

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
20. AUGUST 1951

3481

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 811 347

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 165 IV d / 120

Der Erfinder hat beantragt, nicht genannt zu werden

Standard Oil Development Company, Elizabeth, New Jersey (V. St. A.)

Verfahren zur katalytischen Synthese von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 1. November 1949 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Juni 1951

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 21. Dezember 1945 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung betrifft verbesserte Verfahren zur katalytischen Vereinigung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen und deren sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, insbesondere aber betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Durchführung der Reaktion mit fließenden Katalysatoren und derartige Katalysatoren selbst. Die Erfindung wird am besten aus der Beschreibung und den Zeichnungen verständlich.

Die Abbildung ist eine halbschematische Seitenansicht eines Apparates zur Reduktion von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff, bei der der Katalysator in fließender Form angewendet wird.

Während der letzten Jahre wurde dem Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in der Gasphase mit fließenden Katalysatoren viel Aufmerksamkeit gewidmet, bei dem ein fein verteilter Katalysator im Reaktionsgasgemisch zu einer dichten Suspension zerteilt ist, die durch den Apparat wie eine Flüssigkeit mit statischem und dynamischem Druck fließt. Ein derartiges Reaktionssystem wird in großem Umfang bei der Krackung von Kohlenwasserstoffölen wie auch bei anderen Reaktionen angewandt.

Es ist dabei von großer Wichtigkeit, den Katalysator im Reaktionsgefäß in einem guten Fließzustand zu halten, da dadurch gleichmäßige Tempe-

ratür und gleichmäßiger Druck wie auch konstante Bedingungen geschaffen werden, die zu verbesserter Ausbeute und Wirksamkeit führen.

Als versucht wurde, diese Reaktionsart auf die
5 Synthese von Kohlenwasserstoffen und deren Oxydationsprodukte, die durch Reduktion von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff entstehen, anzuwenden, stellten sich überraschenderweise unerwartete Schwierigkeiten ein, die anscheinend
10 spezifisch für diese Reaktionsart sind, insbesondere wenn in technischem Maßstab gearbeitet wird.

Zur Veranschaulichung der auftretenden Schwierigkeiten sei darauf hingewiesen, daß die Teilchengröße-
15 verteilung der Katalysatorpartikel von großem Einfluß ist, während sie bei anderen Reaktionen von viel geringerer Bedeutung zu sein scheint. In einigen sorgfältig geregelten Versuchen wurde ein geeigneter Katalysator bei Zimmertemperatur, d. h. unter der Reaktionstemperatur,
20 in einem Synthesegas in Fluß gehalten. Wenn der Fluß sich befriedigend ausgebildet hat, wird die Temperatur des eingespeisten Gases stufenweise bis zur Reaktionstemperatur erhöht, um die Synthese von Kohlenwasserstoffen und deren
25 Oxydationsprodukte in Gang zu bringen. Wird die Reaktionstemperatur erreicht, so wird der Fluß sehr träge mit Unregelmäßigkeiten und Stößen. In anderen Versuchen ergab sich, daß Wasserstoff oder Kohlenoxyd allein verwendet werden können,
30 um den Katalysator auch bei Reaktionstemperaturen in Fluß zu halten, daß aber bei Zusatz des anderen Reaktionsteilnehmers (CO bzw. H_2) der Fluß plötzlich in der Reaktionszone verzögert und träge wird. Schließlich wurde gefunden, daß bei
35 dieser besonderen Reaktion der Arbeitsgang viel empfindlicher als bei irgendeinem anderen bisher untersuchten Verfahren und daß dies auf die Besonderheit der Reaktion und nicht auf das in Fluß zu haltende Material zurückzuführen ist. Die wirklichen Gründe sind noch unklar und eine physikalische Erklärung noch nicht gefunden. Die Teilchengröße-
40 verteilung ist, wie gefunden wurde, von großer Wichtigkeit und unterscheidet sich sehr scharf von der bei der Krackung von Kohlenwasserstoffen und bei anderen Reaktionen gefundenen. Schließlich wurde festgestellt, daß guter Fluß unter stabilen Bedingungen über den Arbeitstemperaturbereich gesichert ist, durch Auswahl
45 eines geeigneten Gleichgewichtes zwischen Teilchengröße und Menge der im Reaktionsgefäß vorhandenen Katalysatorpartikel.

