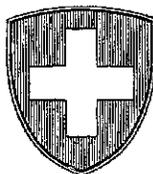


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT



2251

Veröffentlicht am 2. Dezember 1940

Gesuch eingereicht: 13. November 1937, 12 $\frac{1}{2}$ Uhr. — Patent eingetragen: 30. September 1940.
 (Prioritäten: Deutsches Reich, 2., 9., 18. Dezember 1936, 15., 23. Januar,
 16. März und 17. Juli 1937.)

HAUPTPATENT

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

Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, vornehmlich paraffinischer und olefinischer Natur, erreicht mit den bekannten Kobalt- und Nickel-Katalysatoren, die mit Thorium-Oxyd, beispielsweise auf Kieselgur, gefällt sind, bei Temperaturen, die unterhalb den zur ausschließlichen Methanbildung erforderlichen liegen, und bei Drücken, die gleich oder nahe dem Atmosphärendruck sind, Ausbeuten an solchen flüssigen Kohlenwasserstoffen von durchschnittlich etwa 110 g je Normalkubikmeter Synthesegas und darüber.

Es ist bereits versucht worden, die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen zu Kohlenwasserstoffen, vornehmlich paraffinischer und olefinischer Natur bei erhöhten Drücken von über 2 Atmosphären durchzuführen. Dabei trat jedoch eine so starke Bildung hoch-

siedender, die Poren des Katalysators verstopfender Produkte auf, daß die Aktivität der Kontaktmasse in kürzester Zeit vernichtet wurde. (Vergl. z. B. Zeitschrift „Brennstoffchemie“, Band 12, Heft 19 und Band 14, Heft 1.) Steigert man gleichzeitig die Reaktionstemperatur, so bleibt der Katalysator zwar längere Zeit aktiv, es bilden sich jedoch unerwünschte wasserlösliche Produkte, Alkohole, Säuren usw., die die Apparatur zerstören und damit die Brauchbarkeit des Verfahrens in Frage stellen.

Es wurde nun gefunden, daß die bekannte Benzinsynthese bei Atmosphärendruck auch unter überatmosphärischen Drücken, das heißt zum Beispiel von 1—20 atü und darüber, mit vollem Erfolge durchgeführt werden kann, wenn man gleichzeitig mit der Druckanwendung bei so milden Reaktionsbedingungen arbeitet, daß bei der Durchführung der Synthese unter Atmosphärendruck und unter

sonst gleichen Reaktionsbedingungen nur Ausbeuten erhalten würden, die unter 100 g an flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen je Normalkubikmeter Synthesegas das frei von Inertgasen ist, liegen würden.

Gegenstand des vorliegenden Patentes ist demnach ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von in Kontaktöfen zwischen eng beieinander liegenden, auf konstanter Temperatur gehaltenen Kühlelementen fest angeordneten Katalysatoren, die hydrierend wirkende Metalle, schwer reduzierbare Metallverbindungen und Trägerstoffe in solchen Mengen enthalten, daß der Katalysator 100 g oder weniger hydrierend wirkende Metalle je Liter geschüttetes Kontaktvolumen enthält und bei Atmosphärendruck zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin bei Temperaturen unterhalb der Methanbildungstemperatur im Stand ist, gekennzeichnet durch die Verwendung von verdünnten Synthesegasen mit mehr als 20% Inertgasen in Kombination mit der Anwendung von Drücken über 2 atm.

Der erforderliche Gehalt des Synthesegases an mehr als 20% Inertgasen kann vorteilhafterweise dadurch erreicht werden, daß man einen Teil des Syntheseendgases, vorzugsweise nach Entfernung der über Raumtemperatur siedenden Reaktionsprodukte, in den Kontaktöfen zurückgeführt werden. Man kann aber auch das Endgas einer bei Atmosphärendruck arbeitenden Benzinsynthese verwenden.

Als Katalysatoren eignen sich auch solche, die weniger als 50 g hydrierend wirkende Metalle je Liter geschüttetes Kontaktvolumen enthalten.

Bei Verwendung von Syntheseendgas als inertes Zusatzgas empfiehlt es sich, Katalysatoren zu wählen, die weniger als 18% Aktivatoren, bezogen auf das vorhandene hydrierend wirkende Metall enthalten, oder die durch den Gebrauch in ihrer Aktivität geschädigt sind.

