

FT 3

Notiz von B. G. G. R. R., Lucern (Schödtz).

Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen.

---

Die heutzutage äußerst wichtige Aufgabe, aus beliebigen technischen oder natürlichen Kohlenstoffhaltigen Gasen, wie Erd- und Sumpfgas, sowie von Olefin-, Generator- und Wassergas, flüssige Kohlenwasserstoffe darzustellen, konnte bisher nicht befriedigend gelöst werden. Wohl bestehen Verfahren, wie etwa die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch oder das Polymerisationsverfahren, die aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen flüssige Kohlenwasserstoffe herstellen. Doch ist weder das eine noch das andere der sichereren Verfahren im Stande, aus technischen oder natürlichen Gasen, die aus Gemischen verschiedener Bestandteile und wechselseitig konsensieren bestehen, in einem Arbeitsgang und mit wirtschaftlichen Ausbeuten das vorgesteckte Ziel zu erreichen. Die Ursache liegt beim katalytischen Verfahren darin, dass infolge der spezifischen Wirkung der Katalysatoren nicht von beliebigen

Ausgangsprodukten oder Zusammensetzungen entgegen werden darf, sondern nur von genau eingestellten und peinlichst gereinigten sog. Synthesegasen. Bei dem Polymerisationsverfahren dagegen können überhaupt nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden, sodass Kohlenoxyde und Methan von vornherein ausgeschlossen und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Homologe des Ethans, zuerst zu ungesättigten Verbindungen dehydriert werden müssen.

Während also zur Lösung der vorliegenden Aufgabe bisher stets mehrere Arbeitsgänge nötig waren, so ist jetzt überraschender Weise gefunden worden, dass es einfache Bedingungen gibt, unter denen gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan und dessen Homologe in Gemisch und zusammen mit anderen Kohlenstoffhaltigen Bestandteilen technischer und natürlicher Gaseinteile weitgehend ohne Rücksicht auf Verschiedenheit und prozentuale Zusammensetzung und in einem Arbeitsgang und grundsätzlich ohne Katalysatoren und mit wirtschaftlichen Ausbeuten zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können.

Diese Bedingungen beruhen in einer neu gefundenen Kombination folgender vier Eigenschaften, nachstehend kurz Grundkombination genannt:

1. Die Reaktion wird in Gegenwart bestimmter Fasser- bzw. Wasserdampfungen, vorzugsweise von 40 - 4000 gr pro m<sup>3</sup> Gas, durchgeführt.
2. Die Reaktion wird innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, vorzugsweise zwischen 100 und 500°C, durchgeführt.
3. Es wird eine bestimmte Erhitzungsdauer, vorzugsweise von weniger als 1000 sec. incl. Anhaltzeit, eingehalten.

Die Reaktion wird in Gegenwart von wasserstoffbindenden Substanzen, wie freies Sauerstoff, Metalloxide oder deren Salze, von Kohlenoxyden oder von ungesättigten Ionenwasserstoffen, wie Olefinen oder Acetylenen, durchgeführt.

Es kann vorkommen in gewissen Fällen zweckmässig sein, die Reaktion unter erhöhtem Druck vorzunehmen.

Als sehr wesentlich ist festzuhalten, dass ein Erfolg nur dann gestichert ist, wenn alle vier Bedingungen der Grundkombination eingehalten werden. Insbesondere ist es unerlässlich, obschon in den meisten Fällen während der Reaktion Wasser entsteht, dass schon von Anfang an die erforderlichen Mindestwassermengen zugesetzt werden. Andererseits gibt es für die Menge im zugesetzten Wasser auch eine obere Grenze, deren Ueberschreitung die Ausbeuten sehr wesentlich beeinträchtigt. Es sei dabei bemerkt, dass selbstverständlich das Wasser in flüssiger Form oder auch in Dampfform oder schliesslich in Form von wasserabgebenden Substanzen, welche das Wasser bei erhöhter Temperatur abgeben, wie z.B. in Form von Phosphaten, Metalloxyhydraten, wasserhaltigen Silikaten zugesetzt werden kann. Bei Zusatz der wasserhaltigen Silikate ist ausserdem der Vorteil vorhanden, dass die in Reaktionswärme vorhandene Oberfläche vergrössert wird, eine Wirkung, welche aber auch durch Einbringen von nicht wasserabgebenden Substanzen, wie gepulvertem Asbest, Schmelzölle, Kieselsäure, Kieselsol, Ion, ersetzt werden kann.

