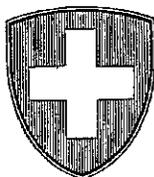


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT



Veröffentlicht am 16. Dezember 1939

Gesuch eingereicht: 10. November 1937, 18 $\frac{1}{4}$ Uhr. — Patent eingetragen: 30. Juni 1939.
 (Prioritäten: Deutsches Reich, 30. November, 19. Dezember 1936, 22. Mai
 und 17. Juli 1937.)

HAUPTPATENT

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.
 (Deutsches Reich).

Verfahren zur Herstellung von vorwiegend festes Paraffin enthaltenden
 Kohlenwasserstoffen.

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen mit oder ohne Druck und bei Temperaturen, die unterhalb der vorwiegend Kohlenäure und Methan bildenden Temperaturen liegen, erhält man, wenn unter Bedingungen gearbeitet wird, die eine längere Lebensdauer der Kontaktmasse zum Ziel haben, vorwiegend Kohlenwasserstoffe von C_{10} abwärts. In vielen Fällen wünscht man jedoch eine höhere Produktion an Hartparaffin, welches ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Fettsäuresynthese darstellt. Die katalytische Umwandlung von CO und H_2 enthaltenden Gasen, sogenannten Synthesegasen, ist durch die Untersuchung von Fr. Fischer und Mitarbeiter bekannt (vergl. „Ges. Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle“, Verlag Girardet, Essen [Ruhr], Deutschland, 1925/1936). Als Katalysatoren für diese Benzinsynthese kommen die bekannten Co- und Ni-

Katalysatoren in Frage, deren Herstellung beispielsweise von Fr. Fischer in der Zeitschrift „Brennstoffchemie“, Bd. 12, Heft 12, vom 15. 6. 31, S. 225/244 beschrieben ist.

Bei den nachstehend beschriebenen Verfahren wurde beispielsweise ein Katalysator mit einem Gehalt von 33% Co, 6% ThO_2 , 61% Kieselgur verwendet. Die Herstellung desselben durch Fällung aus einer Nitratlösung der Metalle mittels Soda, ist in der Zeitschrift „Brennstoffchemie“, 19, Heft 4 vom 15. 2. 32, S. 61/80 beschrieben; jedoch kann auch jeder andere beliebige Katalysator Verwendung finden.

Es wurde nun gefunden, daß die meisten Methoden, die zur Steigerung des Paraffin-anfalls führen, eine Verkürzung der Lebensdauer der Kontaktmasse bewirken, da sich die Masse mit hochsiedenden Produkten allmählich belädt. Es wurde ferner festgestellt, daß man in größeren Mengen Paraffin bei

2296

gleichzeitig ausreichender Kontaktlebensdauer erhält, wenn man erfindungsgemäß die Beladung der Kontaktmasse mit Paraffin unterhalb 100% des Gewichtes der paraffin-freien Kontaktmasse hält. Dies kann in der Weise geschehen, daß die Kontaktmasse ständig mit organischen Lösungsmitteln, z. B. mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit den höher siedenden Syntheseprodukten, getränkt wird, z. B. mit Fraktionen der höher siedenden Syntheseprodukte, wie z. B. mit Ölen oder Benzinen.

Es ist zwar schon bekannt, erschöpfte Kontaktmassen durch Extraktion von Paraffin zu befreien. Hierdurch erzielt man jedoch nicht die Wirkungen der Erfindung. Diese Wirkungen sind nur dann da, wenn eine wesentliche Anreicherung der Kontaktmasse an bei normaler Temperatur festem Paraffin dauernd unmöglich gemacht wird, da, wie gefunden wurde, die Paraffinbildungstendenz mit zunehmender Absättigung des Kontaktes an Paraffin außerordentlich nachläßt. Extrahiert man beispielsweise die Kontaktmasse nur nach ihrer Erschöpfung, also nachdem sie 100 bis 300% Paraffin aufgenommen hat, so beträgt die gesamtgewinnbare Paraffinmenge bezogen auf die gesamten verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe 5 bis 10%. Hält man die Paraffinkonzentration im Kontakt bei 50 bis 80%, so gewinnt man 15 bis 20% Paraffin, gerechnet auf flüssige Produkte, das heißt auf die Summe von Benzin, Öl und Paraffin berechnet. Hält man jedoch die Paraffinkonzentration des Kontaktes unterhalb von 20%, so beträgt die Paraffinausbeute 30 bis 40% der gesamten Flüssigproduktmenge.

