Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen:Holten

Drahtwort: Ruhrchemie. Oberhausen-Hollan Bankkonto Schlüssel: Rudolf, Nivase Gode Rottlistenk Hirotonio in Marie

THE SEPTEMBER THE

Arleser:

Parentemit Liene Jeneis

l Feschreiburizatur Zere Alften

Vorsitzer des Anfaichtsrats . Dr. h. c. Gustav Knapper, Essen

Varstand: Prof. Or.-Ing. Friedrich Martin, Mülhelm-Speldert (Varsitzer); Br. Wilhelm Heaker, Bad Godesberg: Dr. Fritz Müller, Essen Steels; Dr. Carl Schmidt Essen Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;

/L. 15000, IV/86. stellvertretand: Dr. August Hagemann, Mülhalm-Ruhr; Heinrich Walhel, Oberhausen-Holten.

531

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatelysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-kontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobelt weisen die mit Elsen zubereiteten Katalysatoren erhebliche Amontelle suf. Sie mussen bei verhältmienbeig hohen Tamperaturen verwendet werden und liefern bei mur korzer Lebensäguer wesentlich geringere Kohlenweserzstoff-Ausbeuten

Estalesaborer Ketriedemberte anhaltender Nachteile zu beseiteen, Elariet zeite sieht staden die Verwendung erheiter Ethaltedrucke von Verteil ist; koch duzch geelgnene Zuentze; z.B. von Kupfer, oder hurch vorherige Mediktion der Estalyestören, mit Vesegratoff aler Fohlenord- Veserstoff-Gemischen war man bemint, die Wirkingsweine der Einenkanlynstoren zu werbereern. Alerbei ersaben sich jedoch mir ab-geringe Erfolge, dese im technischen Betrieb das beure Köbelt dem Einen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde mun gefunden, dass man den Eisenkatalyestoren durch eine spezielle Vorbehandlung mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen in überraschender Weise die Wirksamkeit und Lebensdauer der Kobaltkontakte erteilen kann. Zu diesem Zweck werden die Eisenkatalysatoren mit reinem CO oder CO-haltigen Gasen bei Drucken behandelt, die unterhalb des Atmospärendruckes, zweckmässigerweise weite Bruckleit von lat liegen. Nach einer derartigen Vorbehandlung wird die

Kohlenoxydhydrierung bei Arbeitsdrücken vorgenommen, die wesentlich höher sind, insbesondere ein Vielfaches des Atmospärendrucken betragen.

Man kann annehmen, dass bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als "Formierung" bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte
Eisencarbide entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigensphaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern
Pür die gesente Betifebedguer in überaus günstiger Weise besin-

Mit Wasschstoff inese Schuktion des Einene ohne die Kataerzielen. Er bewirkt nur eine Schuktion des Einene ohne die Katajyblachen Eigenschaften günetig zu beeinfluesen. Des weiteren wursde festgestellt, dass Koniensaure die arfindungsgemasse Vorbehandhung (fermierung) beeintrachtigt. Die bei der Umsetzung von Lisenoxyd mit Kohlenoxyd ensstelende Koniensaure muse mit Hilfe der
über den Katalysator strömenden Kohlenoxydhaltigen Gass moglichetschnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, wen
die Formierung bei möglichet geringem Bruck vorgenommen wird im
Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxyd-Hydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60%
im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Synthese infangstemperatur. Man führt die Formierung

beispielsweise am besten bei 320 - 340° C durch, während die beste Synthese-Anfangstemperatur bei 220 - 230° liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmässigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

Ausführungsbeispiel

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Alkali
Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent/keine
weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er
unter Aufrechterhalbung eines Gasdruckes von/o,1 kg/qcm bei 325° C
während der Dever von 24 Stunden pro kg Eisen mit stündlich
er
400 n-htz. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand/zur
Kohlenoxyd-Bydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt
wurde, des Kohlenoxyd und Vasserstoff im Verhaltnis von 1.8:1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qom und die Umsstzungstemperatur 275° C. Die Gaskontraktion beller sich auf 55%, sodass praktisch ein vollkommener Kohlenoxyd-Umsatz erreicht wurde. An issten
füßssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen wurden je n-com Go/G-Gemisch 15c g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten mar die Aktävität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch
unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum grössten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopffestigkeit aufwies. Etwa 20-30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm bestanden aus Gasol (C3- undC4-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hoch-

klopffestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluss, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die KohlenwasserstoffAusbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255° C

24 Stunden lang mit stündlich 4 Ltr. eines CO/H-Gemisches vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt.

Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230° C praktisch
noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mussten unmittelbar auf

260-280° C gestelgert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen
waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Ketalysator unter denselben Bedingunger bei 1 kg/gem vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthes se bei 14 kg/gem und 250° C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur musste jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoryd-Umsatzes wichentlich um 2-3° C gestelgert werden.

