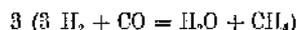
Grundreaktion:



35 Hier kann *n* einen beliebigen über Null liegenden ganzen oder gebrochenen Wert besitzen, der aber in dem vorstehenden Beispiel entsprechend der Anzahl CH₄-Moleküle der Grundreaktionsgleichung nicht größer als 3 sein kann; denn wenn *n* gleich 3 wird, ist das gesamte Methan ersetzt und die Grundreaktionsgleichung



40 geht durch Addition von



über in die Endreaktion:



Man kann durch Variierung von *n* beliebig viele verschiedene Reaktionsgleichungen aufstellen, 45 die zwischen diesen beiden Gleichungen liegen und deren freien Energien zwischen der freien Energie der Grundreaktion und derjenigen der Endreaktion liegen. Aus diesen Zwischengleichungen sucht man sich für die praktische Durchführung solche aus, die bei den Reaktionstemperaturen, bei denen man arbeiten will, die für die Durchführung der Reaktion unter hohem Druck thermodynamisch günstigen freien Energien besitzen. Das heißt durch Einführung der Reaktionsgleichung



(oder eines Bruchteiles oder eines Vielfachen derselben) gelangt man zu Bruttoformeln, mittels deren man die freien Energien in beliebigen Grenzen innerhalb der freien Energien der Grundreaktionsgleichung und der Endreaktionsgleichung variieren kann.

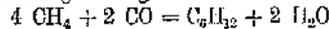
Bei allen diesen Berechnungen kann man natürlich auch von der exothermen Endreaktion aus- 55 gehen; in diesem Fall muß man den Wasserstoff und das Kohlenmonoxyd teilweise durch Methan ersetzen.

Auf die gleiche Weise läßt sich z. B. Toluol als Hauptprodukt erzeugen, indem man von der stark endothermen Grundreaktion

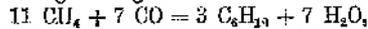


60 ausgeht, die bei 327° eine freie Energie von +50.865 *geal* hat, die eine technische Durchführung der Reaktion praktisch unmöglich machen würde. Gemäß der Erfindung kann sie durch die oben angegebenen Steuerungsreaktionen so gesteuert werden, daß die freie Energie unterhalb von +5500 *geal* pro Mol erzeugten Toluols liegt.

Die Herstellung anderer aromatischer Verbindungen läßt sich nach den gleichen Regeln durchführen. Will man vorwiegend hydroaromatische Verbindungen herstellen, z. B. Hexahydrobenzol, so kann man von der Grundreaktionsgleichung



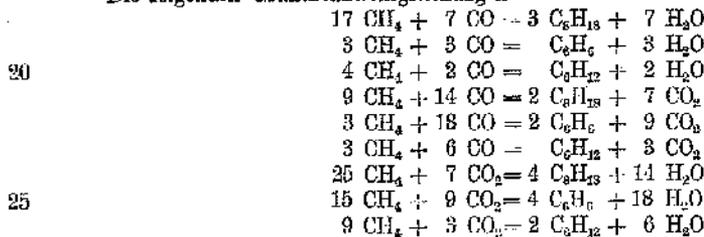
5 ausgehen, die z. B. bei 327° eine freie Energie von +34.780 *geal* hat oder für die Herstellung von Tetrahydrobenzol von der Grundreaktionsgleichung



die ebenfalls für praktische Zwecke zu stark endotherm ist. Man gelangt zu praktisch günstigen Bedingungen, wenn man in diesen Gleichungen einen Teil des Methans je nach der angewandten Steuerungsreaktion durch ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im molekularen Verhältnis 3 : 1 oder 2 : 2 ersetzt.

Immer kombiniert man die Grundreaktionsgleichung mit der Steuerungsreaktionsgleichung in solchen Verhältnis, daß man eine Bruttoreaktionsgleichung erhält, deren freie Energie unterhalb +5500 *geal* liegt und läßt die Ausgangsstoffe in den von dieser Bruttoreaktionsgleichung angezeigten 15 Mengenverhältnissen miteinander reagieren, indem man sie den entsprechenden Temperatur- und Druckbedingungen aussetzt.

Die folgenden Grundreaktionsgleichungen



stellen weitere Grundtypen für die Herstellung von aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen dar und können gemäß der Erfindung mit Steuerungsreaktionen in der angegebenen Weise kombiniert werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Grundtypen beschränkt.