Es wurden bereits verschiedene Vorschläge über die zweckmäßigste Verteilung der Teilchengröße des Katalysators bei Verfahren dieser Art gemacht.
55 So wurde z. B. vorgeschlagen, einen Katalysator zu verwenden, der die folgende Größenverteilung hat:

Durchmesser	%
0 bis 45 μ	75
45 bis 75 μ	14
50 bis 150 μ	11

60 Es wurde nun gefunden, daß die Teilchengröße-
verteilung des Katalysators viel kritischer ist, als nach den früheren Vorschlägen vermutet wurde,

und die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gemacht, die geeignete Teilchengröße-
65 verteilung für die erfolgreiche Durchführung einer Fischer-Tropsch-Synthese unter Verwendung von in Gasen flüchtig gemachten fein verteilten Feststoffen technisch auszunutzen.

In der Abbildung bedeutet 1 ein Reaktionsgefäß,
70 das gewöhnlich als aufrechter Zylinder mit konischem Boden 2 ausgebildet ist. Ein Gitter oder Sieb 3 befindet sich im unteren Teil des Zylinders, um eine gute Gasverteilung zu gewährleisten, während im oberen Teil des Zylinders ein Staubabscheider 4 zweckmäßig angebracht ist. Der Abscheider arbeitet zweckmäßig nach dem Zentrifugalsystem, und der abgeschiedene Staub wird durch
75 Rohr 5 der fließenden Masse wieder zugeführt, während Gas- und Dampfmischung durch Rohr 6 einem Skrubber 7 zugeleitet werden, in den Wasser durch das Rohr 8 gepreßt wird. Das von flüssigen Produkten und letzten Spuren des Katalysators
80 bereite Gas wird durch Rohr 9 abgezogen und die Flüssigkeit im Gefäß 10 geschieden, und zwar derart, daß das Wasser am Boden bei 11 und das Kohlenwasserstoffprodukt durch Rohr 12 abgeleitet werden.

Im Reaktionsgefäß 1 sind die Katalysatorpartikel in den reagierenden Gasen in Form einer
90 dichten Suspension verteilt mit einer dichteren Phase unten und einer dünneren Phase oben, die durch eine im allgemeinen als 13 bezeichnete waagerechte Trennungslinie voneinander getrennt sind. In der dichteren Phase befinden sich Kühlrohre 14, die in irgendeiner zweckmäßigen und
95 nicht unbedingt in der dargestellten Weise angeordnet sind.

Im Reaktionsgefäß ist die Suspension in heftiger Bewegung, wodurch eine wirksame Ausnutzung
100 des Katalysators und genauere Temperatureinstellung von oben bis unten gewährleistet ist. Die eingespeisten Gase bestehen aus einer Mischung, vorzugsweise aus zwei Teilen Wasserstoff zu einem Teil Kohlenoxyd, und werden durch das Rohr 15
105 durch einen Vorerhitzer 16, der so lange gebraucht wird, bis das Reaktionsgefäß die Reaktionstemperatur angenommen hat, zugeleitet. Danach wird das Gas oder zumindest ein Teil um den Erhitzer herum durch ein Rohr 16^a direkt eingeleitet. Im
110 allgemeinen bildet sich durch die Reaktion genügend Wärme, um sie aufrechtzuerhalten, ja ist sogar Kühlung durch die Rohre 14 erforderlich. Ab und zu wird ein Teil des Katalysators durch Rohr 17 abgezogen und von dem Trägergas abgetrennt und, wenn erforderlich, regeneriert. Frischer Katalysator kann durch Rohr 18, vorzugsweise in einem Trägergas, das ein Teil des Reaktionsgases sein kann, eingeleitet werden.