Formierte man denselden Katalysator unter gleichen Bedingungen bei o.1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 - 235° C eine praktischvollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse musste während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28° C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiter n drei Monat war eine Temperaturerhöhung von 7° C nötig, sodass während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35° C zu steigen

war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen verbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel
zu Grunde liegen, (o,1 kg/qcm, 325°C, stündlich 400 Ltr. CO pro kr
Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden) dann konnte während der Synthese
bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte innerhalb einer Betriebszeit von mehr als drei Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als "Formierung" bezeichnete Kohlenoxyd-Vorbehandlung des Eisen-Katalysators und die Kohlenwasserstoff-Synthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysator-Formierung

a) Gaszusammensetzung:

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenexyd-Wasserstoff-Gemische liefern guter Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger CO und je mehr H im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck:

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von ligt/qcm liegen. Am besten werden CO-Drücke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen(2.B. o,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur:

Dic bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Dic besten Ergebnisse werden bei $300-350^{\circ}$ C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer:

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoff-Synthese.

a) Gaszusammensetzung:

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasscratoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5: 1 bis 2,0:1 enthalten.

b) Synthesedruck:

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung wird oberhalb des Atmospärendrucks gearbeitet. Die besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa 10 - 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur:

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 320°C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, dass sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthalisdauer:

Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben, als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischung mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehend eingehend beschriebenen "Formierung" bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die grossen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, dadurch geken n. zeich net, dass der Katalysator zunächst mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken unterhalb von 1 kg/qc. bei Grucken, die einen Aleien Gruckfil von 1 kg/qc. zweckmässig) vorbehandelt wird, worauf die Kohlen-wasserstoff-Synthese mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei er-

höhten Drucken, beispielsweise bei 2 - loo kg/qcm durchgeführt wird.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzielung optimaler Kohlenwasserstoff-Ausbeuten bei der Vorbehandlung des Katalysators mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen eine oberhalb 300° C liegende Temperatur verwendet wird, während bei der nachfolgenden Kohlen-wasserstoff-Synthese Arbeitstemperaturen von 200 300° C Verwendung finden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r ch g e k e n n z e i ch n e t, dass die unter Benutzung von mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen vorbehandelten Eisenkatalysatoren vorgennommene Kohlenwasserstoff-Synthese bei zwischen 10 30 kg/qcm liegenden Arbeitsdrücken durchgeführt wird.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

ko 614 Robertenia Akt Jares, Operadosan 2 kolitên

Berby: Redarine Eding, son Egyptinge inde Look Structure to file and Elegater to Landon.

Description and Author Committee Contest and Author Contest and Committee Contest and Co

Die Verwendung von Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde bereits häufig vorgeschlagen. Es wurde auch gezeigt, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrucke unter gewissen Umständen für die Umsetzungen wesentlich ist. Eisen bietet bezüglich der Preisfrage gegenüber Kobalt und auch Wickel einen grossen Vorteil, doch wirkte es eich bisher nachteilig aus, daß die Eisenkatalysatoren wesentlich weniger aktiv weren, d.h.

- 1.) wesentlich geringere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ergaben.
- 2.) eine geringere Lebensdauer besassen und
- 5.) bei höheren Temperaturen betrieben werden mußten.
 Letzteres ist deshalb von Bedeutung, weil bei einer Kühlung der Reaktionsräume mit Wasser die Apparate bei 200° einem Masser-dampfdruck von 15 at standhalten müssen, bei 225° 25 at, bei 250° 40 at, bei 290° 80 at, während bei Temperaturen oberhalb 300° Wasser als Medium zur Abführung der stark positiven Reaktionswärme praktisch ausscheidet.