Die erfindungsgemäße dauernde Verringerung der Beladung des Kontaktes mit Paraffin unterhalb der angegebenen Grenze kann auf die verschiedenste Weise erreicht werden. Die hierfür geeigneten Mittel werden nachstehend im einzelnen ausführlicher behandelt, wie die kontinuierliche Ableitung des gebildeten Paraffins aus dem Kontakt mit Hilfe von physikalischen Mitteln, Adsorptions- und Adhäsionskräften, z. B. durch

Anwendung poröser Massen oder mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln, die ständig oder periodisch über den Kontakt geleitet werden, wie Benzine, Öle oder Sauerstoff oder Stickstoff haltige Lösungsmittel, wie Aceton, Alkohole, Anilin usw., oder schließlich sowohl durch Änderung des Gasweges innerhalb des Kontaktofens, als auch Berieselung, indem das Gas anstatt von oben nach unten, von unten nach oben geführt wird. Ferner ist die periodische Anwendung von Vakuum für sich oder mit den genannten Mitteln zusammen zweckmäßig unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff vorteilhaft.

Diese verschiedenen Mittel zur Herabsetzung der Paraffinbeladung des Kontaktes können mit weiteren Maßnahmen zur Steigerung der Paraffinausbeute kombiniert werden, welche ohne die Erfindung nicht mit Vorteil angewendet werden könnten. Als solche Maßnahmen kommen in Frage:

1. Die Verwendung größerer Kontaktschichtdicken, z. B. solcher von mehr als 10 mm (unter Kontaktschichtdicke ist hierbei der Abstand zwischen zwei Kühlelementen des Kontaktofens gemeint).

2. Die Anwendung erhöhten Druckes von zum Beispiel 2—300 at und darüber (vorteilhaft 10—50 at).

3. Die Anwendung längerer Verweilzeiten des Gases in der Kontaktmasse, das heißt über 1 Minute, beispielsweise 3 bis 10 Minuten etwa proportional der Drucksteigerung, das heißt der bei der Atmosphärendrucksynthese übliche Gasdurchsatz von 1 Nm³/kg Cobalt und Stunde, wird unter den Druckverhältnissen beibehalten.

4. Die Anwendung hochkonzentrierter Kontaktmassen, z. B. solcher, die mehr als 40 Gewichtsprozent hydrierend wirkende Metalle enthalten.

5. Die Anwendung von Gasgemischen mit einem Überschuß an Kohlenoxyd über Wasserstoff über das Verhältnis 1:2 hinaus.

6. Anwendung von Gasgemischen mit mehr als 90% CO + H₂.

7. Einführung des Gases in Richtung von unten nach oben durch den Kontakt.

Außer durch Extraktion kann der Paraffingehalt auch durch andere Methoden niedrig gehalten werden. Beispielsweise kann der Kontaktofen periodisch unter Hochvakuum gesetzt oder periodisch ausgedämpft werden. Ferner können kapillare Kräfte zur Entfernung des Paraffins zugezogen werden. Beispielsweise können ins Innere der Kontaktmasse poröse Stäbe oder dergleichen aus zum Beispiel keramischer Masse oder aus gefritetem Metall eingesetzt werden, welche sich mit Paraffin tränken und dieses nach unten ableiten. Man kann hierbei so arbeiten, daß man das Paraffin unten von den porösen Stäben abtropfen läßt. Vorteilhaft ist es, die Stäbe, Röhren oder dergleichen unten wärmer zu halten als oben, wodurch das Abtropfen des Paraffins erleichtert und ein kapillares Gefälle zwischen oben und unten hergestellt wird, welches die Diffusion des Paraffins aus der Kontaktmasse erleichtert. Man kann die porösen Körper auch unten so weit erhitzen, daß das Paraffin aus ihrer Oberfläche verdampft, wodurch wiederum der Kapillarstrom flüssigen Paraffins verstärkt wird.