Es lassen sich naturgemäß apparative Änderungen vornehmen; im allgemeinen aber ist die
120 dargestellte Anordnung zweckmäßig. In jedem Fall sollte die Apparatur aus einem großen vertikalen Reaktionsgefäß bestehen, das mit Kühlmitteln ausgerüstet ist und dem die Reaktionsgase am Boden
125 zugeführt werden. Der Katalysator wird von dem

Gas vorzugsweise im Reaktionsraum abgetrennt, um die Hauptmasse des Katalysators zu behalten und die entstandenen Dämpfe abzuziehen. Nach der Trennung der Flüssigkeit vom Gas kann man letzteres wieder in die Reaktionskammer einführen, gewöhnlich nachdem seine Zusammensetzung wieder richtig eingestellt wurde.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Gasgeschwindigkeit im Reaktionsgefäß so eingestellt ist, daß die Verteilung der Katalysatorpartikel in dem Gas eine dichte Suspension ergibt. Die Geschwindigkeit liegt vorzugsweise bei 0,06 bis 0,3 m/Sek. Querschnitt, gemessen über den Bauquerschnitt des Gefäßes, und obwohl die Geschwindigkeit bis zu 3 m/Sek. betragen kann, liegt sie gewöhnlich bei 0,15 bis 1,5 m/Sek. Bei Erhöhung des Druckes über 10 at sind etwas geringere Geschwindigkeiten erforderlich. Die Geschwindigkeit der sich von unten nach oben bewegenden Gase reicht aus, um den Katalysator in Suspension zu halten. Es besteht ein beträchtlicher Schlupf zwischen Katalysator und Gas, d. h. die Katalysatorpartikel erheben sich beträchtlich langsamer als das Gas, in dem sie suspendiert sind, strömt. Die Reaktionstemperatur hängt von anderen Faktoren ab, insbesondere vom Katalysator, und schwankt zwischen 180 und 375°. Bei Verwendung von Katalysatoren, deren aktives Element Eisen ist, liegen die bevorzugten Temperaturen bei 290 bis 340°, während mit Kobalt bei tieferen Temperaturen von 190 bis 245° gearbeitet werden kann. Bei Verwendung eines Eisenkatalysators werden Drücke von 10 bis 30 at zur Herstellung von vorzugsweise Kohlenwasserstoffen und, wenn nur stoffhaltige Produkte auf Kosten der Kohlenwasserstoffe erwünscht sind, höhere Temperaturen angewendet. Bei Kobalt enthaltenden Katalysatoren genügt schon Atmosphärendruck, obwohl auch hier vorzugsweise 5 bis 15 at angewandt werden.

Hinsichtlich der Teilchengröße-Verteilung des Katalysators wurde festgestellt, daß ein befriedigender Reaktionsablauf mit gutem und stabilem Fluß nur in verhältnismäßig engen Grenzen erzielt wird. Es soll damit nicht gesagt werden, daß kein Reaktionsablauf außerhalb dieser Grenzen aufrechterhalten werden kann; aber dann ist der Reaktionsablauf nicht so glatt, und es gibt regellose Perioden, in denen der Katalysator durch den Apparat in unregelmäßigen und großen Blasen oder Gaskanälen aufwärts zu schießen scheint oder sich Gaskanäle durch die dichte Katalysatormischung ohne innigen Kontakt mit dem Katalysator bilden.

Die Kennzeichnung des gemäß der Erfindung zu verwendenden Katalysators ist wie folgt: Eine gleichförmige, mäßige Verteilung der Katalysatorpartikel ist besser als eine extrem enge einerseits und eine extrem weite andererseits. Der gesamte Katalysator ist fein zerteilt einschließlich des einen Teils, der unten als größer als 80 Mikron bezeichnet ist, und enthält Teilchen bis 5 Mikron und darunter. Die größeren Teilchen über 80 Mikron sind vorzugsweise kleiner als 150 Mikron und nicht größer als 1650 Mikron.

Katalysator-durchmesser	Prozent	vorzugsweise	
0 bis 20 Mikron	weniger als 25 %	5 bis 25 %	65
20 bis 80 Mikron	30 bis 85 %	30 bis 85 %	
Über 80 Mikron, aber noch als fein zerteilt zu bezeichnen	weniger als 45 %	5 bis 35 %	70

Der Katalysator kann auf verschiedene Weise hergestellt werden, zunächst einmal dadurch, daß größere Stücke der Katalysatormasse zu der ungefähr gewünschten Größe zermahlen werden und die obenerwähnten Grenzen durch Zusatz von feinen oder groben Teilchen eingestellt werden. Eine rohe Trennung des gemahlten Katalysators kann durch Luftsichtung oder andere mechanische Mittel erreicht werden, und diese rohen Fraktionen können so gemischt werden, daß sich die gewünschte Verteilung ergibt.