Es wurden bereits häufig Versuche unternommen, welche eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Eisenkatalysatoren zum Ziele hatten. Man verauchte dies durch Zusätze, beispiels-weise von Kupfer zu erreichen oder durch eine vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen. Die Ergebnisse waren jedoch bisher so wenig befriedigend, daß das teure Kobalt dem Eisen im technischen Betrieb atets vorgezogen wurde.

Die vorliegende Erfindung bringt ein Verfahren, bei dessen Durchführung die genannten und bisher ausschlaggebenden

Nachteile der Eisenkatalysatoren in Wegfall kommen und welches gestattet, in Zukunft für die Synthese anstelle von Kobalt Eisen zu verwenden, und zwar ohne die Werringerung der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen und ohne die Verkürsung der Betriebsdauer des Katalysators und ohne Anwendung einer für die technische Durchführung unwirtschaftlich hohen Betriebstemperatur.

Dieses überraschende und technisch wichtige Ergebnis konnte erzielt werden durch eine Vorbehandlung der Einenketalysatoren mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken, die unterhalb des Atmosphärendruckes liegen und zweckmäßigerweise einem Bruchteil einer Atmosphäre betragen. Nach dieser Vorbehandlung erfolgt die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches bei einem Druck, der ein Vielfaches einer Atmosphäre betragen Miss.

Es ist ansunehmen, daß bei der Vorbehandlung des Missenkatelysators eine ganz bestimmte Pormierung eintritt, d.h. die
Bildung bestimmter Risenkarbide und ein definierter Rinbau von
Kohlenstoff in das Bisengitter, der die katalytischen Rigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesente
Betriebsdauer in entscheidender Weise verändert. Bine Pormierung mit Wasserstoff (der nur eine Reduktion bewirken kann) ist
nicht möglich. Ferner hat sich gezeigt, daß Kohlensäure den Pormierungvorgung beeinträchtigt. Die Kohlensäure aber, welche bei
der Umsetzung von Eisenoxyden mit Kohlenoxyd entsteht,wird mit
dem schnell über den Katalysator streichenden kohlenoxydheltigen Gas ständig entfernt, ein Vorgang, der durch das Arbeiten
bei verminderten Druck begünstigt wird. Nach der Pormierung

Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches rd. 60 % Kohlensäure enthält und unter optimalen Bedingungen die Aktivität des Eisenkataly-sators fast unbegrenzt erhalten bleibt.

Es hat sich former gezeigt, daß die optimale Formierungstemperatur höher liegt als die optimale Anfangstemperatur
bei der Synthese. So lag bei einem Versuch, bei welchem der
Bieenkatalysator mit reinem Kohlenoxyd bei 1/10 at formiert
wurde, die optimale Formierungstemperatur bei 320 - 340°, währen die nachfolgende optimale Anfangstemperatur der Synthese
220 - 230° betrug. Bei der technischen Durchführung wird daher
die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat
erfolgen.

Die Formierung des Entelysators und die Synthese der Kohlenwasserstoffe sind zwei unter verschiedenen Bedingungen verlaufende Vorgänge, die, falls das Gesantergebnis ein optimales sein soll, auch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden müssen. Sie seien im folgenden einander gegenübergestellt.

a) Formierung.

- 1.) Kohlenoxydhaltige Gase, am besten reines Kohlenoxyd, oder durch inerte Gase verdünntes Kohlenoxyd. (Kohlenoxyd-Was-serstoffgemische bringen etwas sohlechtere Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger Kohlenoxyd und je mehr Wasserstoff im Formierungsgas enthalten sind).
- 2.) <u>Drucke</u> unterhalb 1 at, zweckmäßigerweise Kohlenoxyddrucke, vru die nur einen Bruchteil (1 at betragen.
- 3.) Temperaturen oberhalb 230°. Die basten Ergebnisse werden bei 300 350° ersielt.
- 4.) Die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum soll blein sein, damit der Partialdruck der/die Formlerung schädigen-

den Kohlensäure möglichet

b) Synthese.