Alle diese Maßnahmen haben, wie sich zeigte, das gemeinsame Merkmal, daß es bei druckloser Benzinsynthese zu einer Ausbeuteverminderung unter etwa 100 g/Nm³ Synthesegas, das frei ist von Inertgasen an flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen führen. Wendet man jedoch Drücke von über 2 atm, zweckmäßig von 10 bis 100 atm an, so erreicht man neben einer ausreichenden Lebensdauer der Kontakte gleichzeitig auch eine Steigerung der Gesamtausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen und organischen Verbindungen.

Es sind bereits Versuche mit verdünnten Synthesegasen ausgeführt worden, die mit Bezug auf ein 100%iges Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, Verdünnungsgrade von 20 und 40% durch Hinzufügung von Stickstoff, Methan und Kohlensäure aufwiesen (vergleiche „Journal of the Soc. of Chemical Industry Japan“, Vol. 37, 11, Seite 704/716 B). Die bei diesen Versuchen erzielten Ausbeuten an flüssigen Produkten in Kubikzentimeter pro Kubikmeter Synthesegas erreichten nicht die Ausbeuten eines hochprozentigen Synthesegases mit einem üblichen Verhältnis von CO : H₂ wie 1 : 2. Im Gegenteil wurde festgestellt, daß die stark verdünnten Gase auf die Benzinsynthese beträchtlich schädlich wirken, und daß mit zunehmender Verdünnung des Ausgangsgases die gebildeten synthetischen Benzine allmählich flüchtiger und leichter werden (vergleiche obige Literaturstelle S. 711 B).

Demgegenüber gelangt man, wie Versuche ergaben, zu den gleichen und sogar noch besseren Ergebnissen, wenn man gemäß dem Verfahren der Erfindung arbeitet, wobei überdies zweckmäßig die Verdünnung des Ausgangsgases um so größer gewählt wird, je höher der zur Anwendung gelangende Druck ist oder umgekehrt bei hoher Verdünnung ein hoher Druck gewählt wird.

In einfachster Weise kann auch ein verdünntes Synthesegas dadurch hergestellt werden, daß man zunächst in bekannter Weise von einem normalen technischen Synthesegas mit etwa 12% inerten Gasbestandteilen aus-

geht und dieses unter atmosphärischem Druck mit den bekannten Katalysatoren der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch, wie sie beispielsweise in der Zeitschrift „Brennstoffchemie“, 1932, Heft 4, S. 61 ff. beschrieben sind, zur Umsetzung bringt. Das dabei anfallende Endgas wird nach Abscheidung eines Teils oder aller gebildeten Reaktionsprodukte in der dadurch verdünnten Form mit Bezug auf seinen Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff nunmehr komprimiert und in einem zweiten Kontaktofen, gegebenenfalls in mehreren Stufen, unter erhöhtem Druck mit den gleichen bekannten Katalysatoren (beispielsweise 33% Cobalt, 6% ThO₂ und 61% Kieselgur) umgesetzt.

Als Verdünnungsmittel kommen weiter die meisten technischen brennbaren oder inerten Gase und Dämpfe in Betracht.

Besondere Vorteile ergeben sich bei der Verwendung von solchen Beimischungsgasen oder Dämpfen, die mit den üblichen technischen Mitteln aus den Endgasen leicht entfernt werden können, die also die nachgeschalteten Anlagen zur Abscheidung der Reaktionsprodukte nicht unnötig belasten. Solche Stoffe sind zum Beispiel CO₂, H₂O, Alkohole, höhere Kohlenwasserstoffe, usw. Weiterhin ist es vorteilhaft, als Verdünnungsmittel solche Stoffe zu verwenden, die bei der Reaktion als weniger erwünschte Nebenprodukte der Synthese auftreten (z. B. CH₄, CO₂ und andere). Auf diese Weise kann man je nach dem Mischungsverhältnis nicht nur die Durchführbarkeit der Synthese unter Druck verbessern, sondern auch eine Reaktionslenkung bis zu einem gewissen Grad vornehmen. Fügt man dem Synthesegas höhere Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzindämpfe zu, so läßt sich eine Verschiebung der Reaktion im Sinne einer erhöhten Öl- bzw. Paraffinbildung erreichen; das Gleiche gilt für die Zumischung von Gasöldämpfen. Außerdem wird durch den Zusatz von Benzindämpfen zum Synthesegas die Lebensdauer des Katalysators erhöht, weil gewissermaßen eine automatische Ex-

traktion der hochsiedenden die Aktivität des Kontaktes schädigenden Stoffe stattfindet.