Kugelförmige Katalysatoren können dadurch hergestellt werden, daß ein Sol des katalytischen oder Trägermaterials in Form von Tropfen in einem inerten Gas oder einer nicht mischbaren Flüssigkeit z. B. durch Emulgierung zerteilt wird, und die Tröpfchen in diesem Zustand so lange gehalten werden, bis sich das Sol in ein Gel umgewandelt hat. Die Solteilchen erhalten ihre Kugelgestalt unter dem Einfluß der Oberflächenspannung. Werden Trägerstoffe, wie Silicagel oder gemischte Gele, verwendet, so können sie mit den katalytisch wirkenden Elementen imprägniert werden.

Katalysatoren der beschriebenen Art lassen sich leicht ohne plötzliche unregelmäßige Stöße ins Fließen bringen, und die Kohlenwasserstoffsynthese kann glatt und wirkungsvoll durchgeführt werden. Die Katalysatorenverluste sind nicht bedeutend; die Ausbeuten an flüssigen Produkten sind größer, als wenn ungenügender Fluß erzielt wird, wahrscheinlich wegen der besseren Verteilung der Katalysatoren im Gas und der wirksameren Temperatureinstellung.

Beispiel I

Der gemäß dem Beispiel angewandte Apparat entspricht dem oben beschriebenen; das Reaktionsgefäß hat einen Durchmesser von 381 mm und eine Höhe von 12192 mm. Die Kühlung wird durch acht vertikale Kühlrohre, die am Deckel und Boden durch Weillrohre befestigt sind und von denen jedes Rohr 9144 mm lang und 50,8 mm im Durchmesser ist, vorgenommen. Die Rohre sind im unteren Teil des Reaktionsgefäßes angeordnet und werden mit Kühlflüssigkeit beschickt.

Die verschiedenen weiter unten noch beschriebenen Operationen werden im Reaktionsgefäß mit 90 bis 450 kg eines Kobalt auf einem inerten Träger enthaltenden Katalysators und bei Atmosphärendruck bis zu 1,35 at durchgeführt. Die Temperaturen in den verschiedenen Arbeitsabschnitten schwanken zwischen 193 und 210°. Das Synthesegas wird aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Teil Kohlenoxyd hergestellt und ent-

hält geringe Mengen Kohlendioxyd und wird zeitweise mit zusätzlichem Wasserstoff verdünnt. Die Temperaturen werden in verschiedenen Höhenspiegeln des Reaktionsgefäßes gemessen, ebenso wie Druckmanometer an verschiedenen Höhenspiegeln des Reaktionsgefäßes angebracht sind. An den Manometern kann die Höhe der dichteren Katalysatorschicht leicht bestimmt werden, ebenso wie die Gesamtmenge des Katalysators im Reaktionsgefäß. Die gesamte Arbeitsperiode dauert mehrere Wochen und ist in mehrere Perioden eingeteilt, in denen Katalysatoren verschiedener Teilchengröße unter verschiedenen Bedingungen verwendet werden, und verschiedene Versuche werden zur Erzielung eines guten Flusses angestellt.

Es wurde gefunden, daß die Teilchengröße des Katalysators wenig oder keinen Einfluß hat, wenn Wasserstoff allein verwendet wird, und das Arbeitsverfahren kann auch bei Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Werden Kohlenoxyd oder Synthesegas zugesetzt, dann gibt es eine Zeit, in der der Fluß außerordentlich träge wird. In diesen Arbeitsabschnitten waren ein Maß für den Grad des Erfolges der besonderen Maßnahmen die Mengen von Synthesegas ($2\text{H}_2 + 1\text{CO}$), die verwendet werden können und bei denen noch guter Fluß erhalten bleibt. Ein völlig erfolgreicher Arbeitsabschnitt vom Standpunkt des Flusses würde der sein, wenn reines Synthesegas, d. h. zwei Raumteile Wasserstoff und ein Raumteil Kohlenoxyd, unter glatten Bedingungen angewendet werden können. Unbefriedigende Arbeitsgänge sind die, in denen ein größerer Anteil von zusätzlichem Wasserstoff zum Synthesegas gesetzt werden muß, um Fluß zu erreichen, wenn er überhaupt erreicht werden kann. Verschiedene Arbeitsabschnitte werden nachstehend noch besonders betrachtet:

A. Der Versuch beginnt mit Wasserstoff allein unter Anwendung von 178 kg Katalysator im Reaktionsgefäß und wird bei 176° und einem Druck von $11,2\text{ kg/cm}^2$ durchgeführt. Die Geschwindigkeit ist 7 cm/Sek. , und der Fluß ist nach Stabilisierung gut, wie sich aus der Gleichförmigkeit der Temperatur im Reaktionsgefäß ergibt. Die Drücke an den verschiedenen Meßpunkten waren während der Versuchszeit stabil. Die Teilchengrößeverteilung war bei $0\text{ bis }20\ \mu$ $21,3\%$, $20\text{ bis }40\ \mu$ $5,8\%$, $40\text{ bis }80\ \mu$ $9,7\%$, über $80\ \mu$ $63,2\%$.

B. Nach einer Stunde gleichmäßiger Arbeit unter den beschriebenen Bedingungen wird dem Gasstrom Synthesegas bis zu 60% zugesetzt. Die Geschwindigkeit ist $15,7\text{ cm/Sek.}$, die Temperatur steigt auf 208° und zeigt damit an, daß die Reaktion begonnen hat. Ein sehr träger Fluß wird ersichtlich durch das sofortige Absinken des hydrostatischen Druckes p in dem Reaktionsgefäß (Unterschied zwischen der Manometeranzeige am Deckel und am Boden) und schnelles Auf- und Abwollen des Spiegels zwischen $2,4$ und $2,8\text{ m}$, während sich bei der beständigen Arbeitsweise nach den Bedingungen A der Spiegel konstant auf $3,30\text{ m}$ eingestellt hatte. Die Temperatur schwankt im ersten Arbeitsgang

nicht mehr als 2 bis 3° , während unter den vorliegenden Bedingungen große und schnelle Schwankungen von bis zu 30° gemessen werden. Katalysator geht im Kopf des Reaktionsgefäßes in größeren Mengen verloren. Bei dem Versuch, den Arbeitsablauf zu verbessern, werden 100% Synthesegas verwendet, es wurde aber ohne zusätzlichen Wasserstoff keine Verbesserung erzielt, auch nicht, als die Geschwindigkeit auf 22 cm/Sek. geändert wurde. Wurde jedoch zu diesem Zeitpunkt reiner Wasserstoff wieder eingespeist, so stellten sich sofort stabile Verhältnisse ein. Es war zwar eine gewisse Menge Katalysator verlorengegangen, aber die Arbeitsbedingungen wurden sofort gleichmäßig, und der Fluß wurde wieder außerordentlich gut. Es stellte sich heraus, daß etwa 29 kg Katalysator verlorengegangen waren. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit auf 45 cm/Sek. bleiben die Bedingungen gut. Während der Synthesepériode entstehen zwar Reaktionsprodukte, aber die Ausbeute ist niedrig und schwankt von Zeit zu Zeit.

C. Wird sofort auf 100% iges Synthesegas geschaltet, so werden zum anderen Male und sofort die gesamten Bedingungen, mit den gleichen Folgen, wie vorstehend beschrieben, in Unordnung gebracht. Eine zu dieser Zeit entnommene Katalysatorprobe hat folgende Analyse: $0\text{ bis }20\ \mu$ $13,4\%$, $20\text{ bis }40\ \mu$ $6,2\%$, $40\text{ bis }80\ \mu$ $12,7\%$, $80\ \mu$ $67,7\%$.

