



N7829581

**NTIS**

One Source. One Search. One Solution.

# STAGE AND DEVELOPMENT POSSIBILITIES OF THE FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS FOR THE PRODUCTION OF PRIMARY CHEMICALS AND FEEDSTOCKS

RUHRCHEMIE A.G., OBERHAUSEN (WEST  
GERMANY)

DEC 1977



U.S. Department of Commerce  
**National Technical Information Service**

N7829581



Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 77-43

Technologische Forschung und Entwicklung

- Nichtnukleare Energietechnik -

Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der  
Fischer-Tropsch-Synthese  
zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen

von

D. Frohning

M. Baerns

H. Kölbl

W. Rottig

F. Schnur

H. Schulz

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

(BMFT-FB-T-77-43) STAGE AND DEVELOPMENT  
POSSIBILITIES OF THE  
FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS FOR THE PRODUCTION  
OF PRIMARY CHEMICALS AND FEEDSTOCKS  
(Ruhrchemie A.G., Oberhausen) 103 p HC

N78-29581

Unclas

H2/44 28979

Dezember 1977

**Dieses Heft enthält einen Arbeitsbericht über ein vom  
Bundesministerium für Forschung und Technologie  
gefördertes Vorhaben.**

**Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichtes ist der Autor.**

**Das Bundesministerium für Forschung und Technologie  
übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit,  
die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben  
sowie die Beachtung privater Rechte Dritter.**

**Als Manuskript gedruckt.**

**Verbreitung und Verkauf nur durch:**

**Zentralstelle für Luft- und Raumfahrtokumentation und -information (ZLDI)**

**der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt E. V.**

**Postfach 860880, 8 München 86, Telex: 05/22324**

**Preis: DM 21,65**

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 77-43

Technologische Forschung und Entwicklung

- Nichtnukleare Energietechnik -

Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der

Fischer-Tropsch-Synthese

zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen

von

Prof. Dr. Manfred Baerns

Prof. Dr. Herbert Kölbel

Dr. Walter Rottig

Dr. Friedrich Schnur

Prof. Dr. Hans Schulz

Autorenteam der Ruhrchemie Aktiengesellschaft,  
Oberhausen, unter Leitung von Dr. Dieter Frohning

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Katalysenforschung

Oberhausen-Holten

Forschungsleiter:

Dr. Boy Cornils

Projektleiter:

Dr. Dieter Frohning

Mai 1976

1. Berichtsnummer BMFT FB T 77-43	2. Berichtsart Abschlußbericht	3. Nichtnukleare Energietechnik
4. Titel des Berichts Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Fröhning, Dieter; Baerns, Manfred; Kölbel, Herbert; u.o.		6. Abschlußdatum Mai 1976
		7. Veröffentlichungsdatum Dezember 1977
8. Durchführende Institution (Name, Adresse)  ORIGINAL PAGE IS OF POOR QUALITY  Ruhrchemie Aktiengesellschaft  Postfach 13 01 35  4200 Oberhausen-Holtent		9. Ber.Nr.Auftragnehmer
		10. Förderungskennzeichen ET 1035 A
		11. Seitenzahl 103
		12. Literaturangaben
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)  Postfach 120370  5300 Bonn 12		14. Tabellen 18
		15. Abbildungen 12
16. Zusätzliche Angaben Zusammenfassung einer Studie (2 Bände)		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung (Gliederung s. Hinweise) Die Herstellung von Chemierohstoffen aus Synthesegas durch modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese wird von der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holtent, untersucht. Das innerhalb des Rahmenprogrammes Energieforschung vom Bundesministerium für Forschung und Technologie geförderte Projekt hat die Entwicklung solcher Katalysatoren zum Ziel, die mit verbesserter Selektivität eine direkte Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu kurzkettigen Olefinen (C <sub>2</sub> bis C <sub>4</sub> ) und/oder Chemienaphtha gestatten. Die Möglichkeiten zur Modifizierung bekannter Verfahrensweisen und Katalysatoren werden in dieser Studie zusammengefaßt, in der Entwicklungsstand und Flexibilität des Gasphase-Festbett-, des Flugstaub- und des Sumpphase-Verfahrens den heutigen technischen und wirtschaftlichen Anforderungen vergleichend gegenübergestellt sind. Danach wird beispielsweise die Synthese von Äthylen und Propylen auf Basis deutscher Braunkohle bei Anwendung konventioneller Vergasungs- und Synthesetechnologien bei etwa 50 % Selektivität wirtschaftlich.		
19. Schlagwörter Fischer-Tropsch-Synthese Katalysatoren Gasphase-Festbettverfahren Flüssigphase-Verfahren Flugstaub-Verfahren Mechanismus, Thermodynamik, Kinetik Reaktionslenkung Wirtschaftliche Aspekte		
20.	21.	22. Preis DM 21.65 *

1. Report No. BMFT FB T 77-43	2. Type of Report Final Report	3. Non-nuclear energy technology
4. Report Title Stage and development possibilities of the Fischer-Tropsch-Synthesis for the production of primary chemicals and feedstocks		
5. Author(s) (Family Name, first Name(s)) Frohning, Dieter; Baerns, Manfred; Kölbel, Herbert; u.a.		6. Report Date May 1976
		7. Publication Date December 1977
8. Performing Organization (Name, Address)  Ruhrchemie Aktiengesellschaft Postfach 13 01 35  4200 Oberhausen-Holtent		9. Originator's Report No.
		10. BMFT-Reference No. ET 1035 A
		11. No. of Pages 103
		13. No. of References
12. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)  5300 Bonn 12 Postfach 120370		14. No. of Tables 18
		15. No. of Figures 12
16. Supplementary Notes Abstract of a study (2 Volumes)		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract The manufacture of chemical feedstocks from synthesis gas via the modified Fischer-Tropsch Synthesis is being studied by Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holtent. The project is part of the Energy Research Programme of the Federal Ministry for Research and Technology. The aim is the development of catalysts which allow, with improved selectivity, a direct conversion of carbon monoxide with hydrogen to short chain olefins (C <sub>2</sub> to C <sub>4</sub> ) and/or naphtha for chemical use. The possible modifications of known process steps and catalysts are summarised in this study. The stage of development and the flexibility of the gasphase-fixed bed-, entrained fluidised bed and the liquidphase-process are compared with oneanother with regard to present technical and economic demands. From this comparison, the synthesis of ethylene and propylene based on German brown coal, using conventional gasification and production technologies, is economic when the selectivity is approx. 50 %.		
19. Keywords Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts Gasphase-Fixed Bed Process Liquid Phase Process Entrained Bed Process Mechanism, Thermodynamics, Kinetics Direction of Reaction Economic Aspects		
20.	21.	22. Price DM 21.65 *

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Aufgabenstellung und Ergebnisrahmen</u>	7
1. <u>Allgemeine Grundlagen der FT-Synthese</u>	15
1.1 Geschichtliche Entwicklung	15
1.2 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Reaktion	23
1.2.1 Stöchiometrie und Thermodynamik	23
1.2.2 Reaktionsmechanismus	34
1.2.3 Möglichkeiten der Reaktionslenkung	37
2. <u>Bekannte Verfahren und Katalysatoren</u>	45
2.1 Entwicklung der Verfahren	45
2.2 Verfahrensschema und Arbeitsweise	47
2.2.1 Gasphaseverfahren	47
2.2.2 Flugstaubverfahren	49
2.2.3 Flüssigphaseverfahren	50
2.3 Produktpalette und Flexibilität	55
2.3.1 Gasphaseverfahren	55
2.3.2 Flugstaubverfahren	59
2.3.3 Flüssigphaseverfahren	62
2.4 Katalysatoren	65
2.4.1 Katalysatoren für das Gasphaseverfahren	65
2.4.2 Katalysatoren für das Flugstaubverfahren	67
2.4.3 Katalysatoren für das Flüssigphaseverfahren	69
3. <u>Reaktionstechnische Beurteilung der verschiedenen Ver- fahrensvarianten der FT-Synthese</u>	71
3.1 Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahrensvarianten	71

	Seite
3.2 Optimale reaktionskinetische Gestaltung der Fischer-Tropsch-Synthese	74
3.2.1 Grundsätzliche reaktionskinetische Gesichtspunkte	74
3.2.2 Reaktionstechnische Modifikation und abschließende Bewertung der möglichen Verfahrensweisen	76
4. <u>Wirtschaftliche Aspekte einer modifizierten FT-Synthese</u>	79
4.1 Über die FT-Synthese herstellbare Chemierohstoffe und Chemiegrundstoffe	79
4.1.1 Primärprodukte der FT-Synthese	79
4.1.2 Einsatz von FT-Produkten in die chemische Weiterverarbeitung	80
4.1.3 Aufarbeitung von FT-Primärprodukten zu C <sub>2</sub> - bis C <sub>4</sub> -Olefinen	82
4.2 Bedarfsentwicklung von Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen in der Bundesrepublik	84
4.2.1 Verbrauch an Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen	84
4.2.2 Rohstoffversorgung auf Basis von Erdöl	84
4.2.3 Chancen der FT-Synthese auf Basis von Stein- oder Braunkohle	87
4.3 Technologie der FT-Synthese	89
4.3.1 Verfahrensstufen einer FT-Syntheseanlage	89
4.3.2 Syntheseverfahren	89
4.3.3 Synthesegasherstellung	90
4.3.4 Synthese	90
4.4 Herstellkosten von FT-Produktion	93
4.4.1 Kalkulationsbasis	93
4.4.2 Anlagekosten	93
4.4.3 Kohlebedarf	96
4.4.4 Herstellkosten der Primärprodukte	97
4.5 Wirtschaftlichkeit einer modifizierten FT-Synthese	100



### Aufgabenstellung und Ergebnisrahmen

Westeuropa befindet sich zur Zeit in einer Phase der Orientierung über die Zielvorstellungen für die Sicherung des Energie- und Rohstoffbedarfs in den kommenden Jahrzehnten. In diesem Zeitraum wird der augenblicklich dominierende Anteil des Mineralöls an der Deckung des weiter steigenden Bedarfs wieder sinken und der überwiegende Teil des Zuwachses wird auf Erdgas, Kohle und Kernenergie entfallen.

Das Projekt ET 1035 A des Rahmenprogramms Energieforschung 1974 - 1977 befaßt sich mit den Möglichkeiten zur Erzeugung von Rohstoffen und Grundstoffen vor allem für die chemische Industrie über die Fischer-Tropsch-Synthese als Folgeprozeß der Kohlenvergasung. Bei der Festlegung des Projektzieles für die wiederaufgenommenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die in Abstimmung mit dem Sachverständigenkreis für Kohlenverflüssigung im Bundesministerium für Forschung und Technologie erfolgte, war bereits abzusehen, daß eine Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese auf konventioneller Basis weder den heutigen noch den zukünftig weiter steigenden wirtschaftlichen und technischen Anforderungen gerecht werden kann. Die Auswahl erfolgversprechender Entwicklungsrichtungen und die Festlegung von Forschungsschwerpunkten wird durch die vorliegende Studie unterstützt, deren Aufgabe es ist, ausgehend vom Stand der Technik Möglichkeiten zur Modifizierung der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen aufzuzeigen.

Bei der Abfassung der Studie haben mitgewirkt

Einführung und allgemeine Grundlagen  
der Fischer-Tropsch-Synthese

Prof. Dr. H. Kölbel, Berlin

Verfahrensweise und Katalysatoren  
für die Fischer-Tropsch-Synthese  
nach dem Gasphase-Festbettverfahren

Dr. W. Rottig, Oberhausen

Verfahrensweise und Katalysatoren  
für die Fischer-Tropsch-Synthese  
nach dem Flugstaubverfahren

Prof. Dr. H. Schulz, Karlsruhe

Verfahrensweise und Katalysatoren  
für die Fischer-Tropsch-Synthese  
in flüssiger Phase

Prof. Dr. H. Kölbel, Berlin

Reaktionstechnische Beurteilung der  
verschiedenen Verfahrensvarianten  
der Fischer-Tropsch-Synthese

Prof. Dr. M. Baerns, Bochum

Wirtschaftliche Aspekte einer  
modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese

Dr. F. Schnur, Oberhausen

Zusammenfassung

Autorenteam der Ruhrchemie Aktiengesellschaft,  
Oberhausen, unter Leitung von Dr. D. Frohning

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Zusammengefaßt führen die Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen:

Auf der Veredlung von Kohle basierende neue Technologien werden nur im Rahmen marktwirtschaftlicher Bedingungen ihre Berechtigung erlangen und erhalten können. Aus heutiger Sicht sind die Voraussetzungen für die wirtschaftliche Herstellung flüssiger Heizmittel oder Motorkraftstoffe aus Kohle nicht gegeben. Als aussichtsreich werden dagegen Prozesse der Kohlevergasung mit dem Ziel der Bereitstellung von umweltfreundlicher Energie und von Synthesegasen beurteilt, wobei der Kohlevergasung unter Einkopplung nuklearer Prozeßwärme in einem späteren Stadium der Entwicklung besondere Bedeutung zukommen wird.