Man erreicht also mit dieser Maßnahme zwei Effekte, und zwar die Verbesserung der Reaktionslage im Kontaktofen und die Herstellung eines für andere Nutzzwecke verwendbaren Endgases.

Ganz allgemein hat sich herausgestellt, daß der im Interesse einer glatten Reaktion erwünschte Gehalt an Beimischungsgasen bzw. Dämpfen um so höher sein darf, je höher der bei der Reaktion zur Anwendung gelangende Druck ist. Der überraschend günstige Effekt von verdünnten Gasen bzw. Dämpfen bei der Ausführung der Synthese unter Druck war keinesfalls vorauszusehen; denn bei der Durchführung der Synthese unter Normaldruck ist man bestrebt, die Konzentration des eigentlichen Synthesegases möglichst hoch zu halten.

Eine Verdünnung der Synthesegase hat man bisher nur vorgeschlagen, um die Reaktionswärme abzuführen, welche Aufgabe hier durch die wassergekühlten Kühlelemente in den Kontaktofen gelöst wird.

Außer durch Verwendung der vorstehend angegebenen Mittel kann der Erfindungsgedanke auch in der Weise verwirklicht werden, daß man das Reaktionsendgas nach teilweiser oder auch nach völliger Abscheidung der Reaktionsprodukte im Kreislauf zurückführt unter Abzweigung des jeweiligen Überschusses. Die Beimischung des Frischgases zu dem Kreislaufgas braucht nicht notwendig vor Eintritt in den Kontaktofen zu erfolgen, es ist sogar mit besonderem Vorteil möglich, die Zumischung des Frischgases etwa in der Mitte der Reaktionszone oder stufenweise über mehrere Reaktionszonen verteilt, vorzunehmen. Man erreicht dadurch eine gleichmäßigere Verteilung der Reaktion auf den ganzen Kontaktofen, während sonst sich die Hauptreaktion auf die Gaseintrittsseite konzentriert, wobei wiederum die Gefahr einer Überhitzung mit verstärkter Bildung unerwünschter Nebenprodukte auftritt.

Die Verringerung der Wirksamkeit des Katalysators kann weiterhin dadurch er-

reicht werden, daß ein Katalysator hergestellt wird, der verhältnismäßig nur geringe Mengen an wirksamer Metallsubstanz enthält. Zum Beispiel wird, wenn unter einem Druck von 3 ata gearbeitet werden soll, ein Katalysator mit einem Metallgehalt von 20 bis 50 g pro Liter Schüttvolumen angewendet. Für Drücke von zum Beispiel 10 ata ist ein Katalysator mit 5 bis 25 g wirksamer Metallsubstanz pro Liter Schüttvolumen geeignet. Arbeitet man mit einem Druck von 100 ata, so ändern sich diese Zahlen auf 0,5 bis 10 g.

Der Gehalt des Katalysators an wirksamer Substanz wird vorteilhaft nicht nur dem Druck angepaßt, unter dem die Synthese vor sich geht, sondern auch die Zusammensetzung des zu behandelnden Gases kann berücksichtigt werden. Enthält das Gas große Mengen Kohlenoxyde und Wasserstoff, so wird ein armer Katalysator verwendet, während man bei Gasen mit geringem Gehalt an Kohlenoxyden und Wasserstoff reichere Katalysatoren im Rahmen des Erfindungsbereiches benutzen kann.