D. Die zu dieser Zeit im Reaktionsgefäß befindliche Katalysatormenge betrug etwa 104 kg ; 225 kg werden zugesetzt und der Arbeitsgang nochmals mit reinem Wasserstoff wiederholt. Der Fluß war außerordentlich gut, und so ergaben sich die gleichen Bedingungen wie bei A. Jetzt wurde langsam Synthesegas zugesetzt und die Menge langsam gesteigert, wobei bei 42% Synthesegas und 58% Wasserstoff noch ein befriedigendes Ergebnis erhalten wurde. In diesem Falle arbeitete das Reaktionsgefäß also nur zu 42% seiner nominellen Kapazität. Die weitere Fortführung dieses Arbeitsganges zeigt, daß der zulässige prozentuale Anteil des Synthesegases langsam auf etwa 20% abnimmt, und eine Analyse des Katalysators ergab folgende Zahlen: $0\text{ bis }20\ \mu$ $6,9\%$, $20\text{ bis }40\ \mu$ $13,8\%$, $40\text{ bis }80\ \mu$ $23,2\%$, $80\ \mu$ $56,0\%$.

Es ist augenscheinlich, daß die Reaktionsbedingungen nicht zufriedenstellend sind und der Fluß zunehmend träger wird.

E. Jetzt wurde eine weitere Menge Katalysator beträchtlich geringerer Teilchengröße als ursprünglich hinzugesetzt, und so ergab sich folgende Analyse: $0\text{ bis }20\ \mu$ $24,4\%$, $20\text{ bis }40\ \mu$ $18,1\%$, $40\text{ bis }80\ \mu$ $23,0\%$, $80\ \mu$ $34,5\%$.

F. Nach Zusatz des Katalysators wurde der Reaktionsablauf sofort geschmeidiger ohne Änderungen des Druckes und der Temperatur, die ganz konstant wurden. Mit dem vorgenannten Katalysator war es möglich, 100% iges Synthesegas zu verarbeiten, bei einer Geschwindigkeit von $34,2\text{ cm/Sek.}$ Die Temperatur hatte sich bei 218° eingestellt und schwankte praktisch nicht von Meßpunkt zu Meßpunkt durch das Reaktionsgefäß. Die an dem Manometer abgelesenen Drücke waren

ebenfalls konstant. Während dieser Versuchsperiode wurden die Reaktionsprodukte fortlaufend gesammelt, der Umsatz betrug aber nur 36%, und zwar wegen der geringen Aktivität des Katalysators. Bemerkenswert sind die geringen Katalysatorverluste während dieser Periode, und daß die Katalysatorzusammensetzung am Ende der Versuchsperiode die gleiche wie anfangs war. Die Anlage arbeitete mit ihrer nominalen Kapazität, aber die Umsetzung war der geringen Katalysatorkapazität wegen nicht so hoch, wie sie sein sollte. Der Arbeitsablauf überstieg den der früheren Perioden, d. h. war vom Standpunkt des Flusses einwandfrei. In früheren Perioden waren schnelle und große Temperatur- und Druckschwankungen aufgetreten, während jetzt der Reaktionsablauf glatt und zufriedenstellend vonstatten ging.

Beispiel II

Während der vorhergehenden Arbeitsgänge wurde festgestellt, daß die Größe der Katalysatorpartikel von großer Bedeutung für den Arbeitsablauf ist, so daß bei dem neuen Arbeitsgang ein neuer aktiver Katalysator folgender Teilchengrößeverteilung benutzt wurde: 0 bis 20 μ 13,9%, 20 bis 40 μ 39,9%, 40 bis 80 μ 37,4%, 80 μ 8,8%.

Die Temperatur wurde diesmal auf 200° gehalten durch einen Kühlmantel, an Stelle der Kühlrohre, wie sie nach Beispiel I verwendet wurden, und zwar mit nur geringen oder ohne Temperaturschwankungen an den Meßpunkten des Reaktionsgefäßes. Eingespeist wurden 100% Synthesegas. Wie vordem enthielt das Gas zwei Raumteile Wasserstoff und einen Raumteil Kohlenoxyd. Der Druck betrug 0,7 kg/cm², die Geschwindigkeit wurde von Zeit zu Zeit von 16,8 auf 21 cm/Sek., aber ohne wesentlichen Einfluß auf die Reaktion geändert. Während der Arbeitsperiode wurden laufend Messungen vorgenommen mit folgenden Ergebnissen: Umwandlung des CO 86%, Ausbeute in cm³/m³ Gas 163, Selektivität zu (C₁ bis C₃) 32%, Selektivität zu C₄ und Flüssigkeit 54%.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß nicht allein das Reaktionsgefäß glatt arbeitete, sondern auch die Umwandlung hoch, die Ausbeute gut und die Selektivität ausreichend war. Der Arbeitsgang dauerte etwa 67 Stunden, und es waren während dieser ganzen Zeit nur geringe Katalysatorverluste zu verzeichnen. In der 59. Stunde wurde eine Katalysatorprobe entnommen und folgende Zahlen gefunden: 0 bis 20 μ 13,5%, 20 bis 40 μ 38,8%, 40 bis 80 μ 38,0%, 80 μ 9,7%.