An Stelle oder auch zusammen mit den genannten porösen Stäben zur Ableitung des Paraffins aus dem Kontakt können organische Lösungsmittel verwendet werden, die während des Durchganges des Synthesegases durch den Kontaktofen über den Kontakt geleitet oder aufgestäubt werden, wobei gegebenenfalls die Lösungsmittel quer zur Richtung des Gasstromes oder entgegengesetzt zur Richtung des Gasstromes geleitet werden können, indem das Gas von unten nach oben durch den Kontakt geleitet wird. Dabei kann die Zerstäubung der Lösungsmittel durch Druck oder durch ein gasförmiges Mittel, gegebenenfalls auch durch die Dämpfe des Lösungsmittels selbst erfolgen, oder aber, es werden die Kontaktmassen mit dem Lösungsmittel berieselt, was sich besonders einfach gestaltet, wenn, wie weiter unten beschrieben, die Synthesegase von unten nach oben durch den Kontaktofen geleitet werden.

Die verwendeten Lösungsmittel wirken in

erster Linie dahin, daß sie die Stoffe, die den Katalysator schädigen, z. B. hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin oder dergleichen, oder Kontaktgifte fortlaufend entfernen. Besonders wirksam haben sich Stoffe erwiesen, die, wie Tetralin und andere ähnliche Lösungsmittel, ein großes Lösungsvermögen für die zu entfernenden Stoffe besitzen. Aber auch flüssige Produkte der Kohlenwasserstoffsynthese selbst können verwendet werden. Führt man die Synthese zum Beispiel bei normalem Druck durch, so können beispielsweise Dieselölfractionen, die zwischen 200 und 300 ° C sieden, im Verfahren als Lösungsmittel verwendet werden.

Auch sauerstoffhaltige Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone oder stabile Ester sind brauchbar.

Andererseits kann mit der Behandlung des Katalysators durch Lösungsmittel gleichzeitig eine Beeinflussung der Synthesereaktion verbunden werden, z. B. in der Weise, daß unerwünschte Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Hier kommen zum Beispiel stickstoffhaltige Lösungsmittel, wie Aniline, Amine, Tetrammoniumbasen oder dergleichen in Frage. Diese haben den Vorteil, daß auch eine Neutralisation der noch entstehenden Säuren erreicht wird.

Durch das Verfahren kann erreicht werden, daß eine Anreicherung unerwünschter Stoffe im Katalysator, die seine Aktivität herabsetzen, und die damit verbundenen schädlichen oder unerwünschten Wirkungen in wesentlich geringerem Maße eintreten. Dadurch wiederum wird eine gleichmäßig hohe Ausbeute an wertvollen Kohlenwasserstoffen gewährleistet.

Das Verfahren hat noch besondere Vorteile, wenn es in Verbindung mit der Durchführung der Synthese unter einem höheren als Atmosphärendruck, z. B. einem Druck von mehreren Atmosphären zur Anwendung gelangt. Bei den bekannten Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff haltigen Gasen in Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der üblichen Zusammensetzung zur Anwendung gelangen,

war die Anwendung von Überdruck nicht durchführbar, weil die Wirkung des Katalysators schon in wenigen Stunden auf ein unzulässiges Maß sank. Es ist nun möglich, diesen Mangel dadurch zu beheben, daß die Ursachen für die schnelle Abnahme der Aktivität des Katalysators während der Synthese selbst ständig beseitigt werden.

Die Lösungsmittel können in der Regel so gewählt werden, daß sie bei den in der Synthese oder den einzelnen Stufen derselben herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen nur zu einem mehr oder weniger erheblichen Teil verdampfen. Die Siedepunkte liegen also unter dem bei der Synthese zur Anwendung gelangenden Druck zweckmäßig höher als die Reaktionstemperaturen. Wird bei mehrstufiger Synthese in den einzelnen Synthesestufen der Druck verschieden gehalten, so können in den einzelnen Stufen vorteilhaft auch verschiedene Lösungsmittel mit verschiedenen hohen Siedepunkten benutzt werden.

Das Verfahren kann auch so abgeändert werden, daß nicht die ganze Kontaktmasse, sondern nur ein Teil derselben mit Lösungsmittel behandelt wird, während ein anderer Teil mit dem Lösungsmittel nicht unmittelbar in Berührung kommt. Zum Beispiel kann man nur diejenigen Teile der Kontaktmasse mit Lösungsmitteln behandeln, deren Wirksamkeit erfahrungsgemäß am schnellsten nachläßt. Dies sind in der Regel die Teile der Kontaktmasse, die in dem Kontaktbehälter in der Nähe der Gaseinführungen liegen.

Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß die Behandlung der Katalysatoren mit Lösungsmitteln nur zeitweise stattfindet. Zum Beispiel kann bei mehreren hintereinander oder parallel geschalteten Kontaktöfen, die gewissermaßen eine technische Einheit bilden, die Anordnung so getroffen werden, daß immer nur ein oder eine Gruppe von Öfen mit Lösungsmittelbehandlung betrieben wird. Zweckmäßig sind dies die jeweils am stärksten beanspruchten Öfen, deren Kontaktmasse am stärksten gelitten hat. Ist ihre Wirksamkeit wieder auf die gewünschte

Höhe gebracht, so wird die Lösungsmittelbehandlung unterbrochen und bei einem andern Ofen oder einer andern Ofengruppe angewendet. Bei Hintereinanderschaltung mehrerer Öfen kann dabei die Schaltung ständig geändert werden, z. B. so, daß das Ausgangsgas in den Kontaktöfen eintritt, der gerade mit Lösungsmittel behandelt wird, und danach durch die andern strömt, die so geschaltet werden können, daß der Ofen mit dem zuletzt fertig behandelten Kontakt der letzte in der Reihe ist. Man kann auch die periodische Behandlung bei ein- oder mehrstufiger Synthese anwenden, wenn nur ein Teil des Kontaktes berieselt wird.

Natürlich steht nichts im Wege, bei der Lösungsmittelbehandlung eine indirekte Kühlung der Kontaktmassen in bekannter Weise vorzusehen, z. B. mittels Lamellenkühlern oder dergleichen Einrichtungen, die mit geeigneten Kühlmitteln betrieben werden. Diese Kühlung wird durch das Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade verstärkt, da auch die in der Regel eintretende teilweise Verdampfung des Lösungsmittels Wärme verbraucht und innerhalb des Katalysators selbst bis zu einem gewissen Grade kühlend wirkt.

Das Lösungsmittel kann im Kreislauf über oder durch den Katalysator geführt werden. Dabei wird zweckmäßig in den Kreislauf eine Reinigung eingeschaltet, mittels der die vom Lösungsmittel aufgenommenen Stoffe oder ein Teil derselben ständig ausgeschieden werden, oder es werden die schädlichen Stoffe durch chemische Umwandlung, z. B. Säuren durch Neutralisation, unschädlich gemacht. Auch können dem Lösungsmittel noch Stoffe zugesetzt werden, die die katalytische Umwandlung begünstigen oder in einem gewünschten Sinne leiten, z. B. Alkalien, die eine Neutralisation der als Nebenprodukte bei der Katalyse auftretenden organischen Säuren bewirken, oder es werden Gemische von Lösungsmitteln verwendet, wobei die Mischung nach den gleichen Gesichtspunkten zusammengesetzt werden kann. Diese Maßnahmen können natür-

lich auch zur Anwendung gelangen, wenn von einer Kreislaufführung des Lösungsmittels abgesehen wird.

Der Druck und die Temperatur werden hierbei so eingestellt, daß das Extraktionsmittel oder ein großer Teil desselben flüssig bleibt. Man kann aber auch mit noch höherem Druck arbeiten. Das Extraktionsmittel kann auch im Kreislauf angewendet werden, wobei es zweckmäßig sein kann, alle oder einen Teil der extrahierten Stoffe vor der Wiedereinführung des Extraktionsmittels in die Kontaktmasse zu entfernen. Man kann also die im Kreislauf geführte Flüssigkeit außerhalb der Kontaktmasse mehr oder weniger tief abkühlen oder auch durch Verdampfen und Wiederkondensieren vom Extrakt trennen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß, wie sich zeigte, durch das Lösungsmittel auch harzähnliche Stoffe aus dem Kontakt entfernt werden, die eine der Hauptursachen der Kontaktschädigungen darstellen. Zur Wiederbelebung der berieselten Katalysatoren kann man sie deshalb mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Acetone, Alkohole, Äther, Ester oder dergleichen behandeln. Durch die bisher bekannten Extraktionsmethoden war es nicht möglich, den Kontakt von diesen Stoffen in ausreichendem Maße zu befreien. Nachstehend ein Beispiel für die Wiederbelebung eines über 100 Gewichtsprozent mit Paraffin beladenen Kontaktes;