Die Gewinnung von Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen über die Fischer-Tropsch-Synthese als Folgeprozeß der Kohlevergasung setzt, um wirtschaftlich werden zu können, eine Überarbeitung und Modifizierung der bekannten und nur zum Teil erprobten Verfahren der Vergasung und der Synthese voraus. Es war die Aufgabe der nachstehend in ihren Ergebnissen zusammengefaßten Überlegungen, die Grenzbedingungen für eine wirtschaftlich arbeitende modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese abzuschätzen und anhand der daraus resultierenden Zielvorstellungen eine Bewertung des jeweils erreichten Standes der laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Verbesserung der Verfahrensdurchführung und der Katalysatoreigenschaften zu ermöglichen.

Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen über die Fischer-Tropsch-Synthese, die vor etwa 15 Jahren in der Bundesrepublik aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt worden ist, kann nur unter geänderten Voraussetzungen wieder aufgenommen werden, d. h. es müssen entweder wieder kostendeckende Preise für die nach den bekannten Verfahren herstellbaren Produkte erzielt werden können oder es müssen die bekannten Verfahren so modifiziert und spezialisiert werden, daß sie mit hoher Selektivität eine begrenzte Anzahl wertvoller Stoffe zu erzeugen gestatten.

Ebenso wie die Herstellung von flüssigen Heizmitteln oder von Motorkraftstoffen aus Kohle scheidet auch die Herstellung von Chemierohstoffen, wie beispielsweise eines Naphtha-Substituts, aus wirtschaftlichen Gründen aus. Die ungünstigen Voraussetzungen werden dann deutlich verbessert, wenn anstelle von Steinkohle Braunkohle, die - bezogen auf den Heizwert - kostengünstiger ist, verwendet werden kann, und wenn das aus Braunkohle erzeugte Synthesegas direkt in wertvolle Chemiegrundstoffe überführt werden kann.

Die Bedarfsstruktur der chemischen Industrie weist von den bisher auf petrochemischer Basis erzeugten Grundstoffen nach Verbrauch und Erlös kurzkettige Olefine und von diesen besonders das Äthylen als die bedeutendsten Produkte aus, für die auch für das nächste Jahrzehnt ein überproportional hoher Bedarfszuwachs prognostiziert wird. Der Bedarf an anderen Kohlenwasserstoffen, z. B. Aromaten, ist gegenüber den für eine Vielzahl von Synthesen und für ein breites Spektrum von Endprodukten verwendeten kurzkettigen Olefinen von weitaus geringerer Bedeutung.

Die vergleichende Betrachtung der Wirtschaftlichkeit verschiedener FT-Syntheseverfahren nach dem jeweils erreichten Stand der Technik führt zu dem Ergebnis, daß keine der bekannten Verfahrensweisen eine ausreichend hohe Flexibilität aufweist, um auf der Basis der aus heutiger Sicht realistischen Mengen- und Erlösschätzungen eine wirtschaftliche Herstellung von Chemiegrundstoffen zu ermöglichen. Nur eine Modifizierung in dem Sinne, daß kurzkettige Kohlenwasserstoffe mit einem Anteil von mindestens 50 bis 55 % an  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen gebildet werden, würde einen kostendeckenden Betrieb ermöglichen.

Die Suche nach erfolgversprechenden Wegen zur Erreichung der aus wirtschaftlichen Gründen erforderlichen hohen Olefinselektivität legt die Betrachtung von Mechanismus, Thermodynamik und Kinetik der bei der FT-Synthese ablaufenden Reaktionen nahe.

Für den Mechanismus der katalysierten Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff werden vor allem zwei Vorstellungen zur Deutung der Start- und Wachstumsschritte diskutiert, die mit der Mehrzahl der experimentellen Befunde in Einklang stehen, jedoch ist eine eindeutige Entscheidung zugunsten eines Modells bisher nicht möglich. Die nach beiden Mechanismen als Primärschritt angenommene Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, das wahrscheinlich eine carbonylähnlichen Bindungszustand durchläuft, wird durch quantenmechanische Näherungsrechnungen wahrscheinlich gemacht, die auch das Syntheseverhalten einiger Übergangsmetalle qualitativ richtig wiedergeben. Die Wechselwirkung der nach dem Primärschritt in Folgereaktionen entstehenden sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte ist aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten so wenig übersichtlich, daß keine zuverlässigen Kriterien für die Katalysatorauswahl ableitbar sind. Die Thermodynamik der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid läßt bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung unter Synthesebedingungen neben Wasser, Kohlendioxid, Kohlenstoff und Methan nur Spuren höherer Kohlenwasserstoffe als stabile Endprodukte erwarten. Verfeinerte Berechnungen der Gleichgewichte einer größeren Zahl simultan ablaufender Reaktionen bestätigen den Vorrang der Bildung von Methan gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen. Die bei der FT-Synthese beobachtete und hierzu im Widerspruch stehende Produktzusammensetzung ist offenbar als Folge von Mechanismus und Kinetik der Kohlenoxidhydrierung zu deuten, die von den Katalysatoreigenschaften und den Reaktionsbedingungen abhängen und die nicht zu einer vollständigen Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes führen dürfen, wenn das angestrebte Ziel erreicht werden soll. Trotz des langen Entwicklungszeitraumes sind nur wenige Daten über die Kinetik der FT-Reaktionen verfügbar, die sich zudem ausschließlich auf die Makrokinetik der Gesamtreaktion beziehen. Über die relativen Geschwindigkeiten von Parallel- und Folgereaktionen, die eine Abschätzung der Möglichkeiten zur Selektivitätsbeeinflussung zulassen würden, ist praktisch nichts bekannt.

Wenn auch die Kenntnisse über Mechanismus und Kinetik der FT-Reaktionen noch unvollständig sind, so ergibt sich doch aus theoretischen Überlegungen und aus früheren Ergebnissen, die teilweise am Rande der auf ein anderes Ziel gerichteten Entwicklungsrichtung angefallen sind, eine Reihe von Hinweisen auf geeignete Maßnahmen zur Modifizierung der FT-Synthese, die die Katalysatoren und die Reaktionslenkung betreffen. Ganz offensichtlich kommt der Wahl des Katalysators dabei die bedeutendste Funktion zu.

Solange die Funktion des Katalysators im Mechanismus der Primär- und Folgereaktionen bei der Umsetzung von Kohlenoxid mit Wasserstoff nicht besser als bisher geklärt ist, besteht die Aussicht, andere als die bekannten Elemente oder Elementkombinationen erfolgreich für die FT-Synthese einsetzen zu können. Bei der systematischen Suche nach neuen Katalysatoren kann aufgrund der vorhandenen Erfahrungen eine Reihe von Auswahlkriterien herangezogen werden: Sorptionsfähigkeit für Kohlenoxid, Wasserstoff, (postulierte) Zwischen- und Endprodukte, Hydrierereigenschaften, Fähigkeit zur Stabilisierung von Übergangszuständen, Donor- und Akzeptoreigenschaften, und andere. Da nicht angenommen werden kann, daß die genannten und weitere erforderliche Eigenschaften von einem Element erfüllt werden, müssen Elementkombinationen in die Suche mit einbezogen werden, wobei sich sowohl Schwierigkeiten als auch Erfolgsaussichten absehen lassen: der gerade in der heterogenen Katalyse häufig zu beobachtende Effekt einer synergistischen Verstärkungswirkung relativ geringer Aktivatorzusätze kann beispielsweise die Eigenschaften einer als wirksame Hauptkomponente angesehenen aktiven Substanz drastisch beeinflussen - sowohl in positiver als auch in negativer Hinsicht. Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, diese von vornherein nicht zu erwartende Auswirkung befriedigend zu erklären, so daß die empirische Suche trotz ihrer nicht allzu guten Erfolgsaussichten nach wie vor eine gewisse Berechtigung besitzt. Andererseits hat sich oftmals die zunächst nur mäßige katalytische Wirkung

einer Spezies durch aktivierende Zusätze so erhöhen und steuern lassen, daß die technische Durchführung auch sehr komplizierter, über mehrere Parallel- und Folgeschritte ablaufender Reaktionen wirtschaftlich wurde. Ein Beispiel dafür bietet der durch Modifizierung von Zusammensetzung, Herstellung und Vorbehandlung der zunächst für wenig geeignet gehaltenen Eisenkatalysatoren erreichte Entwicklungsstand der FT-Synthese.

Zur Erhöhung der Selektivität der FT-Reaktion in bezug auf kurzkettige Olefine lassen sich aus den Vorstellungen über den Reaktionsablauf eine Anzahl von Maßnahmen über die Reaktionsführung ableiten, die bereits diskutiert worden sind. Es ist noch nicht abzusehen, in welchem Umfang sich diese Maßnahmen auf bekannte oder auf neue Katalysatoren ohne nachteilige Auswirkungen auf das Betriebsverhalten anwenden lassen (Kohlenstoffabscheidung, Temperatur-Standverhalten etc.), so daß Untersuchungen zur Abgrenzung der zulässigen Bedingungen erforderlich sind.

Für die optimale Nutzung der Katalysatorleistung muß das Verfahren einen ausreichend großen Bereich der Reaktionsparameter zulassen und die Arbeitsweise des Katalysators in möglichst geringem Umfang limitieren. Zumindest für Untersuchungen während der Katalysatorentwicklung sind daher die Arbeitsweisen weniger geeignet, die z. B. wie das Flugstaubverfahren bereits eine Reihe von Beschränkungen beinhalten oder die Katalysatoreigenschaften bereits in einigen Punkten vorgeben, um betrieben werden zu können. Gasphasereaktionen an fest angeordneten Katalysatoren, aber auch die Flüssigphase-Arbeitsweise im Blasensäulereaktor, sind unter dem Gesichtspunkt der Flexibilität eindeutig vorteilhafter. Daraus läßt sich keineswegs ein Vorgriff auf eine spätere technische Betriebsweise ableiten, denn die Anpassung eines Katalysators, von dem Leistung und Grenzwerte des Arbeitsbereiches bekannt sind, an verfahrenstechnische Besonderheiten stellt ein geringeres Problem dar als die Katalysator-Neuentwicklung unter restriktiven Grenzbedingungen.

Zusammengefaßt ergeben sich für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten damit folgende Schwerpunkte:

- Entwicklung von Katalysatoren mit verbesserter Selektivität zunächst ohne verfahrensmäßige Beschränkungen
  
- Vergleich des erreichten Standes mit den aus Wirtschaftlichkeitsschätzungen abgeleiteten Zielvorgaben
  
- Auswahl eines technischen Syntheseverfahrens und Abstimmung von Katalysator und Verfahren aufeinander
  
- Überprüfung des Konzepts in Versuchs- oder Demonstrationsanlagen.



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

## 1. Allgemeine Grundlagen der FT-Synthese

### 1.1 Geschichtliche Entwicklung

Die 1925 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim entdeckte FT-Reaktion wurde von den Erfindern zunächst "Erdöl-Synthese" und später ausdrücklich "Benzin-Synthese" genannt. Das Schwergewicht der Entwicklungsarbeiten war damals auf die Erzielung einer maximalen Ausbeute an Benzin ( $C_5$ -bis  $C_9$ -Kohlenwasserstoffe) ausgerichtet, und erst Ende der dreißiger Jahre (1937) wurde im Zuge der wachsenden Bedeutung der Dieselmotoren die Siedefraktion 190 - 300 °C als Kraftstoffkomponente interessant. Das heute bei geänderter Zielsetzung neben Propylen und Butylen als Hauptprodukt der Synthese angestrebte Äthylen fiel bei den damals verwendeten Kobalt-Katalysatoren in einer Gesamtausbeute von weniger als 1 % an und wurde nicht einmal analytisch erfaßt.