Das Verfahren ist auch anwendbar bei mehrstufiger Arbeitsweise, sowohl wenn in allen Stufen der gleiche, als auch wenn in den einzelnen Stufen verschiedene Drücke aufrechterhalten werden. Bei gleichem Druck in allen Stufen wird zweckmäßig in der nachgeschalteten Stufe ein etwas reicherer Katalysator als in der ersten verwendet. Zum Beispiel wird die Wirksamkeit der Katalysatoren in den einzelnen Stufen so bemessen, daß sie stufenweise ungefähr in dem gleichen Maße zunimmt, wie der Gehalt des Arbeitsgases an Kohlenoxyden und Wasserstoff abnimmt. In der gleichen Weise kann das Verfahren ausgeführt werden, wenn der Druck in den nachgeschalteten Stufen höher ist als in der ersten. In diesem Falle ist es aber oft auch zweckmäßig, in allen Stufen Katalysatoren von etwa gleicher Wirksamkeit zu verwenden. Wird der mit Überdruck arbeitenden Stufe eine Stufe vorgeschaltet, die mit Atmosphärendruck betrieben wird, so kann in dieser Stufe natürlich wie bisher üblich gearbeitet werden.

Die Erfindung läßt sich auch in der Weise abändern, daß an Stelle frischer Katalysatoren mit niedrigem Metallgehalt durch den Gebrauch in ihrer Wirksamkeit geschädigte Katalysatoren mit höherem Gehalt an wirksamen Metallen verwendet werden, die bei der Synthese unter Atmosphärendruck noch etwa die gleichen Mengen an Syntheserzeugnissen liefern würden wie die ersten. Auch absichtlich in ihrer Wirksamkeit geschädigte oder anderswie hergestellte Katalysatoren mit ähnlich geringer Wirksamkeit, die für die Synthese unter Atmosphärendruck wenig geeignet und unwirtschaftlich sind, können verwendet werden. Es zeigt sich nämlich überraschenderweise, daß diese Katalysatoren bei der Synthese unter Druck auf volle und oft noch höhere Leistungsfähigkeit kommen.

Während man zum Beispiel einen Katalysator dann als ungeeignet und nicht mehr brauchbar für die Synthese unter Atmosphärendruck ansehen kann, wenn er weniger als 70 bis 80 g Flüssigerzeugnisse auf den Normalkubikmeter technisches Arbeitsgas mit etwa 80 bis 90% $\text{CO} + \text{H}_2$ liefert, so sind derartige Katalysatoren bei der Synthese unter höherem Druck vorzüglich geeignet. Zum Beispiel liefert ein Katalysator, der bei Atmosphärendruck 70 g leistet, bei einem Druck von 2 ata 85 g Flüssigerzeugnisse. Ausbeuten von 70 g und weniger unter Atmosphärendruck und optimalen Bedingungen liefern die vorher beschriebenen frischen Katalysatoren mit geringem Gehalt an wirksamem Metall, wenn sie für das Verfahren gemäß der Erfindung in Frage kommen sollen. Steigert man den Druck, so können zum Beispiel mit besonderem Vorteil Katalysatoren verwendet werden, die unter Atmosphärendruck und optimalen Bedingungen 40 g und weniger leisten. Bei 10 Atmosphären zum Beispiel steigt dann die Ausbeute wieder auf über 80 g bei guter Lebensdauer des Katalysators.

Werden mehrere Katalysatoren hintereinander geschaltet, so können an den Stellen, die das Reaktionsgas zuletzt durchströmt,

Katalysatoren mit so großer Wirksamkeit verwendet werden, daß sie bei den bisher bekannten Verfahren in kürzester Zeit erschöpft sein würden. Zum Beispiel können in den nachgeschalteten letzten Schichten oder Öfen Katalysatoren mit Gehalten von 80 g und mehr im Liter Schüttvolumen an wirksamer Metallsubstanz verwendet werden oder solche, die wie die sogenannten Legierungsskelett-Katalysatoren (vergleiche Zeitschrift „Brennstoffchemie“, Band 15, 1934, Seite 84 ff.) ganz aus Metall bestehen.

Die Veränderung der Wirksamkeit der Katalysatoren in den einzelnen Schichten oder Kontaktstufen kann vorteilhaft schließlich so vorgenommen werden, daß in jeder Schicht oder Stufe gleiche Gewichtsmengen der reagierenden Gasbestandteile, auf die Raumeinheit der Kontaktmasse bezogen, umgesetzt werden.