265 g einer bei der Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erschöpften Kontaktmasse, entsprechend 100 g Ursprungskontakt, wurden erschöpfend mit Leichtbenzin extrahiert, wobei nach Abdunsten des Extraktionsmittels 153 g weißes Paraffin erhalten wurden. Im Anschluß an die Benzinextraktion wurde die Kontaktmasse mit Aceton bei der Siedetemperatur des Acetons extrahiert. Hierbei ergaben sich nach Abdunsten des Acetons 11 g einer braunen harzartigen Masse. Während die Kontaktmasse nach der Benzinextraktion in ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit nur wenig zugenommen hatte, war

die Leistung nach der Extraktion mit Aceton praktisch wieder gleich der einer frischen Kontaktmasse. Auf die Extraktion kann noch insbesondere bei stark geschädigten Katalysatoren eine Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, z. B. bei der Temperatur der Synthese oder auch noch höherer Temperatur, folgen, oder man arbeitet in der Weise, daß vor der Extraktion oder anschließend der Katalysator bei erhöhter Temperatur zunächst mit Sauerstoff, z. B. durchgeblasener Luft, und darauf mit Wasserstoff behandelt wird. Auch die Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff allein kann der Extraktion vorausgehen.

Am einfachsten läßt sich die Berieselung der Kontaktmassen in der Weise ausführen, daß man die Reaktionsgase durch den Kontaktofen in der Richtung von unten nach oben schießt, und daß gegebenenfalls die Gase vor Abführung aus dem Ofen partiell gekühlt werden. Beispielsweise kühlt man bei einer Reaktionstemperatur von 200° die Austrittsgase auf 100 bis 150° ab, wobei lediglich die höheren Kohlenwasserstoffe kondensiert werden und auf die Kontaktmasse zurückfließen, während Wasserdampf und Benzindampf abgeführt werden. Die zurückfließenden Öle bewirken ihrerseits eine Dauerextraktion des in der Kontaktmasse gebildeten Paraffins, welches unten, das heißt also entgegen dem Gasstrom, flüssig austritt. Hierdurch wird die Paraffinkonzentration in der Masse geringer und daher die Paraffinbildungstendenz hochgehalten. Andererseits bewirken die in die Kontaktmasse zurückfließenden Öle eine zusätzliche Paraffinbildung. Diese Dauerextraktion wird vorteilhaft durch die Berieselung unterstützt werden. Hierbei wird die Temperatur des Kontaktes um etwa 10 bis 50° C je nach der angewandten Menge der Berieselung höher gehalten, als es ohne die Berieselung zweckmäßig wäre.

Im normalen Betriebe ohne zusätzliche Tränkung oder Berieselung der Kontaktmasse belädt sich die Masse sehr bald zu 100 bis 300% ihres Gewichtes mit Paraffin,

welches einen Schmelzpunkt von über 50° C besitzt. Wie Versuche ergaben, erzielt man die höchste Paraffinausbeute dann, wenn man dafür sorgt, daß sich die Kontaktmasse im Betrieb nicht über 80%, vorteilhaft nicht über 50%, zweckmäßig unter 20% mit Paraffin belädt. Um unterhalb von 100% Paraffinbeladung zu bleiben, ist es zweckmäßig, die Menge der Berieselungsstoffe mindestens gleich der Menge der produzierten Kohlenwasserstoffe zu halten, wobei gegebenenfalls eine drei- bis vierfache Menge, jedoch nicht über eine zehnfache Menge eingehalten werden kann.

Bei dem Einleiten der Reaktionsgase in der Richtung von unten nach oben in den Kontaktofen treten auf der Gaseintrittsseite zunächst die gleichen Reaktionen auf wie bei der bisher bekannten Arbeitsweise in der Richtung von oben nach unten.

Diese Produkte fließen jedoch nach unten ab, ohne die Möglichkeit zu haben, weitere Kontaktmassen zu schädigen. Nach oben hin können im wesentlichen aber nur solche Reaktionsprodukte gelangen, welche bei der Reaktionstemperatur dampfförmig sind. Nach kurzer Einlaufzeit hat man dann einen Kontakt, bei welchem die obersten für die Feinarbeit notwendigen Schichten immer noch hochaktiv sind, während die Schädigung der Kontaktmassen nur langsam in der Richtung von unten nach oben fortschreitet.