Die Arbeiten Franz Fischers in dem vom Kohlenbergbau finanziell getragenen Mülheimer Kohlenforschungsinstitut stellten nur einen Bruchteil der kurz vor Beginn des Ersten Weltkrieges von der Industrie ausgehenden Aktivitäten zur Erzeugung von Kraftstoffen aus Kohle - die auch nach der Beendigung des Krieges fortgesetzt wurden - dar. In diesem Zusammenhang seien nur kurz die Braunkohlen-Schwelung und die Kohle-Hochdruck-Hydrierung von Bergius erwähnt. Ein Anstoß zur Weiterentwicklung der Kohleverflüssigung erfolgte im Zuge der Änderung der politischen Verhältnisse nach 1933. So wurde vom damaligen "Kabinett" eine "grundlegende Umgestaltung der Mineralöl- und Treibstoffwirtschaft auf der Grundlage deutscher Bodenschätze" beschlossen, die darin gipfelte, daß der gesamte Import von Kraftstoffen - 1,4 Mill. t im Jahre 1933 entsprechend 68,7 % des Verbrauchs - durch Produkte der Kohlenverflüssigung ersetzt werden sollte. In erster Linie dachte man dabei an die tech-

nisch ausgereifte Hochdruckhydrierung und weniger an das damals noch nicht so weit entwickelte FT-Verfahren. Unter dem Druck der Regierung wurden jedoch Planung und Errichtung der FT-Anlagen stark forciert, so daß nach der Übernahme der Generallizenz für das Verfahren von KWI im Jahre 1934 durch die Ruhrchemie die Synthesereaktoren von  $10 \text{ m}^3$  Gasbeaufschlagung je Stunde (KWI in Mülheim) über  $100 \text{ m}^3 / \text{h}$  (Ruhrchemie in Holten) bis zur technischen Einheit von  $1\,000 \text{ m}^3 / \text{h}$  entwickelt wurden und Unterlizenzen vergeben werden konnten. Da zum damaligen Zeitpunkt die verfahrenstechnische Beherrschung des Prozesses nicht gegeben war - Gasgeneratoren mit einer für die FT-Anlagen geforderten Leistung waren bis dahin noch nicht gebaut worden und über die Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus Braunkohle-Vergasern lagen ebenfalls keine Erfahrungen vor - führten die zwangsläufig auftretenden Schwierigkeiten zu einer schweren Belastung für die als Alternative zur Hochdruckhydrierung angesehene FT-Synthese. Diese Startschwierigkeiten mögen ein Grund dafür gewesen sein, daß innerhalb des Vierjahresplanes vom 1.2.1939 für die FT-Synthese lediglich eine Produktion von 821 000 tato gegenüber 5,3 Mill. tato (Verhältnis 1 : 6,5) für die Hochdruckhydrierung veranschlagt wurde. Die tatsächlich erzielte Produktion betrug 569 179 t aus der FT-Synthese gegenüber 3,25 Mill t (Verhältnis 1 : 5,8) aus der Hochdruckhydrierung (1943/44).

Unter dem Einfluß der konkurrierenden Hochdruckhydrierung nahm die Entwicklung der FT-Synthese zudem einen kostspieligen Umweg von Eisenkatalysatoren für Mitteldruck über Kobaltkatalysatoren für Normaldruck zurück zur Mitteldrucksynthese an Kobalt- und später an Eisenkatalysatoren. Die Entwicklungsarbeiten an der Mitteldrucksynthese auf der Basis von Eisenkatalysatoren führten schon sehr bald (1926/27) zu einem Wissensstand, der alle wesentlichen Erkenntnisse und Merkmale der FT-Synthese in der heutigen Ausführungsform ent-

hielt. Diese Arbeiten wurden von F. Fischer jedoch bewußt zugunsten einer Normaldrucksynthese mit dem Argument eingestellt, daß Bau und Betrieb von drucklos arbeitenden FT-Anlagen kostengünstiger als die unter Hochdruck arbeitenden Anlagen der I.G. Farben AG sein müßten. Mit dieser Argumentation hatte Fischer Erfolg, in der Praxis ließ sich dieser vermeintliche Vorteil jedoch kaum aufrecht erhalten: Die Anlagenkosten pro jato Syntheseprodukt betragen für FT-Anlagen zwar nur 400 - 450 RM gegenüber 460 RM für Steinkohle-Hydrier-Anlagen und 600 RM für Braunkohle-Hydrier-Anlagen, die Herstellkosten für 1 t FT-Produkt lagen jedoch bei 225 - 230 RM gegenüber 180 - 234 RM pro Tonne Hochdruckhydrierbenzin aus Braunkohle. Da die Ausbeute an Eisenkatalysatoren bei Normaldruck schlecht und die Katalysator-Lebensdauer unbefriedigend war, kam es zur Entwicklung eines Katalysators auf Kobaltbasis. Als die ersten technischen Anlagen 1936 mit diesem Katalysator in Betrieb genommen wurden, existierte das Tabu der Anwendung von Druck nicht mehr, und es begann anschließend die Entwicklung der sogenannten Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren. Damit war jedoch der Entwicklungsprozeß keinesfalls abgeschlossen, sondern bereits 1937 wurde erfolgreich an der Verbesserung des Mitteldruck-Eisenkatalysators gearbeitet - ein Weg, der bereits 1926 beschrritten worden war und der zum heutigen Stand der Technik geführt hat.

In Deutschland wurden von 1935 - 1945 insgesamt 9 FT-Anlagen errichtet und in Betrieb genommen. Für die auf Basis Steinkohlenkoks bzw. Kokereikoks arbeitenden Anlagen war eine Kapazität von 450 000 Jahrestonnen Primärprodukten geplant. Im einzelnen handelt es sich dabei um die in Tab. 1 (S. 4) aufgeführten Syntheseanlagen:

Tabelle 1: FT-Synthesenanlagen

Anlage	Ort	Rohstoff	Bauzeit	Syntheseart	Geplante Kapazität in jato Primärprodukt
Essener Steinkohle	Bergkamen	Steinkohlenkoks + Koksgas	1936-38	Co, Normaldruck	75000
Gewerkschaft Viktor	Gastrop-Rauel	Steinkohlenkoks + Koksgas	1935-36	Co, Normaldruck	50000
Hoesch-Treibstoffwerk	Dortmund	Steinkohlenkoks	1938-39	Co, Mitteldruck	60000
Krupp-Treibstoffwerk	Wanne-Eickel	Steinkohlenkoks + Schwelkoks	1938-39	Co, Normaldruck u. Mitteldruck	60000
Rheinpreußen AG	Moers	Steinkohlenkoks + Koksgas	1936	Co, Normaldruck	75000
Ruhrchemie AG	Holten	Steinkohlenkoks	1935-39	Co, Normaldruck u. Mitteldruck	70000
Schaffgotschsche Werke	Odertal (Oberschl.)	Steinkohlenkoks + Koksgas	1937-39	Co, Mitteldruck	60000
Braunkohle-Benzin AG. (heute: VEB Synthesewerk Schwarzheide)	Schwarzheide (Lausitz)	Braunkohlenbriketts	1935-37	Co, Normaldruck	210000
Wintershall AG.	Litzkendorf	Rohbraunkohle	1937-39	Co, Normaldruck	80000

Die in den einzelnen Anlagen erzielten Ausbeutewerte schwankten bei den Normaldruckbetrieben zwischen 127,1 und 165 g Kohlenwasserstoffen ( $C_{3+}$ -Kohlenwasserstoffe) je  $Nm^3$  eingesetztes Synthesegas, die Katalysatorleistungen zwischen 66 und 469 t Kohlenwasserstoffen je Katalysatorfüllung und die Katalysatorstandzeiten je Reaktorfüllung zwischen 2 und 7,2 Monaten. Der Hauptgrund für diese starken Unterschiede lag in der Gaserzeugung. So wurde das Problem der Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus dem Synthesegas der Schmalfeld-Generatoren (Basis Braunkohle) praktisch nie gelöst und führte gegenüber der Synthesegaserzeugung aus Steinkohlenkoks zu geringen Ausbeuten und extrem kurzen Katalysatorbetriebszeiten. Nach diesen Erfahrungen wird die Realisierung des vorliegenden Projekts einer modifizierten FT-Synthese nicht zuletzt von der Erzeugung, der Reinigung und der Kompression des Synthesegases, auf die zudem mehr als zwei Drittel der Gesamtherstellungskosten entfallen, abhängen.

Neben den in Deutschland erstellten FT-Anlagen wurden bis 1945 im Ausland (Frankreich, Japan, Mandschurei) von der Ruhrchemie AG lizenzierte FT-Anlagen errichtet, die in der Arbeitsweise den deutschen Anlagen entsprachen und die eine Gesamt-Produktionskapazität von 340 000 Jahrestonnen Primärprodukten aufwiesen.

Die technische Weiterentwicklung der FT-Synthese führte von 1937 bis 1945 über die Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren (Generallizenznehmer Ruhrchemie AG, 1937) zu einer Variante mit Kreislaufführung des Synthesegases. Dieses Verfahren wurde 1939 im Werk Hoesch durch die Firma Lurgi großtechnisch erprobt und von der Ruhrchemie AG zu einem Verfahren entwickelt, das zu einer wesentlichen Steigerung der Ausbeute an Olefinen führte, die für die petrochemische Verarbeitung zu Schmierölen und für die Oxosynthese vorgesehen waren. Durch Erhöhung des Kohlenmonoxid-Gehaltes im Synthesegas wurde bei einer Gesamtausbeute an Primärprodukten von  $131 \text{ g} / Nm^3 \text{ CO} + H_2$  ein Olefin-

anteil von 65 % in der Benzinfraktion und von 40 % in der Dieselölfraktion erzielt. Gegenüber den bei der Normaldruckfahrweise (37 % und 18 %) und bei der Mitteldruckfahrweise (24 % und 9 %) erzielten Ergebnisse stellte diese Produktszusammensetzung einen wesentlichen Fortschritt dar. Der Umbau der bei der Ruhrchemie AG vorhandenen Mitteldruckanlage auf diese Kreislauffahrweise war 1944 fast abgeschlossen, zur Inbetriebnahme kam es infolge der Kriegereignisse jedoch nicht mehr.

Durch die Bombardierung der FT-Anlagen zwischen Mai und Oktober 1944 sank die deutsche Erzeugung von FT-Produkten, die ohne die Zerstörungen im Jahre 1944 eine Höhe von 600 000 t erreicht hätte, auf etwa 10 000 t pro Monat. Die Vernichtung der deutschen Kraftstoffanlagen - in der Zeit von Mai 1944 bis April 1945 wurden mehr als 215 000 t Bomben abgeworfen - führte zu einer schnellen Beendigung des Krieges und nachfolgend zum Verlust aller deutschen Patentrechte im Ausland. Zum Verlust gehörten auch sämtliche Unterlagen über die Betriebsdaten der Anlagen sowie die gesamten Forschungsarbeiten. Die nach Kriegsende im Ausland weitergeführten FT-Arbeiten basieren praktisch alle auf den deutschen Unterlagen, die von eigens zu diesem Zweck gebildeten Kommissionen ausgewertet und veröffentlicht worden waren.

Die deutschen FT-Anlagen waren alle soweit zerstört worden, daß nur drei der neun Anlagen wieder in Betrieb genommen wurden. Es handelte sich dabei um die FT-Anlage der Brabag (heute VEB-Synthesewerk Schwarzheide), die der Chemischen Werke Bergkamen (Essener Steinkohle, heute Schering AG) und die der Krupp-Kohlechemie in Wanne-Eickel. In den wechselvollen Jahren nach Kriegsende - Genehmigung zum Wiederaufbau, Bauverbot, teilweise Demontage, begrenzte Produktionserlaubnis - lag die Erzeugung an FT-Produkten in der Bundesrepublik, wie aus Tabelle 2 (S. 7) hervorgeht, bei maximal 61 500 t/a.