Die Katalysatoren, welche bei der Ausführung der Synthese bisher verwendet wurden, bestehen gewöhnlich aus einem hydrierend wirkenden Metall oder Metallgemisch, z. B. Kobalt oder Nickel. Außerdem enthalten sie Metallverbindungen (z. B. oxydischer Natur wie Oxyde, Karbonate oder dergleichen), die mit Wasserstoff nicht oder nur schwer reduzierbar sind. Diese Metallverbindungen erhöhen die Ausbeute erheblich über das Maß, das sich allein durch das Metall des Katalysators erreichen läßt. Sie werden nachstehend kurz als Aktivatoren bezeichnet. Dieser eigentliche Katalysator (Metall oder Metallgemisch plus Aktivatoren) wird in feiner Verteilung auf einer Trägermasse, z. B. Kieselgur, Silikagel, Aktivkohle usw. niedergeschlagen, und es bildet das so gewonnene Erzeugnis die Kontaktmasse.

Es ist bekannt, daß der Prozentsatz an Aktivatoren, bezogen auf den metallischen Anteil des Katalysators zwecks Erzielung hoher Ausbeuten in bestimmten, ziemlich engen Grenzen gehalten werden muß; vergleiche „Brennstoffchemie“, Band 12, Seite 225, 1931. In dieser Veröffentlichung wird beispielsweise der optimale Gehalt eines Kobalt-Thorium-Katalysators an Thoriumoxyd

zu 18% ThO_2 angegeben. Sowohl bei niedrigerem als auch bei höherem Gehalt fällt die Ausbeute und auch die Lebensdauer des Kontaktes erheblich ab.

Beispielsweise wurde bei der synthetischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei einem Druck von 10 Atmosphären ein Katalysator bestimmt, welcher nur 12% Thoriumoxyd oder gegebenenfalls auch nur 5% Thoriumoxyd, gerechnet auf das vorhandene metallische Kobalt, enthielt. Mit diesem Kontakt wurde eine Ausbeute von 130 g Flüssigprodukten je Normalkubikmeter Synthesegas erzielt. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Katalysator in bezug auf den Trägerstoff stark zu verdünnen. Beispielsweise enthielt der erwähnte Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysator nur 25 g Kobalt je Liter geschüttetes Kontaktvolumen. Es können Katalysatoren mit höheren oder niedrigeren Kobalt- und Thoriumgehalten benutzt werden. Unbedingt zweckmäßig ist es aber, mit den Kobalt- bzw. Thoriumgehalten oder zum mindesten einem von beiden unter der Grenze zu bleiben, die zur Erzielung optimaler Ausbeuten bei der Synthese unter normalem Druck notwendig sind. Andernfalls wird der Kontakt sehr schnell, oft schon nach wenigen Stunden, vergiftet.

Werden an Stelle von Thoriumoxyd andere Aktivatoren, z. B. Oxyde oder Karbonate von Uran, Aluminium, Magnesium, Mangan, Zirkonium, Beryllium, Cer, Titan, Chrom oder Zink verwendet, so werden die Gehalte des Katalysators an diesen Aktivatoren in der gleichen Weise vermindert. Allgemein gilt die Regel, daß der Gehalt an derartigen Aktivatoren um so geringer sein soll, je höher der bei der Synthese zur Anwendung gelangende Druck ist.

Es ist oft vorteilhaft, mit sehr geringen Gehalten an Aktivatoren oder lediglich mit unterhalb der Schmelztemperatur reduzierten hydrierend wirkenden Metallen zu arbeiten. Ein für die Drucksynthese geeigneter Katalysator kann auch in der Weise gewonnen werden, daß das als Wasserstoffakzeptor

wirkende Metall bei der Herstellung des Katalysators unvollkommen reduziert wird. Man kann also zum Beispiel auf Kieselgur niedergeschlagenes Kobaltoxyd in der Weise reduzieren, daß nur 90 bis 95% des Kobalts in die metallische Form übergeführt werden. Allerdings reichen die Leistungen derartiger Katalysatoren nicht an die oben genannten heran.

Ferner können solche Aktivatoren verwendet werden, die für die Synthese unter normalem Druck wegen ungenügender Wirksamkeit nicht in Frage kommen. Im übrigen gilt bei dem Verfahren gemäß der Erfindung der Satz, daß die Zusammensetzung des Katalysators für die Synthese unter erhöhtem Druck so gewählt wird, daß hier ein in seiner Wirksamkeit schwächerer Katalysator als bei der Synthese unter normalem Druck zur Anwendung gelangt.