Man erreicht daher eine bessere Ausnutzung der Gase und ein höheres Ausbringen an Flüssigkeitsprodukten je Kubikmeter Synthesegas. Diese Wirkung wird dadurch noch verstärkt, daß das hochkonzentrierte Eintrittsgas mit dem am stärksten geschädigten Kontakt in Berührung kommt, während das schon weitgehend aufgearbeitete und mit Reaktionsprodukten durchsetzte Gas im oberen Teil des Kontaktofens mit hochaktivem Kontakt zusammentrifft. Die Reaktion wird also gleichmäßiger gestaltet und Überhitzungserscheinungen, die immer mit Bildung von Nebenprodukten und mit Kontaktbeschädigungen verbunden sind, werden auf ein Mindestmaß herabgesetzt.

Ein besonderer Vorteil bei der Arbeitsweise gemäß der Erfindung wird dann erzielt, wenn die Reaktionsgase unter erhöhtem Druck zur Anwendung gelangen. Während bei der Gasführung von oben nach unten unter Druck die Kontaktschädigung so rasch fortschreitet, daß eine wirtschaftliche Anwendung des Druckes bisher kaum für möglich erachtet wurde, erlaubt das Verfahren der Erfindung besonders gut die Druckanwendung mit all ihren Vorteilen, wie erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, kleinere Apparatur usw.

Ein weiterer erheblicher Vorteil liegt darin, daß nunmehr bei der von Zeit zu Zeit notwendigen Regeneration der Kontaktmassen im Kontaktofen durch Hindurchleiten von Wasserdampf, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder anderer Gase bzw. bei der Berieselung mit Lösungsmitteln das Gegenstromprinzip leicht angewendet werden kann. Bisher war man gezwungen, diese Regenerationsbehandlung von oben nach unten, also im Gleichstrom zu der normalen, bisher üblichen Gasrichtung durchzuführen, da die auszutreibenden, zum großen Teil flüssigen Stoffe nur auf diese Weise aus der Kontaktmasse abtropfen. Die Wirkung dieser Regenerationsbehandlung mußte daher unvollständig sein, wenn man nicht unwirtschaftlich große Mengen an Regenerationsmitteln zur Anwendung brachte. Nachdem die normale Reaktionsbewegung von unten nach oben hin erfolgt, und die Schädigung der Kontakte ebenfalls von unten nach oben fortschreitet, ist es durch Beibehaltung der bisher üblichen Regenerationsarbeitsrichtung von oben nach unten möglich, im Gegenstrom zu arbeiten und hierbei nicht nur ganz erheblich an Regenerationsmitteln zu sparen, sondern auch die Qualität des regenerierten Kontaktes zu verbessern.

Beispiel 1:

In einem 3 m hohen Kontaktofen, der in bekannter Weise zahlreiche Kühlelemente enthält, werden 1000 kg einer Kontaktmasse, die aus 33% metallischem Kobalt, 6% Tho-

riumoxyd (ThO_2) und 61% Kieselgur besteht, eingefüllt und ein 90%iges Synthesegas, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthält, mit 300 Normalkubikmeter, auf ein 100% Kohlenmonoxyd und Wasserstoff enthaltendes Gas berechnet, je Stunde von oben nach unten durch den Ofen geleitet, wobei im Ofen eine Temperatur von 180°C und ein Druck von 12 Atmosphären aufrecht erhalten wird. Bei diesen Arbeitsbedingungen bilden sich 130 g höhere Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter, die sich mit 30 g auf Benzin, 50 g auf Öl und 50 g auf festes Paraffin verteilen. Wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die gleiche Gasmenge von unten nach oben durch den gleichen Kontaktofen bei 185°C Temperatur und 12 Atm. Druck geleitet, so bleibt die je Normalkubikmeter gebildete Menge an flüssigen Kohlenwasserstoffen mit 130 g unverändert, jedoch erhöht sich der Anteil an festem Paraffin auf 65 g unter entsprechender Verringerung der übrigen Produkte. Wird nun das Austrittsgas am oberen Ende des Ofens auf 125° abgekühlt, so kondensieren sich die höher siedenden Kohlenwasserstoffe, fließen in den Ofen zurück und extrahieren in verstärktem Maße den Kontakt bis zu einer durchschnittlichen Beladung mit Paraffin von etwa 50% des Gewichtes der Kontaktmasse. Hierbei wird eine Temperatur von 195° eingehalten. Durch diese Extraktion wird die schädliche Belegung des Kontaktes verringert, so daß eine stärkere Bildung an festem Paraffin eintritt. Es entstehen nämlich bei gleicher Gesamtausbeute nunmehr etwa 78 g an festem Paraffin je Normalkubikmeter Gas. Wird außer der Rückkühlung bzw. der Kondensation der Kohlenwasserstoffe noch eine zusätzliche Berieselung mit 100 kg Schwerbenzin je Stunde durchgeführt, unter Einhaltung einer Temperatur von 200°C , so entstehen bei gleicher Gesamtausbeute 88 g festes Paraffin je Normalkubikmeter Gas (auf 100%iges Synthesegas berechnet).