Tabella 2: Erzeugung von Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese in der Bundesrepublik (in t) nach 1945

---

1947	12 722
1949	60 625
1951	6 200
1953	31 753
1955	45 135
1956	50 956
1957	54 000
1958	55 800
1959 1)	53 751
1960 1)	57 960
1961 1)	61 508
1962 1)	35 389

1) Alleinige Erzeugung der Chemischen Werke Bergkamen bis zur Stilllegung am 31.3.1962. Die angegebene Erzeugung bezieht sich jeweils auf das Geschäftsjahr 1. August bis 31. Juli.

Der Hauptanteil entfällt auf die Produktion der Chemischen Werke Bergkamen, die ihre Erzeugung der veränderten wirtschaftlichen Lage angepaßt und auf eine möglichst hohe Ausbeute an Kogasin I (180 - 230 °C) und an Kogasin II (230 - 320 °C) umgestellt hatten. Die Produktsteuerung gelang durch Anwendung niedriger Temperaturen und eines Synthesegases, das zu gleichen Teilen aus Wassergas und Koksofengas bestand. Neben dem Kogasin, das zu Preisen von 550 - 800 DM/t an die Hersteller synthetischer Waschmittel verkauft werden konnte, fiel noch ein Syntheserestgas an, das durch einen Methangehalt von 30 % und einen Heizwert von ca. 4 500 kcal pro m<sup>3</sup> als Stadt- oder Ferngas zu guten Preisen abgesetzt werden konnte. Daneben wurde auch noch das im Koksofengas enthaltene Äthylen bei der Synthese in das Wertprodukt Propanol umgewandelt.

Das FT-Werk der Krupp-Kohle-Chemie nahm nach der Aufhebung des Produktionsverbotes mit geringer Kapazität von 5 000 Jahrestonnen die Produktion wieder auf und stellte 1952 den Mitteldruckteil der Anlage auf den Betrieb mit Ruhrchemie-Eisenkatalysator ( $100 \text{ Fe}$ ,  $5 \text{ Cu}$ ,  $5 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $25 \text{ SiO}_2$ ) um. Wassergas wurde dabei in der ersten Stufe bei 11 atm im Kreislauf geführt und die zweite Stufe im geraden Durchgang betrieben. Als Hauptprodukt der Synthese fiel mit 38 % der Gesamtausbeute Hartparaffin an. Aus wirtschaftlichen Gründen mußten jedoch nach einigen Jahren diese FT-Anlage, ebenso wie die der Brabag und die der Chemischen Werke Bergkamen, stillgelegt werden.

Die Gründe für die fast weltweite Einstellung der Aktivitäten auf dem FT-Gebiet lagen im allgemeinen Strukturwandel sowohl hinsichtlich der Energieversorgung als auch hinsichtlich der Rohstoffversorgung von der Kohle zum Erdöl. Im Zuge des steigenden Heizölverbrauches fiel soviel Rohbenzin als natürlicher Bestandteil des Mineralöls an, daß es möglich wurde, hieraus Gas kostengünstiger als aus Kohle herzustellen und die gesamte auf Kohle und Erdgas basierende Acetylenchemie auf Äthylen aus Naphta umzustellen. So fiel in wenigen Jahren der ursprüngliche dominierende Anteil der Kohle am Rohstoffverbrauch für die Chemie zugunsten des Anteils aus Erdöl auf unter 10 %.

Als 1962 Rohbenzin aus Erdöl zum gleichen Wärmepreis wie Steinkohle angeboten wurde und die staatliche Unterstützung für FT-Benzin durch die Herabsetzung der Mineralölsteuer von 28,65 DM/100 kg (Erdölbenzin) auf 1,00 DM/100 kg fortgefallen war, mußte auch die letzte in Deutschland produzierende FT-Anlage stillgelegt werden.

Zur Zeit arbeitet die einzige große Fischer-Tropsch-Anlage der Welt in Südafrika (Sasolburg). Sie wurde 1951 für eine Pro-



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

duktion von 233 000 jato Primärprodukte geplant, 1955 in Betrieb genommen, erreichte zwei Jahre später die geplante Leistung, die etwa ab 1966 auf 240 000 jato gesteigert wurde. Zwei Gründe waren ausschlaggebend für die wirtschaftliche Durchführung des traditionsreichen FT-Verfahrens: Zum Einen verfügt die Republik Südafrika über große Vorräte kostengünstig zu fördernder Kohle, zum Anderen möchte man aus politischen Gründen von Erdölimporten weitgehend unabhängig bleiben. Da sich das FT-Verfahren (Kombination des ARGE- und des Kellogg-Verfahrens) in Sasolburg technisch und wirtschaftlich bewährt hat, ist eine zweite Flugstaub-Anlage mit einer Kapazität von ca. 2,1 Mio. jato Primärprodukten geplant, die, wenn sie Anfang der achtziger Jahre voll in Betrieb sein wird, 45 bis 60 Prozent des dann für Südafrika zu erwartenden Treibstoffverbrauchs decken kann.

1.2 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Reaktion

1.2.1 Stöchiometrie und Thermodynamik

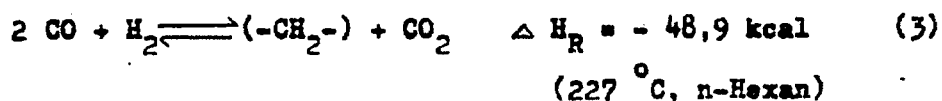
Bei der klassischen FT-Synthese an Katalysatoren auf Basis von Kobalt oder Eisen entstehen in erster Linie gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu hochschmelzenden Paraffinen. Die Grundreaktion dieser Synthese, wie sie in erster Linie an Kobaltkatalysatoren abläuft, ist in Gleichung (1) wiedergegeben:



Die Wassergaskonvertierung (2) stellt eine Sekundärreaktion zwischen dem nach Gleichung (1) gebildeten Wasser und Kohlenmonoxid dar:



so daß aus der Kombination der beiden Gleichungen die Beziehung (3) für die in dieser Form bevorzugt an Fe-Katalysatoren ablaufende Synthese resultiert:



Bei rascher und vollständiger Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff sollten als stark begünstigte Reaktionsprodukte Methan und Wasser neben Kohlendioxid - sowie elementarem Kohlenstoff aus der Boudouard-Reaktion (4) - gebildet werden:

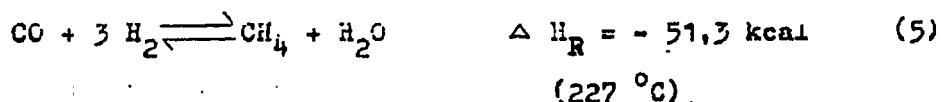
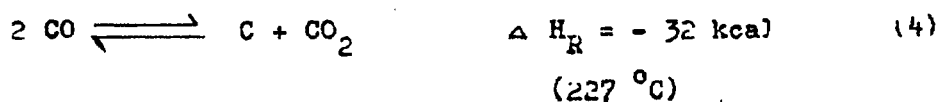
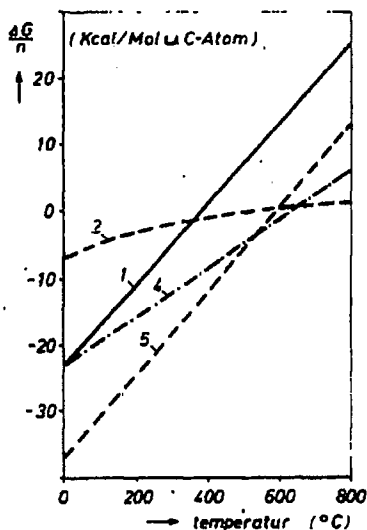


Abb. 1 veranschaulicht die Konkurrenz von Haupt- und Nebenreaktionen anhand der Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials  $\Delta G$  von der Temperatur. So sind im gesamten Temperaturbereich der Synthese (ca. 200 bis 400 °C) die Bildung von Methan und der Kohlenmonoxid-Zerfall thermodynamisch eindeutig gegenüber der gewünschten Hauptreaktion bevorzugt.

**Abb. 1:** Freie Enthalpie  $\Delta G$  der Synthesereaktion (1)  
(je g-Atom C bei Hexan-Bildung)  
und der konkurrierenden Nebenreaktionen (2), (4) und (5)



Die Sekundärreaktion der Konvertierung des primär gebildeten Wassers mit Kohlenmonoxid (2) ist thermodynamisch gegenüber der Kohlenwasserstoff-Bildung (1) wenig begünstigt und läßt sich technisch durch geeignete Maßnahmen beherrschen.

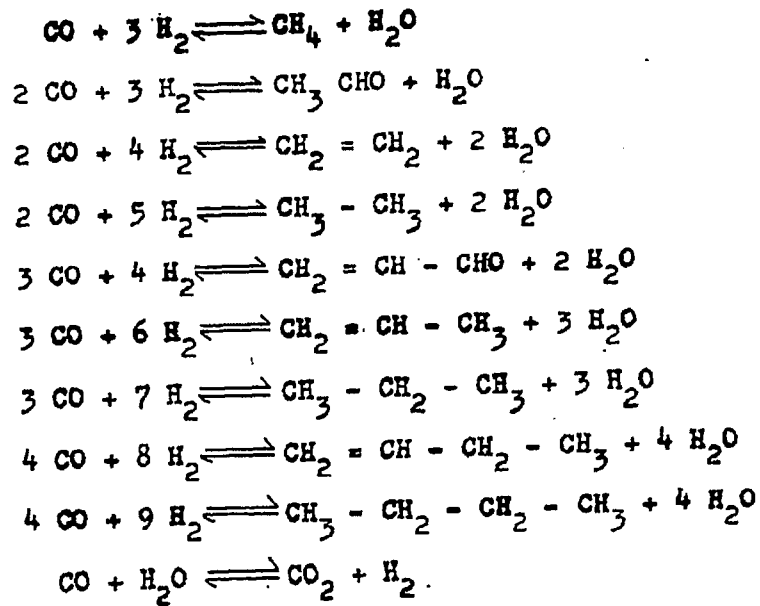
Die stöchiometrische Ausbeute beträgt bei vollständigem Umsatz und ausschließlicher Bildung von Olefinen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  208,5 g pro  $\text{Nm}^3$  Synthesegas. Diese Ausbeute läßt sich nur dann erreichen, wenn das Angebotsverhältnis von CO und  $\text{H}_2$  dem Verbraucherverhältnis bei der Reaktion entspricht und damit eine "artgerechte Aufarbeitung" des Synthesegases gegeben ist. Jede Abweichung des CO :  $\text{H}_2$  - Verhältnisses zwischen Angebot und Verbrauch führt, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, zu einer Senkung der Ausbeute.

**Tabelle 3:** Olefin-Ausbeute in g pro Nm<sup>3</sup> Synthesegas bei unterschiedlichen CO : H<sub>2</sub>-Angebots- bzw. Verbrauchsverhältnissen

Verbrauchsverhältnis CO : H <sub>2</sub>	Angebotsverhältnis CO : H <sub>2</sub>		
	1 : 2	1 : 1	2 : 1
1 : 2	208,5	156,3	104,3
1 : 1	138,7	208,5	138,7
2 : 1	104,3	156,3	208,5