In vielen Fällen empfiehlt es sich, den Kontakt aus mehreren Schichten zusammenzusetzen, in denen der Katalysator verschiedene Gehalte an Aktivatoren besitzt; zum Beispiel wird der geringste Gehalt an Aktivatoren beim Gaseintritt und der höchste beim Gasaustritt gewählt.

Die Ausbeute und Lebensdauer der Kontakte kann weiterhin dadurch gesteigert werden, daß beim Gaseintritt eine niedrigere Temperatur als in den übrigen Partien des Kontaktes oder eines Teils desselben eingehalten wird, zum Beispiel läßt man die Temperatur vom Gaseintritt entweder gleichmäßig oder sprungweise ansteigen.

Mit den geschilderten Katalysatoren von geringer Wirksamkeit läßt sich unter gewissen Bedingungen auch eine Verschiebung des Anteils an Benzin in den erhaltenen flüssigen Produkten in der Richtung einer Erhöhung dieses Anteils erzielen, wobei unter Benzin diejenigen Kohlenwasserstoffverbindungen verstanden werden, die bei Atmosphärendruck unter 200° C sieden. In der gleichen Richtung wirkt die Anwendung verdünnter Ausgangsgase, indem die Verdünnung durch Erhöhung der Inertbestandteile

im Gas oder durch Beimischung von Kreislaufgas oder durch Beimischung der Reaktionsprodukte der Synthese oder durch Zumischung von Wasserdampf, Kohlensäure oder dergleichen erfolgt. Es kann aber auch lediglich ein Überschuß an Kohlenoxyd bezw. Wasserstoff über das theoretische Verhältnis von 1:2 hinaus angewendet werden. Auch durch geeignete Einstellung der Reaktionstemperatur und der Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Kontakte geführt wird bezw. durch Änderung der Kühlung läßt sich das Verhältnis von Benzin zu Öl erhöhen. Alle diese Maßnahmen, die die Benzinbildung begünstigen, führen jedoch bei druckloser Synthese zu einer Verringerung der Gesamtausbeute an Flüssigprodukten bezogen auf den Normalkubikmeter durchgesetztes Synthesegas. Wendet man jedoch Drücke von über 2 Atmosphären, zweckmäßig von 10 bis 100 Atmosphären an, so erreicht man neben einer ausreichenden Lebensdauer der Kontakte gleichzeitig auch eine Steigerung der Gesamtausbeute an flüssigen Erzeugnissen. Durch die Anwendung des Druckes kann ebenso der spezifische Gasdurchsatz auf die Einheit der Kontaktgewichtsmenge bezogen ganz erheblich gesteigert werden.

Bei Verwendung älterer Katalysatoren, die in ihrer Wirksamkeit nachzulassen beginnen, kann man beim Arbeiten unter Druck die Anfangsausbeute ganz oder nahezu ganz wieder erreichen, wenn man den Gasdurchsatz mit der Verminderung der Katalysatorwirksamkeit zunehmend herabsetzt. Außerdem kann man bis zu einem gewissen Grade das Nachlassen der Katalysatorwirksamkeit ausgleichen, indem man die Temperatur und/oder den Druck zunehmend erhöht. Wird mit verdünntem Ausgangs- oder mit Kreislaufgas unter Druck gearbeitet, so bietet sich auch die Möglichkeit, dem Nachlassen der Kontaktwirkung durch Erhöhung der Konzentration des Kohlenmonoxydes und/oder des Wasserstoffes entgegenzuwirken, indem man zum Beispiel den Anteil des Kreislaufgases am Gesamteintrittsgas vermindert.

Der Druck in dem Druckteil der Katalyse kann verschieden gewählt werden. Zweckmäßig ist es, den Druck so hoch zu wählen, daß der Partialdruck, der in diesen Stufen zur Reaktion gelangenden Gasbestandteile (Kohlenoxyd und Wasserstoff) mindestens dem Partialdruck im Ausgangsgas bei der Synthese unter Atmosphärendruck entspricht. Enthält zum Beispiel das Endgas der ungefähr bei 1 Atmosphäre arbeitenden ersten Stufen noch 30% ($\text{CO} + \text{H}_2$) im Ausgangsgas, so arbeitet man zweckmäßig in der folgenden Stufe mit zum Beispiel mindestens 3 Atmosphären. Ist noch eine dritte Stufe vorgesehen, so hält man in dieser den Druck bei einem Gehalt von beispielsweise 20% ($\text{CO} + \text{H}_2$) über $4\frac{1}{2}$ Atmosphären, z. B. 5 bis 6 Atmosphären.