30 Man kann z. B. ebensogut von Grundreaktionsgleichungen ausgehen, bei denen Homologe der genannten Verbindungen, gegebenenfalls auch mit Seitenketten, entstehen.

Aus den freien Energien läßt sich die Gleichgewichtskonstante berechnen, die nach dem Massenwirkungsgesetz einen Anhalt für die Errechnung der Ausbeute und der erforderlichen Drucke gibt.

Die Polarisierung des Methans wird schon bei verhältnismäßig niedrigen Drucken erreicht, 35 wenn im Gemisch größere Mengen CO vorhanden sind, dessen Molekül verhältnismäßig labil ist, d. h. verhältnismäßig leicht stark polarisiert wird und durch Influenz zur Polarisierung des Methans beiträgt. In den meisten Fällen wird man bei hohen Gesamtdrucken von über 500, vorzugsweise über 1000 Atm., arbeiten. Die Arbeitstemperatur wird gewöhnlich vorteilhaft zwischen 450 und 800° absolut (Grad Kelvin) gewählt werden.

40 Praktisch lassen sich die hier in Betracht kommenden Reaktionen mit Vorteil nur ausführen, wenn im Ausgangsgasgemisch die molekulare Menge des vorhandenen CH₄ mindestens ein Viertel der vorhandenen Menge an Kohlenstoffoxyden beträgt.

Die Anwesenheit von CH₄ im Ausgangsgasgemisch bietet auch den Vorteil, daß gemäß dem Massenwirkungsgesetz die unerwünschte Bildung von CH₄ unterdrückt und verhindert wird. Außerdem 45 bringt die Verwendung von CH₄ an Stelle von H₂ eine Verminderung von Kohlenstoffoxyden im Ausgangsgasgemisch und damit die Zurückdrängung der stark exothermen Bildung von H₂O mit sich. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn man unter sehr hohen Drucken arbeiten will, bei denen überschüssige Wärme infolge des geringen spezifischen Volumens schwer schnell genug abgeführt werden kann.

Wie oben bemerkt wurde, reagieren die Ausgangsstoffe in der Regel miteinander nicht nur nach 50 einer einzigen Reaktionsgleichung, sondern es verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander, so daß ein Gemisch verschiedener Stoffe entsteht. Je nach den Mengen von CH₄, CO oder CO₂, die verwendet werden, d. h. je nach den Grundreaktionsgleichungen, nach denen man im Sinne der obigen Ausführungen arbeitet, erhält man vorwiegend aliphatische oder aromatische oder hydroaromatische Verbindungen.

Die Ausgangsstoffe brauchen nicht chemisch rein zu sein; es können vielmehr in dem Reaktions- 55 gemisch inerte Gase anwesend sein, die sich an der Reaktion nicht beteiligen. Man kann z. B. Naturgas und manche in der Industria anfallende Gase, die Wasserstoff, Kohlenstoffoxyde und/oder Methan enthalten, als Ausgangsmaterial verwenden, nachdem man sie gegebenenfalls nach den bekannten Methoden einer thermischen Vorbehandlung oder einer Konvertierung unterworfen hat.

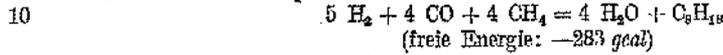
Zur Beschleunigung der Reaktionen dienen, besonders bei nicht allzu hohen Drucken, zweck- 60 mäßig Katalysatoren, die in an sich bekannter Weise hergestellt und benutzt werden können. Verwendet man Katalysatoren mit selektiver Wirkung, d. h. Katalysatoren, die die Bildung verschiedener Verbindungen aus den gleichen Ausgangsstoffen verschieden stark beschleunigen, so kann hiedurch die Zusammensetzung des Endproduktes nach den bekannten Grundsätzen beeinflusst werden;

in diesem Falle gelten die obigen Ausführungen sinngemäß für die Grundreaktionsgleichungen, die von dem betreffenden Katalysator bevorzugt beschleunigt werden sollen.

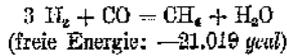
Beispiel 1: Durch ein mit einem Eisen-Molybdän-Kontakt gefülltes Kontaktrohr werden nach erfolgter Reduktion des Katalysators im kontinuierlichen Verfahren stündlich 1000 m³ eines Gasgemisches folgender Zusammensetzung gepreßt: 38 Vol.-% Wasserstoff, 31 Vol.-% Kohlenoxyd und 31 Vol.-% Methan. Der Druck wird auf 850 Atm. gehalten, die Temperatur auf 250°.