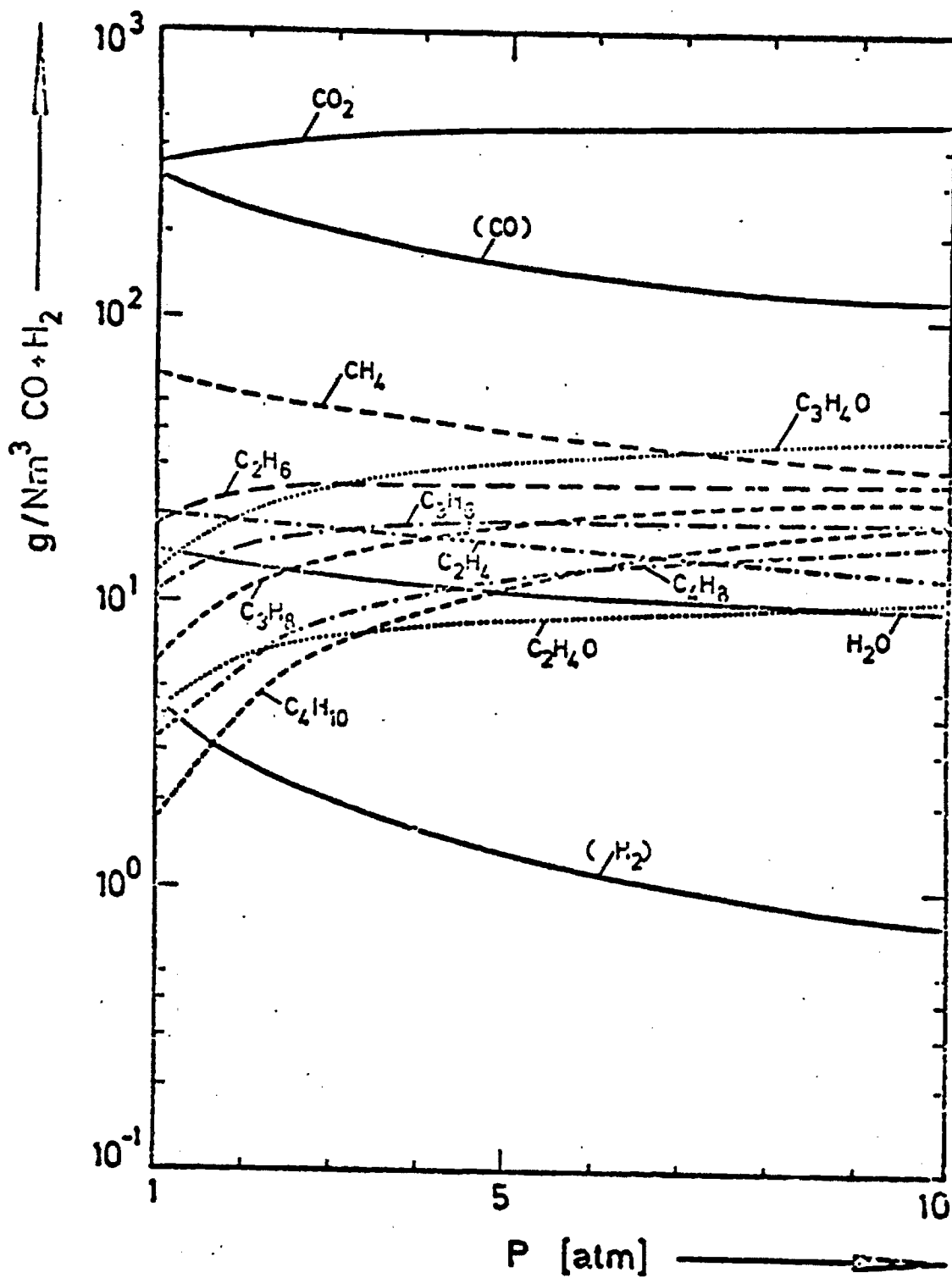
Eine "artgerechte Aufarbeitung" des Synthesegases kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß durch verfahrenstechnische Maßnahmen das bei der Synthese gebildete Reaktionswasser aus dem Kreislaufgas entfernt wird oder daß durch Variation des Katalysators sowie durch Senkung der Temperatur die unerwünschten Nebenreaktionen der Konvertierung (2) oder der Boudouard-Reaktion (4) weitgehend unterdrückt werden.

Zur Ermittlung der im thermodynamischen Gleichgewicht maximal erreichbaren Ausbeute an normalgasförmigen Olefinen (Äthylen, Propylen, Butylene) eignen sich Berechnungen von Simultangleichgewichten von Ausgangs- und Endprodukten. Um den rechnerischen Aufwand auf ein vertretbares Maß zu begrenzen, wurde die Anzahl der C-Atome in den Kohlenwasserstoffen vereinfachend auf vier beschränkt und neben den Reaktionen (2) und (5) nur noch die Bildung der experimentell als Primärprodukte der Kohlenmonoxid-Hydrierung nachgewiesenen Verbindungen Acetaldehyd und Acrolein berücksichtigt. Die betrachteten Simultangleichgewichte beziehen sich somit auf folgende Reaktionen:



Der Einfluß des Druckes auf die im Gleichgewicht erreichbare Produktausbeute (in g pro Nm<sup>3</sup> Synthesegas) ist für ein Gas mit einem CO : H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,7 und für eine Temperatur von 250 °C in Abb.2 (S. 14) dargestellt.

Abb. 2: Druckabhängigkeit der Ausbeute in  $\text{g/Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$   
im Simultan-Gleichgewicht.  
 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,7 : 1, 250 \text{ }^\circ\text{C}$



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

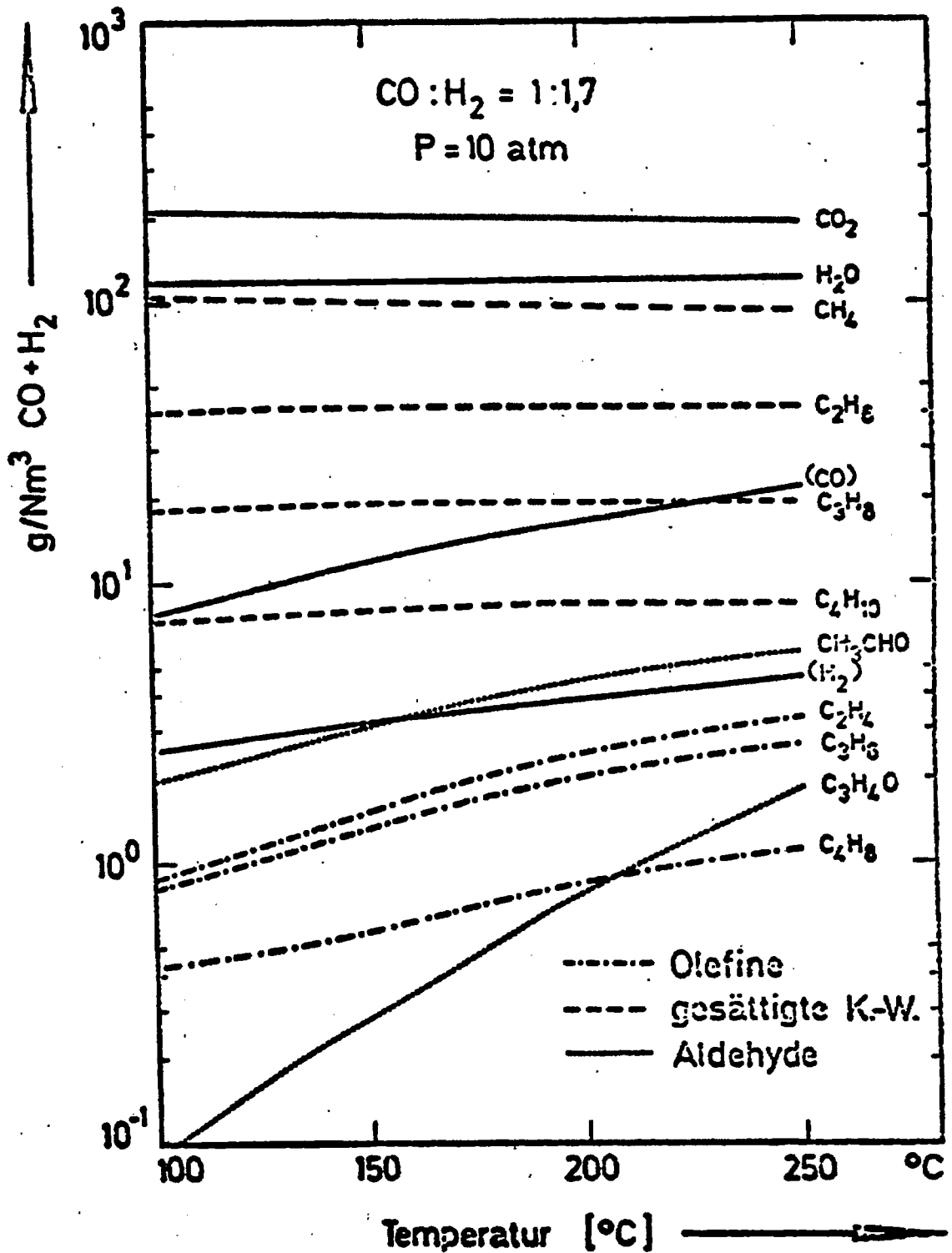
Mit Ausnahme des Äthylens, dessen Gleichgewichtsausbeute mit zunehmendem Druck fällt, steigt die Ausbeute an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Druck an. Ab etwa 8 atm strebt sie einem asymptotischen Grenzwert zu, so daß die Anwendung von Drücken oberhalb von 10 atm keine Ausbeuteverbesserung erwarten läßt.

Die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeute geht aus der Abb. 3 hervor. Während die Ausbeute an den gesättigten Kohlenwasserstoffen Äthan, Propan und Butan wenig temperaturabhängig ist, steigt der Anteil der bei Normalbedingungen gasförmigen Olefine mit zunehmender Temperatur an, z. B. von 200 bis 250 °C um ca. 30 %. Der gezeigte Trend läßt sich wahrscheinlich auch auf den in der Praxis bedeutungsvollen Bereich um 300 °C übertragen.

Die Abhängigkeit der Kohlenwasserstoff-Ausbeute von der Synthesegaszusammensetzung ist in Abb. 4 aufgezeigt. Unter den dort zugrund gelegten Reaktionsbedingungen (Druck 10 atm, Temperatur 200 °C) befinden sich die Maxima der Olefinausbeuten bei einem CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis von 2 bis 2,3 und die Maxima der Ausbeuten an gesättigten Kohlenwasserstoffen bei einem CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,3 bis 0,5. Die thermodynamische Notwendigkeit, zur Synthese olefinischer Kohlenwasserstoffe CO-reiche Gase einzusetzen, geht aus Tab. 4 hervor, in der die berechneten erreichbaren Gleichgewichtsausbeuten an Olefinen und Paraffinen unter Verwendung eines CO-reichen Gases denen eines H<sub>2</sub>-reichen Synthesegases gegenübergestellt sind.

Abb. 3: Temperatur-Abhängigkeit der Produktausbeuten  $\text{g/Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$

- .-.-.-.- Olefine
- gesättigte KW
- ..... Aldehyde.





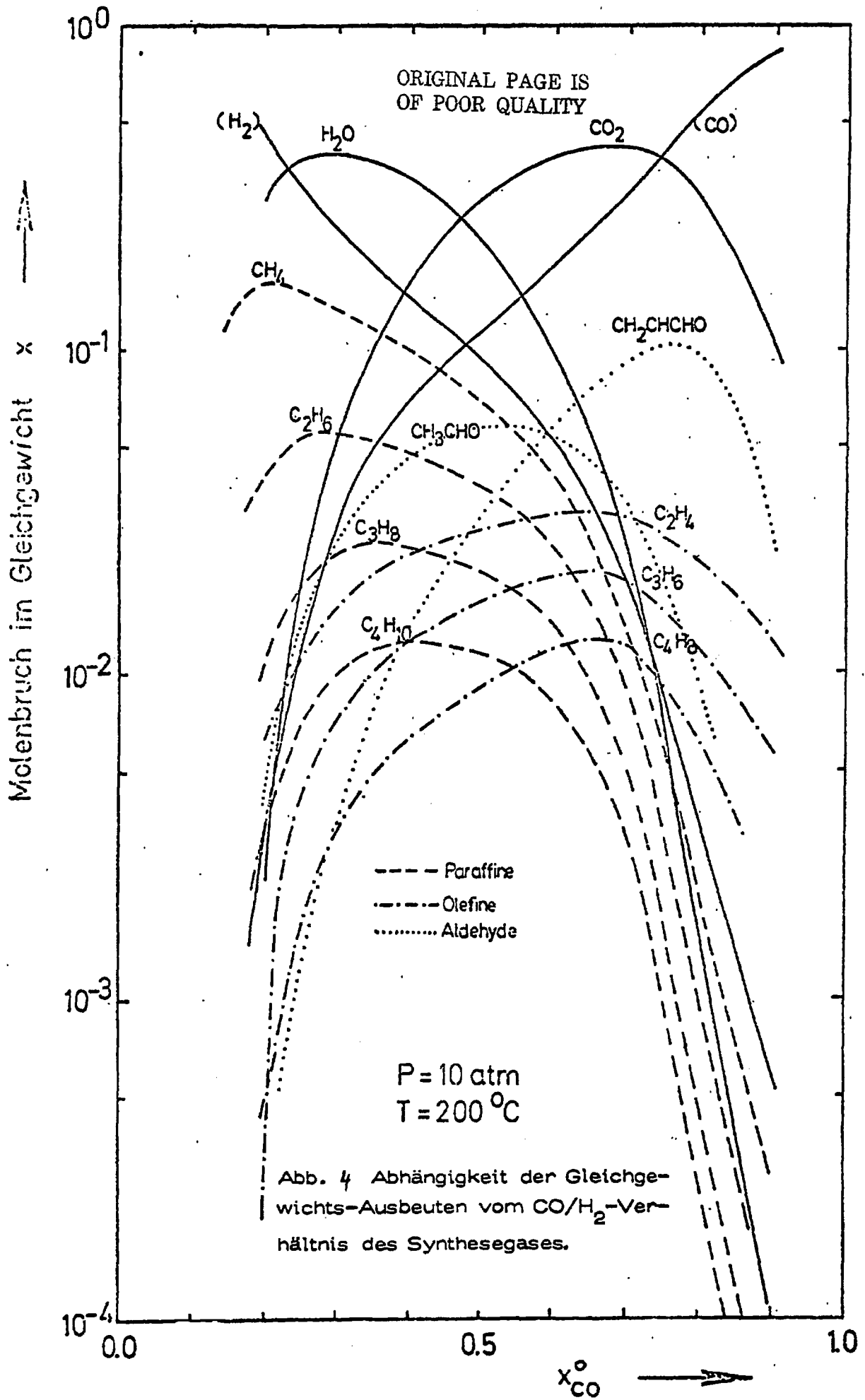


Abb. 4 Abhängigkeit der Gleichgewichts-Ausbeuten vom  $CO/H_2$ -Verhältnis des Synthesegases.