Von grosser Wichtigkeit ist für den Ablauf des chemischen Vorgangs auch die Einwirkung der

Temperaturen und der Reaktionszeiten. Dabei ist zu beachten, dass für jeden Gasegemisch die für die Umsetzung erforderliche Erhitzungsdauer von der gewählten Temperatur abhängt. So kann man z.B. eine Umsetzung eines methanhaltigen Gasegemisches dadurch beschleunigen, dass man langsam auf 250 Grad oder schneller auf 350 Grad erhitzt. Die Art der entstehenden Produkte hängt dabei in hohem Grade von der gewählten Temperatur und der zugehörigen Erhitzungsdauer ab, in solcher Weise, dass für die Entstehung von flüssigen Kohlenwasserstoffen ein ausgesprochenes Optimum besteht. Wird zu langsam oder zu schnell erhitzt, so findet nicht die gewünschte Umsetzung statt. Das Optimum liegt in einer ganz bestimmten Zone, welche durch die Bedingungen der Grundkombination festgelegt ist.

Die vierte Bedingung der Grundkombination ist so zu verstehen, dass solchen Gasen oder Gasegemischen, bei denen bei der Synthese zu höheren Kohlenwasserstoffen Wasserstoff frei werden würde, also beispielsweise bei der Darstellung von Benzol aus Methan, Stoffe zugesetzt werden, die diesen frei werdenden Wasserstoff oder wenigstens Teile davon abfangen. Hierzu können Sauerstoff, sauerstoffhaltige Substanzen, sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Aber auch Wassergase, deren Gehalt an freiem Wasserstoff zur Erzeugung bestimmter Kohlenwasserstoffe zu hoch wäre, können nach derselben Weise wasserstoffärmer gemacht werden.

Diese Sache ist von energetischen Standpunkten aus unerlässlich. Sollen nämlich Gase zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden, deren freie Energie grösser ist als die der Ausgangsstoffe, was z.B. bei der Umsetzung von

Nathan bei den Bedingungen der Grundkombination stets der Fall ist, so muss ja Energie zugeführt werden. Dieser Energiebedarf wird nun dadurch befriedigt, dass in Reaktionsraum gleichzeitig Reaktionen hervorgebracht werden, beispielsweise die Bildung von Wasser aus wasserstoffreichen Gasen und Sauerstoff, deren Energiebedarf stark negativ ist, die also bei ihrem Ablauf Energie abgeben.

Besonders günstig wirken Zusätze von solchen Stoffen, die mit vorhandenem gebundenem oder freiem Wasserstoff selbst zu Reaktionsteilnehmern werden. Z. B. Kohlenoxyd, Olefine oder Acetylene, welche nicht nur durch Abfragen von Wasserstoff die Umwandlung von Methan in flüssige Kohlenwasserstoffe ermöglichen, sondern welche dabei selbst in die entstehenden flüssigen Kohlenwasserstoffe eingebaut werden und welche so zur Erhöhung der Gesamtausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen mitwirken.

Da bei dem neuen Verfahren in der beschriebenen Weise Methan in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden kann, so ist klar, dass Katalysatoren, welche an sich die Bildung von Methan begünstigen und die bei allen früheren Verfahren sorgfältig ausgeschlossen werden mussten, bei der vorliegenden Erfindung keine Rolle spielen und dass sie je nach der genaueren Zusammensetzung des Gemisches sogar zu einer Verbesserung der Ausbeute beitragen können.

Natürlich können auch andere als methanbildende Katalysatoren mit der Grundkombination mischen kombiniert werden. Dabei zeigt es sich, dass Metalle, Oxide und Salze wie  $PbCl_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$ , Kochsalz und Harnstoff, hier

nicht vorteilhaft wirken können. Auch ist eine Verknüpfung von positiven und negativen Katalysatoren unter Umständen zu empfehlen. Unter den negativen Katalysatoren erweisen sich Stickstoff oder stickstoffhaltige Gase, z. B. Stickoxyde, durch ihre hemmende Wirkung auf die Fiederzersetzung von gebildeten höhermolekulären Kohlenwasserstoffen als günstig. Trotzdem muss aber betont werden, dass dies als weitere Eigenschaft der vorliegenden Erfindung gelten darf, eine Anwendung von Katalysatoren grundsätzlich nicht nötig ist.