Die Reaktionstemperaturen in der oder den Stufen des Druckteils Katalyse können gleich denen gewählt werden, die für die Synthese unter Atmosphärendruck üblich sind. Man kann aber auch niedrigere oder höhere Temperaturen anwenden. Dies hängt zum Beispiel von dem Zustand der Kontaktmasse und von der Druckhöhe ab.

Im allgemeinen wird man bei frischer Kontaktmasse und bei höherem Druck mit niedrigerer Temperatur arbeiten, während bei niedrigerem Druck oder alter Kontaktmasse eine höhere Reaktionstemperatur zweckmäßig ist. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann auch bei solchen Arbeitsweisen zur Anwendung gelangen, bei denen innerhalb einer oder mehrerer Stufen ein Gaskreislauf aufrechterhalten wird.

Das Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff in den der ersten im Kreislauf arbeitenden Ofengruppe zugeführten Gasen kann auf 1 : 2 gehalten werden. Mit Vorteil kann man aber auch ein kohlenoxydreiches Gas wählen, wodurch man zu klopfesteren Produkten gelangt. Naturgemäß enthalten dann die Abgase der ersten Kontaktofengruppe ebenfalls ein kohlenoxydreicherer Gas. Da dieses Gas für eine weitere Umsetzung zu arm an Wasserstoff ist, wird man es zweckmäßig vor Eintritt in die zweite, nicht mit Kreislauf arbeitende

Kontaktofengruppe, etwa durch Zumischung von Wasserstoff korrigieren.

An Stelle der Hintereinanderschaltung getrennter Kontaktofensysteme kann man auch mit einem einzigen Kontaktofen die Kreislaufführung auf einen Teil der Ofenlänge beschränken und läßt lediglich den zweiten Teil des Ofens vom Kreislauf unberührt.

Beispiel 1:

100 g technisches Kobaltnitrat, das mit Ni, Fe, Cu, As oder dergleichen verunreinigt ist, wird zusammen mit 20 g Thoriumnitrat in Wasser gelöst. In die Lösung werden 150 g Kieselgur eingerührt. Unter kräftigem Rühren wird dann die Fällung der Metalle mit Pottaschelösung vorgenommen. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen und bei 350°C mit Wasserstoff reduziert. Diese insbesondere durch Fe, Cu und As teilweise vergiftete Kontaktmasse liefert bei der Synthese einer Kohlenmonoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthaltenden Gasmischung bei der optimalen Temperatur von 230°C unter Atmosphärendruck 8 g Öl und 40 g Benzin je Normalkubikmeter Ausgangsgas. Durch Zusatz von Verdünnungsgasen, z. B. Stickstoff, Methan, Wasserdampf, gehen die Öl- und die Benzinbildung zurück, wobei die Ölbildung bald ganz verschwindet.

Wird mit dem gleichen Kontakt und dem gleichen Gas unter Druck von 10 ata gearbeitet bei einer Temperatur von 200 bis 220°C , so entstehen 60 g Benzin und 70 g Öl je Kubikmeter Ausgangsgas. Setzt man die erwähnten Verdünnungsgase zu, so geht die Ölbildung zurück zunehmend mit der zugesetzten Gasmenge. Die Gesamtausbeute an Öl und Benzin bleibt aber bei passend bemessenem Gasdurchsatz, zum Beispiel 2 Normalkubikmeter Gas und Stunde je Kilogramm Co, annähernd gleich. Die Abänderung des Verfahrens gemäß der Erfindung, die auf Erhöhung der Benzinbildung, z. B. durch Anwendung verdünnter Gase, ausgeht, hat den Vorteil, daß die Lebensdauer des Kon-

taktes um ein Mehrfaches gesteigert wird, z. B. auf 3 Monate.

Beispiel 2:

Als Ausgangsgas für die Synthese wurde ein Gas folgender Zusammensetzung verwendet:

20% N₂, 7% CO₂, 10% CH₄, 21% CO
und 42% H₂.