**Tabelle 4:** C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Ausbeuten im Simultan-Gleichgewicht bei Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1,7 : 1 und CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,7; 250 °C, 10 atm

	CO : H <sub>2</sub> = 1,7 : 1	CO : H <sub>2</sub> = 1 : 1,7
CH <sub>4</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	30,0	92,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	26,4	42,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	23,8	18,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	20,2	8,4
<b>Gesättigte Kohlenwasserstoffe</b> insgesamt g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	99,6	160,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	12,7	3,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	19,9	2,7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	16,5	1,2
<b>Olefine</b> insgesamt g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	49,1	7,3
<b>Kohlenwasserstoffe</b> insgesamt g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub>	148,7	167,7

Auch wenn die absolute Höhe der im Gleichgewicht maximal erreichbaren Ausbeuten an Äthylen, Propylen und Butylenen aufgrund der willkürlichen Begrenzung der in die Rechnungen einbezogenen Produkte fehlerhaft sein muß, demonstrieren die Simultan-Gleichgewichts-Rechnungen die grundsätzliche Möglichkeit, gasförmige Olefine unter FT-Bedingungen in merklichen Mengen zu erzeugen und den Einfluß der Reaktionsparameter auf die Gleichgewichtskonzentrationen abzuschätzen.

Obwohl im Gleichgewichtszustand praktisch keine Olefine und keine Paraffine (außer Methan) auftreten, eröffnet sich, da die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes sehr langsam erfolgt und damit die Kinetik produktbestimmend wird, die Möglichkeit, mit Hilfe der kinetischen Reaktionssteuerung das Produktspektrum in eine bestimmte Richtung zu lenken.

Überlegungen zur Modifizierung der FT-Synthese in Richtung auf die bevorzugte Bildung niedriger Olefine, die gegenüber der Bildung der entsprechenden gesättigten und der höheren Kohlenwasserstoffe thermodynamisch wenig begünstigt ist, setzen Kenntnisse oder zumindest Vorstellungen über die am Katalysator ablaufenden Vorgänge und den bewiesenen oder wahrscheinlichen Mechanismus dieser komplexen Reaktion voraus.

Der Reaktionsablauf, für den keine allgemein akzeptierte und belegte Deutung vorliegt, wird bisher als Folge einzelner Teilschritte interpretiert:

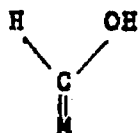
- Chemisorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche,
- Bildung eines Primärkomplexes, bei der es zu einer Lockerung der C-O-Bindung und zu einer Ausbildung einer C-H-Bindung kommt,

- Start und Kettenwachstum durch Wechselwirkung des Primärkomplexes mit dem Synthesegas oder mit bereits gebildetem und wieder adsorbiertem Produkt. Das Wachstum besteht dann in einer Polymerisation oder Kondensation,
- Kettenabbruch, z. B. durch Hydrierung oder durch Reaktion der wachsenden Kette mit Syntheseprodukten und anschließende Desorption von der Katalysatoroberfläche.

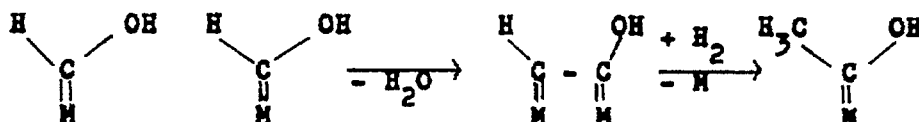
### 1.2.2 Reaktionsmechanismus

In der Literatur werden für den Kettenstart und die Wachstumsschritte, die im Interesse einer bevorzugten Bildung kurzkettiger Olefine frühzeitig unterbrochen werden müssen, neben einer Vielzahl weiterer Reaktionsschemata im wesentlichen zwei Reaktionsmechanismen diskutiert:

Die Reaktionsfolge des "Anderson-Emmett"-Mechanismus beginnt mit einem enolischen Primärkomplex der Struktur

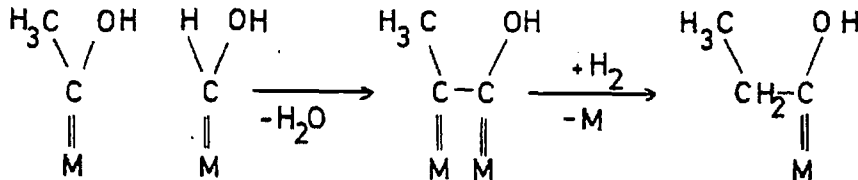


aus dem durch Hydrierung und Wasserabspaltung Methan entstehen kann oder der mit einem zweiten Oberflächenkomplex unter Knüpfung einer C-C-Bindung und Abspaltung von Wasser einen C<sub>2</sub>-Komplex bilden kann:

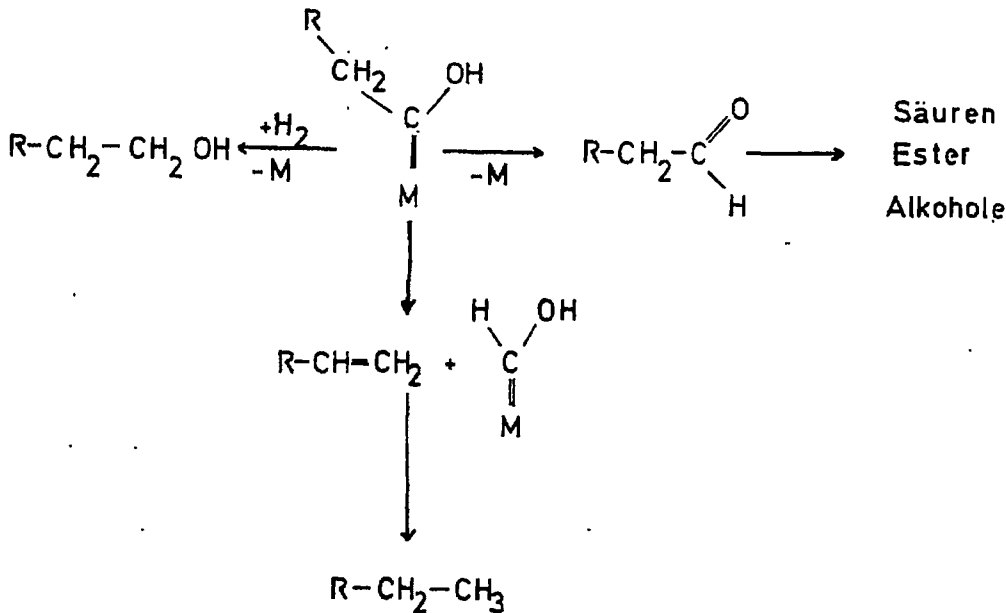


ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

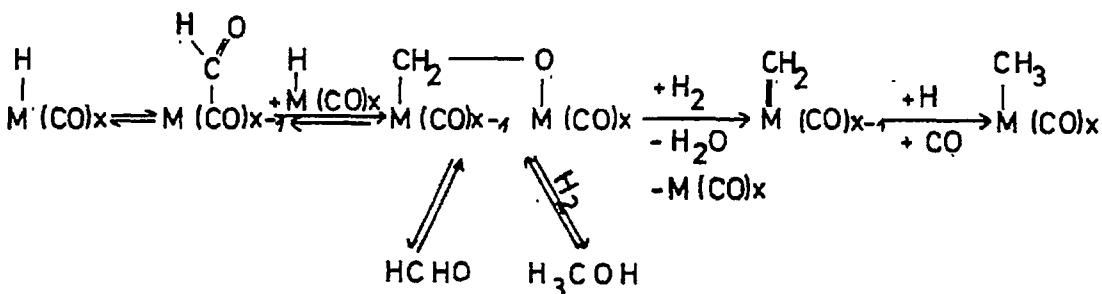
Nach Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Hydrierung besteht wiederum die Möglichkeit, durch Kondensation und Hydrierung die Kohlenstoffkette schrittweise um ein C-Atom zu verlängern.



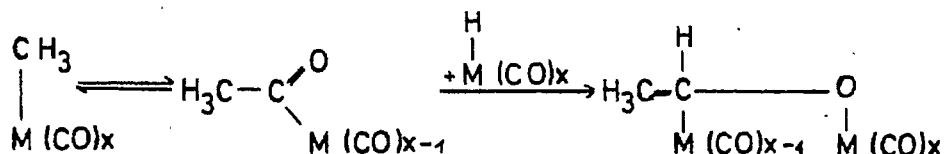
Die Ablösung der während der Wachstumsschritte am Metall fixierten Kohlenstoffkette, die stets noch eine Hydroxylgruppe am Anfang-C-Atom trägt, erfolgt unter Bildung von Aldehyden, Alkoholen, Säuren, Estern, Olefinen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechend folgendem Reaktionsschema:



Nach dem "Pichler"-Mechanismus erfolgt der Kettenstart durch Bildung eines aldehydischen Oberflächenkomplexes, der durch Hydrierung und Wasserabspaltung über einen Methylenkomplex zu einer am Übergangsmetall gebundenen Methylgruppe weiterreagiert,

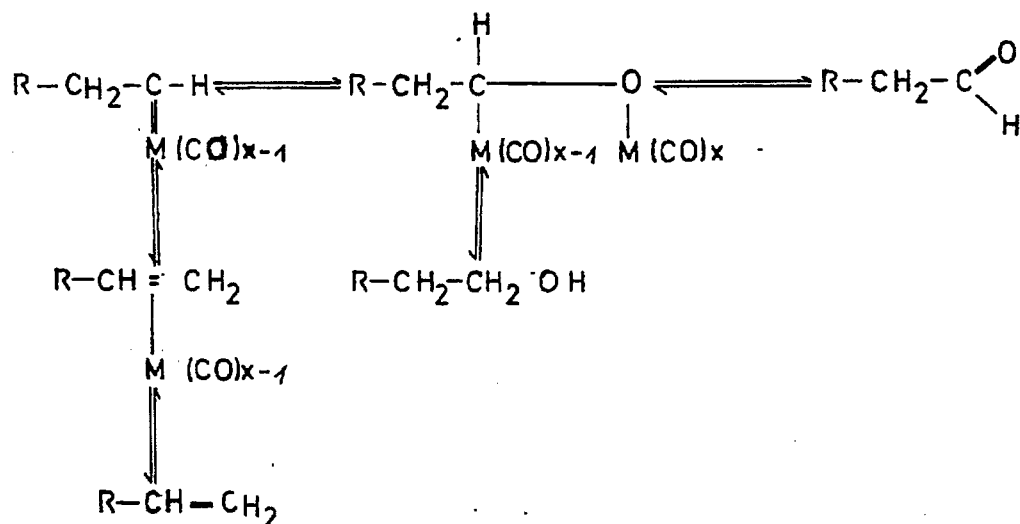


aus der wiederum entweder durch Hydrierung Methan oder unter Einschlebung eines carbonylartig gebundenen Kohlenoxid-Liganden in die Metall-Kohlenstoffbindung ein neuer aldehydischer Komplex entsteht



dessen Kohlenstoffkette durch den ständigen Wechsel von Hydrierungs-, Dehydratisierungs- und Kohlenmonoxid-Insertionsschritten verlängert werden kann.