Nach dem Gesagten ist es nun verständlich, dass Gemische von Kohlenwasserstoffhaltigen mit Kohlenoxydischen Gasen, also etwa Gemische von Sumpf- und Wassergas, nach dem vorliegenden Verfahren in einem Arbeitsgang zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können. Auch dies bildet gegenüber allen bisherigen Verfahren eine wesentliche Verbesserung. Dabei ist bemerkenswert, dass die zur Anwendung kommenden technischen und natürlichen Gase keinerlei Feinreinigung unterzogen werden müssen. Es zeigt sich sogar, dass Stoffe, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese (den metallkatalytischen Verfahren) so schädlich wirken, dass sie unter entsprechendem Kostenaufwand möglichst weitgehend entfernt werden müssen, z. B. Schwefelverbindungen, hier im Gegenteil sogar begünstigend wirken. Auch können bei der Umsetzung solcher artverschiedenen Gemische bei entsprechender Zusammensetzung der Ausgangsgase nach Wunsch sowohl ungesättigte, als auch Gemische von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden, also elastische Verbindungen oder klopfarme Kraftstoffe.

Nach in einer weiteren Hinsicht ist das neue Verfahren den bisherigen gleicher Aufgabestellung gewisslich überlegen, nämlich in Bezug auf die Ausbeuten. Dabei zeigt es sich, dass sowohl die Stoff-, als auch die Raum-Zeit-Ausbeuten überraschend viel günstiger liegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das vorliegenden Verfahren eine grosse Zahl von bisher unbekanntem und daher neuen Katalysen zugrunde liegen, deren Bedeutung darin besteht, dass dadurch eine ganze Reihe von unerwarteten und daher überraschenden Fortschritten erzielt werden.

## Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Äthan, Methan, Propan, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch, welches die genannten Verbindungen enthält, bei Temperaturen, welche zwischen 100 und 500° C liegen, zur Reaktion gebracht und während einer Zeit, welche einschliesslich der Anheizzeit weniger als 1800 sec. beträgt, bei den genannten Temperaturen gehalten wird, unter gleichzeitiger Einhaltung der Bedingung, dass die Reaktion in Gegenwart von Wasser in Mengen von vorgewiesen 40 bis 4000 g pro  $\alpha^3$  Gas vorgenommen wird und dass die Reaktion in Gegenwart von freiem Sauerstoff, von Kohlenoxyden, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, von Metalloxyden und deren Salzen als wasserstoffbindenden Stoffen durchgeführt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass unter erhöhtem Druck gearbeitet wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass unter vermindertem Druck gearbeitet wird.
- 4.) Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion auf elektrischem Wege mit Hilfe eines Funkens bewirkt wird.
- 5.) Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion auf elektrischem Wege mit Hilfe eines Lichtbogens bewirkt wird.
- 6.) Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion auf elektrischem Wege mit Hilfe eines zum Glühen gebrachten Drahtes bewirkt wird.



7.) Verfahren nach Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von Asbest, Ton, Schamotte, Kieselsäure, Bismut, Kochsalz, Stickoxyden durchgeführt wird.

8.) Verfahren nach Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gasgemisch noch Katalysatoren zugesetzt werden, welche die Bildung von Methan aus Kohlenoxyden und Wasserstoff besonders begünstigen.

9.) Verfahren nach Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsgas Methan, Aethan, Propan ohne Zusatz weiterer Kohlenstoffverbindungen benützt wird.

10.) Verfahren nach Ansprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsgas Methan, Aethan, Propan im Gemisch mit anderen Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, vorzugsweise im Gemisch mit Generatorgas und Gichtgas benützt wird, wobei ausser dem Methan, Aethan, Propan, auch die zugesetzten Kohlenoxyde in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

11.) Verfahren nach Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass den Ausgangsgasen ausserdem noch Acetylen beigelegt wird, wobei auch das Letztere mit in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird.

12.) Verfahren nach Ansprüchen 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gemisch Anspruch 1 zum Reaktionsgemisch zuzusetzende Wasser in Form von flüssigem Wasser zugesetzt wird.

13.) Verfahren nach Ansprüchen 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gemisch Anspruch 1 zum Reaktionsgemisch zuzusetzende Wasser in Form von Wasserdampf zugesetzt wird. d

14.) Verfahren nach Ansprüchen 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass in den Reaktionsraum Substanzen gegeben werden, welche Wasser gebunden enthalten und dasselbe bei erhöhter Temperatur abgeben.