- 1.) Gase, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen, wobei die besten Ergebnisse mit einem Gemisch erzielt werden, das Kohlensxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis (1,5 6,2): 1 enthält.
- 2.) Drucke oberhalb des Atmosphärendruckes, wobei die besten Ergebnisse bei Drucken von etwa 10 30 at erzielt werden.
- 3.) Temperaturen zwischen 200 und 3200, mobel zweckmäßigerweise die Temperatur nur gerade so hoch eingestellt und dann allmählich erhöht wird, daß befriedigender Umsatz des Kohlenoxyds erreicht wird. Je aktiver der Katalysator ist, d.h. je besser er nach den unter a genannten Bedingungen formiert wurde, desto niedriger kann die Anfangstemperatur gewählt werden und desto geringer ist die während bestimmter Zeiten notwendige Temperature telgerung. (Bin bei 15 at mit 4 Litr./ Stde. eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgenisches 1,8 : 1 bei 2550 durch 24 Stunden verbehandelter Risenkatelysator gibt bei 230° noch praktisch keinen Umsatz. Die Temperaturen müssen direktm auf 260 - 280° gesteigert werden. Trotzden bleiben die Ausbeuten vollkommen unbefriedigend. Wird derskelbe Ka-. talysator unter sonst gleichen Bedingungen bei 1 at vorbehandelt, dann kann bei der nachfolgenden Synthese bei 15 at bei etwa 250° ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Temperatur muse zur Erhaltung des Umsatzes wöchentlich um 2 - 3º gesteigert werden. Wird hingegen der Katalysator wieder unter sonst gleichen Bedingungen bei 1/10 at formiert, dann kann bereits bei einer Temperatur von 230 - 235° praktisch vollkommener Umsatz erzielt werden. Zur Erhaltung des Umsatzes muss die Arbeitstemperatur während der ersten drei

Estriabamonate um inagesamt 28°C und während weiterer drei Betriebsmonate nurmehr um 7°C erhöht werden, also während eines halben Jahres inagesamt um 35°C. Wird der Katalysator unter den besten Formierungsbedingungen vorbehandelt, d.h. mit 4 Ltr./Stde Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325°C, dann kann die Anfangstemperatur von 235°, bei welcher vollkommener Umsatz erzielt wird, durch mehr als drei Betriebsmonate eingenalten werden, ohne daß die Arbeitstemperatur auch nur um 1° erhöht werden muss.)

4.) Die Jufentheltedeuer der Gase im Kontaktraum muss bei der Synthese wesentlich größer sein als bei der Formierung.
Während bei der Formierung gesagt wurde, daß die Aufenthalte deuer möglichst klein sein soll, gilt für die Synthese des Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthalte haltsdeuer proportional zur Druckerhöhung zu erhöhen.

Ausführungsbeiebiel 2.

Ein aus Hitrat/hergestellter Eisenkontakt, derheben einigen sehntel Prosent Alkali keine weiteren Zusätze enthält, wird vor Inbetriebnahme 24 Stunden bei 325° mit 4 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde und je 10 g Eisen bei 1/10 at behandelt. Nach dieser Vorbehandlung wird er mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,8: 1 enthält, bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von 235° in Betrieb genommen. faxtexs Eisem Die Kontraktion beträgt 55 %, was einem praktisch vollkommenen Verbrauch les Kohlenoxyds entspricht. Die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen beträgen je Nobm CO-H2-Gemisch 150 g. Nach 3 Betriebamonaten ist die Aktivität des Kontaktes bei gleicher Temperatur noch konstant. (Damit sind lie bisherigen Nachteile der Eisenkatelysatoren – geringere Auszeuten und Lebensdauer, sowie zu hohe Reaktionstemperaturen – beseitigt.)

wasserstoffe bestehen zum größten Teil aus/klopffestem bis zu 180° siedendem Benzin. 20 - 30 g der Ausbaute bestehen aus 03- und C4-Kohlenwasserstoffen, deren ungesättigte Anteile für die Weiterverarbeitung zu hochklopffestem Folymerbenzin außerordentlich wichtig sind.

Patentansprüche.

- 1.) Verfehren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels Eisenkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß der Ketalysator zunächst
 mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltiger Ges bei Drucken unterhalb 1 at vorbehandelt wird, worauf die eigentliche Synthese
 mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen bei erhöhten Drucken von
 weispielsweise 2 100 at durchgeführt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dedurch gekennzeichnet, daß während der Synthese Drucke zwischen 10 und 30 at Verwendung finden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, das zur Erzielung maximaler Ausbeuten bei der Formisrung eine Temperatur 1000 5500 und bei der Synthese Temperaturen von 200 300° Verwendung finden.