Die Bildung der Endprodukte läßt sich wie folgt darstellen:



Von den beiden Mechanismen hält das Anderson-Emmett-Reaktionsschema der experimentellen Prüfung eher stand, ohne daß jedoch das Reaktionsschema nach Pichler - in Anlehnung an bekannte Reaktionsprinzipien der Übergangsmetallchemie und ausgehend von den die Reaktion auslösenden Metallhydrid-Spezies - im Widers

spruch zu den experimentellen Befunden steht. So ließ sich der Primärkomplex  $M = C \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ , dessen Bildung nach quantenmechanischen Berechnungen energetisch begünstigt sein sollte, inzwischen synthetisieren und charakterisieren. Dies gelang sowohl durch Infrarot-Analyse als auch durch die Desorption von Synthesegasgemischen, die an Eisen-Fällungskatalysatoren adsorbiert waren. Unabhängig von der angebotenen Synthesegaszusammensetzung desorbierten CO und H<sub>2</sub> stets im stöchiometrischen Verhältnis des Primärkomplexes, nämlich 1 : 1. Ein weiterer Nachweis erfolgte durch Sorptionskalometrie von CO:H<sub>2</sub>-Gemischen an Eisenkatalysatoren. Dabei entspricht die für die Bildung des Primärkomplexes berechnete Bildungsenthalpie exakt der experimentell gefundenen, die Summe der Einzelgases übersteigenden Sorptionswärme. Schließlich ließ sich durch Massenspektroskopie Formaldehyd als Primärprodukt des Komplexes nachweisen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß das unter Annahme dieses Mechanismus vorausberechnete Produktspektrum sehr gut mit der im Experiment an Eisenkatalysatoren gefundenen Produktverteilung, einschließlich der Isomerenverteilung, übereinstimmt.

### 1.2.3 Möglichkeiten der Reaktionslenkung

Zur Lösung des Hauptproblems der modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese, der Steigerung der Selektivität in Richtung auf die bevorzugte Erzeugung kurzkettiger Olefine, müssen in erster Linie neuartige, selektiv wirkende Katalysatoren entwickelt werden, deren Synthesewirksamkeit durch die richtige Wahl der Betriebsvariablen Temperatur, Druck, Synthesegaszusammensetzung und Verweilzeit am Katalysator optimiert werden muß.

Wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht, begünstigen hohe Temperaturen (ca. 300 °C) nicht nur die Geschwindigkeit

aller Haupt- und Nebenreaktionen, sondern auch die bevorzugte Bildung kurzkettiger Olefine. Die nutzbare Temperatur wird begrenzt durch die Bildung von Methan als weniger wertvollen Kohlenwasserstoff von Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion sowie von Kohlendioxid, das auch über die Einstellung des Wassergleichgewichtes (Konvertierung) anfällt.

Mit zunehmendem Druck nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Raum-Zeit-Ausbeute etwa linear zu. Wegen der Erhöhung der mittleren Molekülmasse der entstehenden Reaktionsprodukte und der Bildung von Carbonylen kann der Druck nicht beliebig erhöht werden.

Von entscheidender Bedeutung ist die richtige Einstellung des Partialdruckverhältnisses von CO und H<sub>2</sub>. Zur bevorzugten Bildung von Olefinen müssen CO-reiche Gase eingesetzt werden, was jedoch die Gefahr der Abscheidung von elementarem Kohlenstoff (Boudouard) und des Entstehens von Kohlendioxid (Boudouard, Konvertierung) zur Folge hat. Zur Begrenzung der Nebenreaktionen bei zugleich hoher Ausbeute an kurzkettigen Olefinen muß daher das CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis für unterschiedliche Katalysatoren und Temperaturen jeweils exakt eingestellt werden.

Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (Volumen Gas pro Volumen Katalysator und pro Zeiteinheit) bzw. eine Verkürzung der Verweilzeit des Synthesegases am Katalysator vermindert das Ausmaß der mit geringer Geschwindigkeit ablaufenden Reaktionen an der Katalysatoroberfläche, wie z. B. die Hydrierung von Olefinen und das Kettenwachstum. Daher bewirkt diese Maßnahme eine Steigerung des Anteils an Olefinen und kurzkettigen Verbindungen. Als technische Möglichkeit zur Erhöhung der Raumgeschwindigkeit dient die Kreislaufführung des Synthesegases und/oder die Unterteilung der Reaktoren in mehrere Stufen, wobei das Reaktionswasser aus der Synthese durch Kondensation ausgeschieden



wird. Durch die mehrmalige schnelle Führung der Reaktanden über den Katalysator läßt sich nicht nur die sekundäre Kohlenmonoxid-Konvertierung unterdrücken, sondern neben einer gleichmäßigen Wärmeabfuhr und damit besserer Ausnutzung des Katalysators die auf das Frischgas bezogene Ausbeute an verwertbaren Kohlenwasserstoffen verbessern. Die Höhe der Raumgeschwindigkeit wird dadurch begrenzt, daß der Umsatz mit ihrer Zunahme abfällt.

Mit Hilfe der Maßnahmen zur optimalen Reaktionsführung wird es wohl möglich sein, das Produktspektrum so zu verschieben, daß der überwiegende Teil der Produkte in den kurzkettigen C-Zahl-Bereich fällt. Äthylen und Propylen als Hauptprodukte der Synthese zu erzeugen, wie es heute dem Bedarf der petrochemischen Industrie entspricht, dürfte jedoch mit Mitteln der technischen Reaktionsführung allein nicht zu erreichen sein. So weisen die Produktverteilungsspektren aller technischen Varianten der FT-Synthese bei den C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Minimum auf. Das Zentralproblem und damit der Schwerpunkt der zukünftigen Entwicklungsarbeiten wird darin bestehen, einen neuartigen, für die Bildung niedermolekularer Olefine selektiv wirkender Katalysator zu entwickeln. Dabei kann man sich zwar die Erfahrungen hinsichtlich der Selektivität für die Bildung flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe zunutze machen, doch muß die Suche im Sinne der neuen Zielsetzung in eine andere Richtung gelenkt werden. Syntheseaktive Metallphasen, die die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe begünstigen, müssen durch solche ersetzt werden, die Kettenwachstumsschritte unterdrücken und die Desorption kurzkettiger Fragmente ermöglichen. Der Stand der Technik und des Wissens der in der Praxis verwendeten Katalysatoren wird in den Abhandlungen der einzelnen Verfahrenswesen der FT-Synthese vermittelt, so daß hier nur grundlegende

Überlegungen, in die die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Erzeugung gasförmiger Olefine einfließen, angestellt werden sollen.

Als aktive Metalle in Katalysatoren für die FT-Synthese haben sich bisher Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium - Metalle der 8. Gruppe des Periodensystems der Elemente - bewährt. Sie verfügen über nur teilweise gefüllte d-Orbitale und lassen sich unter Synthesebedingungen mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid in eine niedere, meist metallische oder carbidische Oxidationsstufe überführen. In diesem elektronischen Zustand sind die katalytisch aktiven Metallphasen in der Lage, mit dem Synthesegas in Wechselwirkung zu treten und die Komponenten des Synthesegases zu adsorbieren bzw. zu chemisorbieren.

Wie Untersuchungen an Kobalt- und Eisenkatalysatoren zeigen, adsorbieren die Katalysatoren Kohlenmonoxid und Wasserstoff etwa im Volumen-Verhältnis 3 : 1. Darauf beruht in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (6) die umgekehrte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem CO-Partialdruck.

$$-\frac{d(\text{CO})}{dt} = K \cdot \frac{P^{\text{H}_2}}{P^{\text{CO}}} \quad (6)$$

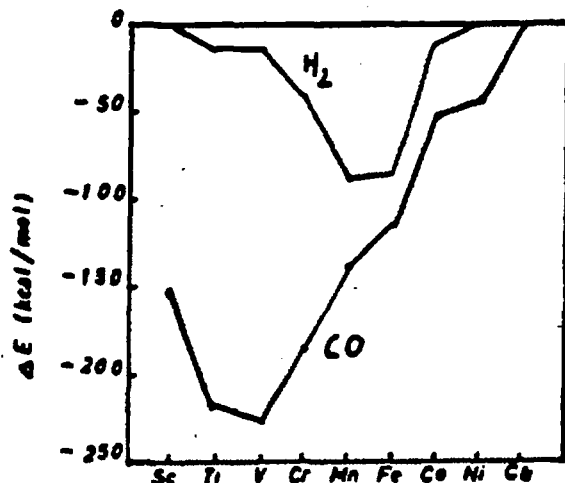
Der für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmende Schritt - Stofftransportvorgänge beeinflussen aufgrund der mit ca. 20 bis 25 kcal hohen Aktivierungsenergie der Synthese wahrscheinlich nicht die Makrokinetik - beruht offenbar darauf, daß der schlechter adsorbierte Wasserstoff mit dem an der Oberfläche haftenden Kohlenmonoxid reagieren muß.

Es ist deshalb von besonderem Interesse herauszufinden, welche Metalle eine starke, durch die Sorptionseigenschaften gekenn-

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

zeichnete Affinität zu den Komponenten des Synthesegases zeigen und damit als katalytische Grundmetalle prädestiniert erscheinen. Wie aus quantenmechanischen Rechnungen (Ansätze der Extended-Hückel-Theorie, vereinfachende Annahme von Oberflächenatomen) - die durch Sorptionsmessungen bestätigt wurden - hervorgeht, ändert sich die maximale Bindungsenergie von CO und H<sub>2</sub> an den Übergangsmetallen der ersten Reihe des Periodensystems wie in Abb. 5 dargestellt.

Abb. 5: Maximale Bindungsenergien von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an den Übergangsmetallen der ersten Reihe



Man erkennt, daß bei den für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Elementen Nickel, Kobalt und Eisen in dieser Reihenfolge sowohl die Bindungsenergie zum H<sub>2</sub> als auch zum CO zunimmt. Es ist bekannt, daß der Olefingehalt der an diesen Katalysatoren bei der Synthese gebildeten Kohlenwasserstoffe in gleicher Reihenfolge ansteigt.

Wird eine maximale Bindungsenergie von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an den katalytisch aktiven Übergangsmetallen zum Kriterium für die Effektivität des Katalysators im Sinne der

Zielsetzung erhoben, so sollte das Mangan dem Eisen in seiner Aktivität noch überlegen sein.

Die Sonderstellung des Titans und des Vanadins in bezug auf die extrem starke Chemisorption des CO (Gefahr der Blockierung der Katalysatoroberfläche) wird durch eine nur geringfügige Aktivierung des molekularen Wasserstoffs an diesen Metallen teilweise wieder kompensiert. Vanadin und Titan erscheinen eher in Kombination mit Elementen wie Eisen oder Mangan, die den Wasserstoff aktivieren, als Promotoren geeignet.

Eine Möglichkeit, das Produktspektrum in die gewünschte Richtung zu verschieben, besteht darin, durch Zusatz energetisch wirkender Promotoren das Grundmetall elektronisch so zu verändern, daß seine Selektivität weiter verbessert wird. In diesem Sinne werden Alkalisalse seit Jahrzehnten mit Erfolg bei verschiedenen Synthesen eingesetzt. Gehalte von 0,2 bis 1 %  $K_2CO_3$ , bezogen auf Eisen, bewirken eine Vergrößerung der CO-Chemisorptionswärme um 100 % und zugleich eine Erhöhung der chemisorbierten CO-Menge. Gleichzeitig gehen das chemisorbierte Volumen und die Sorptionswärme des Wasserstoffs zurück. Die sich daraus ergebenden Wirkungen werden kurz zusammengefaßt:

- a) die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-verbrauchenden Reaktionen wie Synthese, Konvertierung und Boudouard-Reaktion, steigt,
- b) Kettenstart und Kettenwachstum werden beschleunigt,
- c) die Methanbildung wird zurückgedrängt,
- d) der Olefingehalt der Reaktionsprodukte wird erhöht.