Beispiel 2:

Wird der gleiche Kontaktofen mit dem gleichen Katalysator und der gleichen Gasmenge wie Beispiel 1 von oben nach unten von dem Gas beaufschlagt und gleichzeitig der Katalysator mit einem Öl, welches zwischen 150 und 250°C siedet, mit einer Menge von 50 kg je Stunde berieselt, bei einer Temperatur von 195°C , so erhält man je Normalkubikmeter Gas 70 g Paraffin und 60 g Öl und Benzin, die aus dem Berieselungsöl abdestilliert werden müssen. Steigert man die Berieselung des Katalysators mit dem genannten Öl auf 150 kg je Stunde bei der gleichen Gasmenge von 300 Kubikmeter je Stunde und einer Temperatur von 202°C , so erhält man 80 g Paraffin und 50 g Benzin und Öl, insgesamt also wieder 130 g je Normalkubikmeter Gas.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von vorwiegend festes Paraffin enthaltenden Kohlenwasserstoffen bei der Synthese von olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei atmosphärischen oder überatmosphärischen Drücken mit Hilfe von Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck unterhalb der Temperatur ausschließlicher Methanbildung zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin führen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung der Kontaktmasse mit Paraffin unterhalb von 100% des Gewichtes der paraffinfreien Kontaktmasse gehalten wird.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontaktmasse mit organischen Lösungsmitteln ständig berieselt.
2. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontaktmasse mit Kohlenwasserstoffen ständig berieselt.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man das Paraffin

- aus der Kontaktmasse durch Kapillarkräfte ableitet.
4. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontaktmasse mit organischen Lösungsmitteln kontinuierlich berieselt und gleichzeitig das Paraffin durch Kapillarkräfte aus derselben ableitet.
 5. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase über den Katalysator in der Richtung von unten nach oben geleitet und die Gase nach Verlassen des Kontaktes derart gekühlt werden, daß die gebildeten, höher siedenden Kohlenwasserstoffe die Kontaktmasse berieseln.
 6. Verfahren nach Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, unter der die Reaktion erfolgt, gegenüber der Temperatur, bei der ohne Kontaktberieselung an sich gearbeitet werden müßte, nämlich 180°C , erhöht wird.
 7. Verfahren nach Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Kontaktschicht, gemessen von Kühlelement zu Kühlelement der wärmeabführenden Vorrichtungen im Kontaktofen mehr als 10 mm beträgt.
 8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Synthesegas verwendet wird, welches mehr als 1 Volumteil Kohlenoxyd auf 2 Volumteile Wasserstoff enthält.
 9. Verfahren nach Unteranspruch 1 in Anwendung auf mehrere hintereinandergeschaltete Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß nur der erste vom Gasstrom beaufschlagte Katalysator berieselt wird.
 10. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Berieselungsmittel im Kreislauf über die Kontaktmasse geleitet wird.
 11. Verfahren nach Unteranspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kreislauf des Berieselungsmittels eine Reinigung desselben eingeschaltet wird.
 12. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kontaktmasse verwendet wird, die mehr als 40% hydrierend wirkendes Metall, auf die fertige Kontaktmasse berechnet, enthält.
 13. Verfahren nach Unteranspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktmasse außer Kieselgur und Thoriumoxyd über 40% metallisches Cobalt enthält.
 14. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des Gases in der Kontaktmasse über 1 Min. verlängert wird.
 15. Verfahren nach Unteranspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung von überatmosphärischen Drücken der stündliche Gasdurchsatz ungefähr $1\text{ Nm}^3/\text{kg}$ hydrierend wirkendes Metall in der Kontaktmasse beträgt.

METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.