Als Ausbeute wurden erhalten 315 kg Kohlenwasserstoffe, die im wesentlichen aus n-Oktan bestehen und 195 kg Wasser.

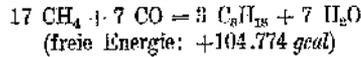
Es hat in der Hauptsache die Reaktion



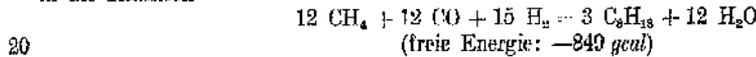
stattgefunden. Als Steuerungsreaktion ist die Reaktion



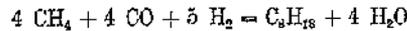
15 verwandt worden, um die stark endotherme Grundreaktion



in die Reaktion



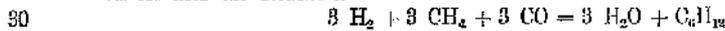
bzw.



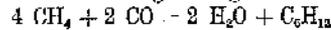
überzuführen.

Beispiel 2: 1000 m³ eines Gasgemisches, das aus 38,3 Vol.-% H₂, 33,3 Vol.-% CO und 25 33,4 Vol.-% CH₄ besteht, strömen stündlich durch ein Kontaktrohr. Als Kontakt wird reduziertes Molybdän-Eisen verwendet. Der Druck wird auf 800 Atm., die Temperatur auf 225–230° gehalten. Es entstehen stündlich 380 kg Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich aus Cyclohexan bestehen, und 240 kg Wasser.

Es ist hier die Reaktion



durchgeführt worden, deren freie Energie bei der Arbeitstemperatur +2698 kcal für 1 Mol C₆H₁₂ beträgt. Die Reaktion resultiert aus der Grundreaktionsgleichung



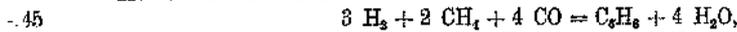
(deren freie Energie bei der Arbeitstemperatur +25.178 kcal beträgt), indem man ihr gemäß der 35 Steuerungsreaktion



deren freie Energie bei der Arbeitstemperatur -22.480 kcal (für 1 Mol CH₄) beträgt, gerade 1 CH₄ durch 3 H₂ + 1 CO ersetzt.

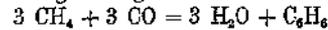
Beispiel 3: Durch das mit dem gleichen Katalysator beschickte Kontaktrohr werden in 40 kontinuierlichem Verfahren stündlich 1000 m³ folgenden Gasgemisches gepreßt: 33,3 Vol.-% H₂, 22,2 Vol.-% CH₄, 44,5 Vol.-% CO. Der Druck wird auf 890 Atm., die Temperatur auf 370–380° gehalten. Es entstehen stündlich 212 kg aromatische Kohlenwasserstoffe, die im wesentlichen aus Benzol bestehen, daneben fallen etwa 200 kg Wasser an.

Hier ist die Reaktion

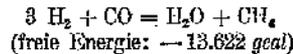


die bei der Temperatur des Beispiels eine freie Energie von +3295 kcal pro Mol Benzol besitzt, durchgeführt worden.

Die verwendete Grundreaktionsgleichung



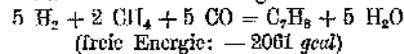
50 besitzt bei 370–380° die freie Energie +16.917 kcal pro Mol Benzol. Sie wird durch die Steuerungsreaktion (a)



in das oben angegebene thermodynamisch günstige Gebiet für diese Arbeitsbedingungen hineingesteuert.

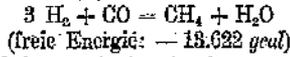
Beispiel 4: Durch das Kontaktrohr, das mit demselben Katalysator beschickt ist, werden 55 stündlich 1000 m³ eines Gasgemisches folgender Zusammensetzung gepreßt: 41,7 Vol.-% H₂, 16,7 Vol.-% CH₄, 41,6 Vol.-% CO. Der Druck wird auf 1450 Atm., die Temperatur auf 370–380° gehalten. Es entstehen stündlich 273 kg aromatische Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich aus Toluol bestehen, und ungefähr 270 kg Wasser.

Die Bildung des Toluols hat nach der Gleichung

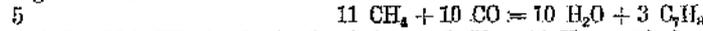


stattgefunden.