Diese Teilchengrößeverteilung ist ziemlich die gleiche wie zu Beginn des Arbeitsvorganges.

Beispiel III

Die Apparatur nach Beispiel II wurde mit einem Eisenkatalysator folgender Charakteristik betrieben: 0 bis 20 μ 22,8%, 20 bis 40 μ 24,2%, 40 bis 80 μ 27,6%, 80 μ 20,4%.

Nach 120 stündiger Reduktion mit reinem Wasserstoff wurde Synthesegas verwendet. Während der Synthese herrschte eine Temperatur von

315° und ein Druck von 21 kg/cm². Die Geschwindigkeit war 15 cm/Sek. und die Arbeitsweise gut. Nach 119 Stunden Synthese wurde Katalysator entnommen, und es ergab sich folgende Analyse: 0 bis 20 μ 8,5%, 20 bis 40 μ 28,5%, 40 bis 80 μ 40,0%, 80 μ 23,0%.

Die Höhe des Katalysatorbettes lag zwischen 6 und 7,50 m, und die Temperatur des Katalysators variierte über die ganze Länge nur um 5°. Die Druckmanometerablesungen waren einheitlich und zeigten das wahre Gewicht des Katalysators im Reaktionsgefäß mit 512 kg an. Der Wärmeübertragungskoeffizient, als Maß des Flusses, war 215 kcal/cm²/h/°C.

Bei Anwendung des größeren Eisenkatalysators war der Wärmeübertragungskoeffizient, unter sonst vergleichbaren Bedingungen, nur 166 kcal/cm²/h/°C. Weiterhin schwand die Temperatur von Meßpunkt zu Meßpunkt im Katalysatorbett bis zu 12°. Dieser größere Katalysator hatte folgende Zusammensetzung: 0 bis 20 μ 2,5%, 20 bis 40 μ 17,8%, 40 bis 80 μ 27,8%, 80 μ 51,9%.

Diese Analyse wurde 82 Stunden nach der Synthese gemacht. Die Daten zeigen, daß dieser größere Katalysator merklich schlechter war.

PATENTANSFÜHRUNG:

1. Verfahren zur katalytischen Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die Kohlenoxyd und Wasserstoff und einen fein verteilten Körper von festem Fischer-Synthese-Katalysator enthalten und von unten nach oben durch eine Reaktionszone, unter geeigneten Temperaturen und Drücken bei genügender Geschwindigkeit strömen, damit der fein zerteilte Katalysator in Form einer dichten, turbulenten Suspension in den Gasen schwebt, und anschließende Trennung des Katalysators von den gebildeten Reaktionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß der fein zerteilte Katalysator Teilchen in der Größe aufwärts von 5 μ oder kleiner enthält, die größeren Teilchen über 80 μ vorzugsweise kleiner als 150 μ und keine Teilchen über 1650 μ groß sind und die Teilchengröße sich wie folgt verteilt:

Durchmesser in μ	%	
0 bis 20	kleiner als 25	
20 bis 80	30 bis 85	
größer als 80	kleiner als 45	115

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgende Teilchengrößeverteilung hat:

Durchmesser in μ	%	
0 bis 20	5 bis 25	120
20 bis 80	30 bis 85	
größer als 80	5 bis 35	

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas aus einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch

gekennzeichnet, daß die aufwärts strömenden Gase eine Geschwindigkeit von 6 bis 305 cm/Sek. haben.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Reaktionszone auf 176 bis 357° gehalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Reaktionszone über Atmosphärendruck liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kühlmittel in indirektem Wärmeaustausch die überschüssige Wärme aus der dichten, turbulenten Suspension der Feststoffe in der Reaktionszone abführt und die gewünschte Temperatur aufrechterhält.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Eisen oder Kobalt als aktiven Bestandteil enthält.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