Nach Überleiten dieses Synthesegases über einen Kontakt bestehend aus 33% Co, 6% ThO₂ und 61% Kieselgur bei 190° C und einer Gasgeschwindigkeit von 1,6 Normalliter je Gramm Co in der Kontaktmasse und Stunde, wurde eine Ausbeute an Benzin, Öl und Paraffin, das heißt an flüssigen Produkten von 68 g je Normalkubikmeter Ausgangsgas erzielt, sofern unter atmosphärischem Druck (Normaldruck) gearbeitet wurde. Führt man die Umsetzung im gleichen Kontaktofen bei 12 Atmosphären durch, so erzielt man eine Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von 88 g je Normalkubikmeter, wenn man die Temperatur entsprechend dem höheren Druck niedriger hält (180 statt 190° C). Wird das gleiche Ausgangsgas bei 60 Atmosphären Druck und einer Temperatur von 174° C mit dem gleichen Kontakt katalytisch umgesetzt, so steigert sich die Ausbeute an den genannten flüssigen Kohlenwasserstoffen auf 96 g je Normalkubikmeter.

Beispiel 3:

Wird über den gleichen im Beispiel 2 beschriebenen Katalysator bei atmosphärischem Druck ein Synthesegas von der Zusammensetzung 4% N₂, 2% CO₂, 4% CH₄, 30% CO und 60% H₂ geleitet (sogenanntes Frischgas), und verdünnt man dieses normale Synthesegas mit den bei dieser drucklosen Synthese anfallenden Endgasen durch Rückführung im Kreislauf, so erhält man ein verdünntes Synthesegas von etwa 10% N₂, 6% CO₂, 17% CH₄ + Homologe, 22% CO und 45% H₂. Wird der Gasdurchsatz wiederum auf 1 Normalliter je Gramm Kobalt und

Stunde, bezogen auf das Frischgas, gehalten, so erhält man bei atmosphärischem Druck und 190° C 95 g flüssige Kohlenwasserstoffe, je Normalkubikmeter Frischgas, dagegen bei 12 Atmosphärendruck und 180° C 121 g und bei 60 Atmosphären und 174° C, sogar 138 g pro Normalkubikmeter Frischgas. Steigert man schließlich den Druck auf 200 Atmosphären, so empfiehlt es sich, die Verdünnung des Gases beim Eintritt in den Kontaktofen, z. B. durch eine stärkere Kreislaufführung des Endgases, noch höher zu treiben, so daß es etwa folgende Zusammensetzung erhält: 20% N₂, 13% CO, 42% CH₄, 8% CO₂ und 17% H₂. Mit diesem verdünnten Gas erhält man alsdann bei 170° C und den gleichen Bedingungen des Katalysators 148 g flüssige Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter Frischgas.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von in Kontaktofen zwischen eng beieinander liegenden, auf konstanter Temperatur gehaltenen Kühlelementen fest angeordneten Katalysatoren, die hydrierend wirkende Metalle, schwer reduzierbare Metallverbindungen und Trägerstoffe in solchen Mengen enthalten, daß der Katalysator 100 g oder weniger hydrierend wirkende Metalle je Liter geschüttetes Kontaktofenvolumen enthält und bei Atmosphärendruck zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin bei Temperaturen unterhalb der Methanbildungstemperatur imstande ist, gekennzeichnet durch die Verwendung von verdünnten Synthesegasen mit mehr als 20% Inertgasen in Kombination mit der Anwendung von Drücken über 2 atm.

UNTERANSPRUCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Inertgasen von über 20% durch Rückführung eines Teils des Synthesegases in den Kontaktofen erzielt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zurückgeführten Syntheseendgase vor Wiedereintritt in den Kontaktöfen von den über Raumtemperatur siedenden Reaktionsprodukten entfernt werden.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Synthesegas mit mehr als 20% Inertgasen das Endgas einer bei Atmosphärendruck arbeitenden Benzinsynthese verwendet wird.
4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte mit weniger als 50 g hydrierend wirkende Metalle je

Liter geschüttetes Kontaktvolumen verwendet werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte mit weniger als 18% Aktivatoren bezogen auf das vorhandene hydrierend wirkende Metall verwendet werden.
6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Gebrauch in ihrer Aktivität geschädigte Katalysatoren verwendet werden.

METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.