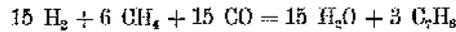
In der mit der Steuerungsreaktion (a)



gesteuerten endothermen Grundreaktion

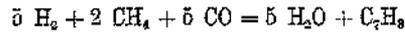


sind 5 Mol CH_4 durch ein Gemisch von 5 $\text{CO} + 15 \text{ H}_2$ gemäß der Steuerungsreaktion (a) ersetzt worden, so daß man zu der Reaktionsgleichung mit dem oben angegebenen prozentualen Ausgangsgemisch



(freie Energie: — 8184 *geal*)

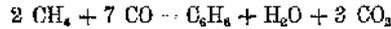
bzw.



gelangt.

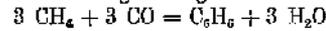
Beispiel 5: Durch das gleiche Kontaktrohr werden stündlich 1000 m^3 eines Gasgemisches folgender Zusammensetzung gepreßt: 22.2 Vol.-% CH_4 , 77.8 Vol.-% CO . Der Druck wird auf 1200 Atm., die Temperatur auf 370—380° gehalten. Es entstehen stündlich 329 *kg* Kohlenwasserstoffe, die vorwiegend aus Benzol bestehen, 76 *kg* Wasser und 556 *kg* Kohlendioxyd.

Es hat hier hauptsächlich die Reaktion



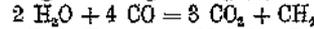
stattgefunden, deren freie Energie bei der Arbeitstemperatur — 6768 *geal* pro Mol erzeugten Benzols beträgt.

Man ist hier von der Grundreaktionsgleichung



(freie Energie: +16.917 *geal*)

ausgegangen, die durch die Steuerungsreaktionsgleichung (d)

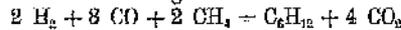


(freie Energie: — 23.635 *geal*)

in die verwendete Reaktionsgleichung übergeführt worden ist.

Beispiel 6: Durch das gleiche Kontaktrohr werden stündlich 1000 m^3 eines Gasgemisches gepreßt, das aus 16.7 Vol.-% H_2 , 16.7 Vol.-% CH_4 und 66.6 Vol.-% CO besteht. Der Druck wird auf 1270 Atm., die Temperatur auf 370—380° gehalten. Es entstehen stündlich 259 *kg* cyclische Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Cyclohexan, und 543 *kg* Kohlendioxyd.

Hier hat im wesentlichen die Umsetzung

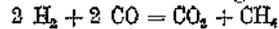


stattgefunden, deren freie Energie unter den Versuchsbedingungen — 1037 *geal* beträgt.

Die Grundreaktion



die bei den angegebenen Arbeitsbedingungen mit einer freien Energie von +15.919 *geal* Mol Cyclohexan technisch nicht durchführbar ist, wird durch die Steuerungsreaktion (b)



(freie Energie: — 16.976 *geal*)

in das thermodynamisch günstige Gebiet der durchgeführten Reaktion gesteuert.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen, die wahlweise vorwiegend aus aliphatischen oder aus hydroaromatischen oder aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, bei hohem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundreaktion die endotherm verlaufende Einwirkung von Methan auf Kohlenoxyde gewählt wird, wobei man das zur Bildung der gewünschten Kohlenwasserstoffe aus Kohlenstoffoxyden erforderliche Methan teilweise durch die exotherme Reaktion aus Wasserstoff oder Wasser und Kohlenmonoxyd und (oder) Kohlendioxyd sich bilden läßt und die molekularen Verhältnisse der Reaktionskomponenten bei den obwaltenden Reaktionsbedingungen von mindestens 500 Atm. Gesamtdruck und erhöhter Temperatur, zweckmäßig 130—530° bei Gegenwart einer molekularen Menge von mindestens 25% Methan, gerechnet auf die molekulare Menge von Kohlenmonoxyd und (oder) Kohlendioxyd so wählt, daß die algebraische Summe der bei den Reaktionen auftretenden freien Energien +5000 *geal* pro Mol der erzeugten Kohlenwasserstoffe (Schreibweise Lewis und Randall) nicht übersteigt und auch negativ sein kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem Gesamtdruck von mindestens 1000 Atm. durchgeführt wird.

3. Besondere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, zwecks Darstellung aliphatischer Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von ungefähr 800 Atm. bei ungefähr 200° zur Umsetzung gebracht werden.