Die aus Punkt b) resultierende Folgerung einer sich in Richtung auf höhermolekulare Verbindungen verschiebenden Produktverteilung sollte sich durch bestimmte, strukturell wirksame Promotoren, die die gebildeten langkettigen Kohlenwasserstoffe spalten, wieder aufheben und im Sinne der Zielsetzung positiv beeinflussen lassen. Durch Zusatz von Kieselgur zu Eisenkatalysatoren kann beispielsweise das Produktspektrum in Richtung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe verschoben werden. Besonders vorteilhaft sollten sich spaltaktive Trägermaterialien - Aluminiumoxide, Alumosilikate oder Molekularsiebe - auf die Produktzusammensetzung auswirken, zumal solche Träger zusätzlich noch die Ausbildung von Gitterstörungen begünstigen, das katalytisch aktive Metall auf eine große Oberfläche verteilen und an der Rekristallisation hindern.

Neben der Katalysator-Grundzusammensetzung der im allgemeinen in oxidischer Form vorliegenden Metalle und neben dem Einfluß energetisch und strukturell wirkender Promotoren ist die Schaffung syntheseaktiver Phasen des Übergangsmetalls von ausschlaggebender Bedeutung für die Nutzung der Selektivität und für die Lebensdauer des Katalysators. Für jedes Katalysatorsystem müssen die optimalen Reduktions- und Induktions- bzw. Formierungsbedingungen ermittelt werden. Je nach Herstellungsart und Zusammensetzung des Katalysators sind die Systeme wahlweise mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Synthesegas oder auch mit Ammoniak (Nitridierung) zu aktivieren. Im Zuge der Formierungsphase kommt es, zum Beispiel beim Eisen, zur Ausbildung der aktiven Phase in Form von Magnetit, metallischem Eisen, Carbiden, Nitriden und ggf. Carbo-Nitriden. In diesem Zusammenhang erscheint es aussichtsreich, andere Metalle in die Untersuchungen mit einzubeziehen und auf aktive Einlagerungsstrukturen auch mit Metalloiden (Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut) zu überprüfen.

Von entscheidendem Einfluß auf die Selektivität sollte mit Sicherheit neben der chemischen Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche auch deren Größe und Beschaffenheit sein. Durch Variation der Konzentration der aktiven Zentren auf der Oberfläche sowie der Porenstruktur (Porengröße und Porenradienverteilung) bieten sich Möglichkeiten zur Steuerung der Selektivität, deren systematische Ausprüfung im Hinblick auf das gesteckte Projektziel der bevorzugten Erzeugung kurz-kettiger Olefine notwendig erscheint.

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

## 2. Bekannte Verfahren und Katalysatoren

### 2.1 Entwicklung der Verfahren

Bei der Entwicklung der FT-Synthese vom Labormaßstab bis zur großtechnischen Reife waren die Beherrschung der Reaktionswärme und, damit in engem Zusammenhang stehend, die Unterdrückung von Nebenreaktionen die vorherrschenden Gesichtspunkte für die Verfahrensauswahl. Neben den allgemeinen, die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens bestimmenden Kriterien wurden daher die Betriebssicherheit und der störungsfreie Ablauf für das jeweils betrachtete FT-Syntheseverfahren mehr als für andere chemisch-technische Prozesse zum entscheidenden Faktor einer Bewertung.

Die Mehrzahl der von der chemischen Verfahrenstechnik angebotenen Durchführungsformen für die exotherme Umsetzung gasförmiger Reaktanden an einem festen Katalysator dürfte im Verlauf der nahezu 50jährigen Entwicklungsgeschichte der FT-Synthese auf ihre Eignung untersucht worden sein, wobei nur in wenigen Fällen das halbtechnische Versuchsstadium überhaupt erreicht worden ist. Lediglich zwei Verfahren sind im großtechnischen Betrieb bisher ohne Einschränkung erfolgreich gewesen: das Gasphase-Verfahren mit fest angeordnetem Katalysator und das Flugstaub-Verfahren mit von Reaktionsgas umgewälztem, staubförmigen Katalysator. Die Synthese in flüssiger Phase, bei der eine Katalysatorsuspension von Synthesegas durchströmt wird, hat ihre großtechnische Bewährung noch nicht erreicht, jedoch kann aufgrund der umfassenden Untersuchungen und der Versuchsergebnisse bis zum halbtechnischen Betrieb unterstellt werden, daß eine Einbeziehung des Flüssigphase-Verfahrens in den Vergleich von Gasphase- und Flugstaubverfahren sinnvoll und zulässig ist. Bei der ausführlichen Beschreibung der drei genannten Verfahren wurde ein Anzahl reaktions- oder verfahrenstechnischer Varianten, deren Entwicklung aus unterschiedlichen Gründen nicht erfolgreich verlaufen ist, mit erfaßt.

Über den gesamten Verlauf der Entwicklung der technischen FT-Synthese und besonders vor und während des Krieges war das Gasphaseverfahren in der einen oder der anderen Modifikation Gegenstand von Versuchen oder des technischen Betriebs, und es war aufgrund der dabei gesammelten Erfahrungen zumindest bis zum Ende der fünfziger Jahre wohl das am breitesten untersuchte Verfahrensprinzip. Bei der etwa gleichzeitigen Inbetriebnahme des Gasphase- und des Flugstaubverfahrens in Südafrika wurde dieser Vorzug besonders augenfällig, denn erst nach mehrjährigen fortlaufenden Verbesserungen, die von intensiven Forschungsarbeiten begleitet waren, erreichte das Flugstaubverfahren eine vergleichbar hohe Betriebssicherheit wie das Gasphaseverfahren.

Der Vergleich der genannten drei Verfahren auf der Basis des jeweils neuesten Entwicklungsstandes schließt eine Anzahl von Modifikationen ein, die nach der seinerzeit vorgegebenen Aufgabenstellung nicht relevant waren, da sowohl während des Krieges als auch bei allen danach bearbeiteten Projekten die Erzeugung von kurzkettigen Alkenen oder Alkanen nicht der Zielsetzung entsprach. Die nach dem einen oder anderen Verfahren bereits früher im Sinne der heutigen Aufgabe erreichten interessanten Ergebnisse sind daher nicht ohne Einschränkung als verfahrensbezogene Vorteile zu werten, sondern sie bedürfen der Bestätigung und der Erweiterung durch vergleichende Versuche unter Berücksichtigung der heute als optimal anzusehenden Bedingungen. Die vorliegenden detaillierten Beschreibungen der Verfahren und die zum Teil bereits skizzierten Möglichkeiten bieten eine breite Basis für die wiederaufgenommenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.



## 2.2 Verfahrenschema und Arbeitsweise

### 2.2.1 Gasphaseverfahren

Mit der Inbetriebnahme der Gasphase-Festbett-Syntheseanlage in Sasolburg im Jahre 1955 wurde die vorerst letzte Stufe der technischen Anwendung dieses Synthesepinzips erreicht (s. Abb. 6). In diesem von der ARbeitsGEmeinschaft Ruhrchemie-Lurgi entwickelten ARGE-Verfahren waren die Erfahrungen aus einer Anzahl von unterschiedlich ausgelegten und betriebenen Verfahren zusammengefaßt worden, von denen die wichtigsten mit einigen zugehörigen technischen Daten in Tab. 5 aufgeführt sind.

In fünf Reaktoren mit je  $40 \text{ m}^3$  Eisen-Fällungskatalysator werden bei 25 bar und 220 bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  je Stunde ca.  $140\,000 \text{ Nm}^3$  Synthesegas zu etwa  $80\,000$  tato Primärprodukten umgesetzt, die als Chemiegrundstoffe oder als Treibstoffkomponenten verwendet werden. Dem zugeführten Frischgas ( $\text{H}_2$  : CO ca. 1,7; V/Vh ca. 700) ist das 2,5fache Volumen an Kreislaufgas überlagert, wodurch Turbulenz des reagierenden Gasgemisches zur Gewährleistung einer guten Wärmeabführung aus dem Katalysatorbett (Einzelrohre mit 45 mm l. W.) an den Druckwassermantel des Reaktors erzielt wird. Bei einstufiger Fahrweise, die bei Sasol aus dem Verbund mit der Flugstaubsynthese resultiert, wird ein  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz um 70 % eingestellt, wobei das Restgas über eine  $\text{CH}_4$ -Spaltung dem Einsatzgas für die Flugstaubsynthese zugemischt wird. Die mit einer Katalysatorfüllung erreichte Betriebszeit beträgt 9 bis 12 Monate.

Auslegung und Betriebsbedingungen der Gasphasesynthese bei Sasol waren und sind auf die Erzeugung von Dieselkraftstoff-Komponenten und von hochschmelzenden Paraffinen ausgerichtet, für die ein der Kapazität entsprechender Bedarf stets vorhanden war.

**Tabelle 5: Betriebsbedingungen einiger technischer FT-Syntheseanlagen nach dem Gasphase-Festbettverfahren**

Verfahrenskennzeichnung	Kobalt-Normaldruck-Synthese	Kobalt-Mitteldruck-Synthese	Eisen-Mitteldruck-Synthese	ARGE-Hochlast-Synthese
<b>Betriebsbedingungen</b>				
Druck (bar)	0,3	7 - 12	11	23 - 25
Temperatur (°C)	180 - 200	180 - 210	200 - 220	220 - 250
Frischgaszusammensetzung H <sub>2</sub> : CO	2	2	1,25	1,3 - 2
Kreislauf-Frischgas-Verhältnisse	kein Kreislauf	im allgemeinen kein Kreislauf	2	2,5
Stufenzahl	2	2	2	1 - 2
Frischgasbelastung (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> · h)	70 - 100	100 - 110	100 - 110	500 - 700
Art der Wärmeabführung	wassergekühlte Lamellen	wassergekühltes Doppelrohr	wassergekühltes Doppelrohr	wassergekühlte Rohre
<b>Katalysator</b>				
Zusammensetzung (Gew.-Teile)	100 Co, 8 MgO, 5 ThO <sub>2</sub> , 200 Kieselgur	100 Co, 8 MgO, 5 ThO <sub>2</sub> , 200 Kieselgur	100 Fe, 5 Cu, 5 K <sub>2</sub> O, 25 SiO <sub>2</sub>	100 Fe, 5 Cu, 5 K <sub>2</sub> O, 25 SiO <sub>2</sub>
Betriebszeit (Monate)	4 - 6	6 - 7	8 - 9	9 - 12
<b>Reaktor</b>				
Katalysatormenge (m <sup>3</sup> )	10	10	10	40
Zahl der Rohre	1)	2044	2044	2052
Rohrabmessungen H (mm) x D (mm)	-	4450 x 10 <sup>2</sup> )	4450 x 10 <sup>2</sup> )	12000 x 46
Katalysatormenge pro Rohr (l)	-	4,9	4,9	20
Produktionskapazität pro Reaktor (tato C <sub>2+</sub> )	1,9	2,5	2,5	50 - 70

1) Reaktorabmessungen B 1500 mm x H 2500 mm x L 5000 mm

2) Innenrohr 21 x 24 mm; Außenrohr 44 x 48 mm

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Die das Gasphasenverfahren durch Variation der Reaktionsparameter auch bei Verwendung des Standard-Katalysators auszeichnende Flexibilität ist daher nie in Anspruch genommen worden. Die Anlage arbeitet von Anbeginn störungsfrei und hat keine technischen Probleme aufgeworfen.

#### 4.2.2 Flugstaubverfahren

Das ursprünglich von der M. W. Kellogg Co. entwickelte und lizenzierte Flugstaubverfahren (heute Synthol-Verfahren genannt, Schema s. Abb. 6) weist Ähnlichkeit mit dem ebenfalls in den USA entwickelten Wirbelbett (Hydrocol-) Verfahren auf. Während letzteres in USA in einer großtechnischen Demonstrationsanlage (Nominalkapazität 360 000 t/a) aus technischen und wirtschaftlichen Gründen 1957 wieder aufgegeben wurde, konnte das Flugstaubverfahren in Sasolburg nach allerdings mehrjährigen Schwierigkeiten und größeren Änderungen erfolgreich betrieben werden.

Die Sasol-Anlage war für eine Kapazität von 180 000 t Produkten ausgelegt worden, die ursprünglich in nur zwei Reaktoren erreicht werden sollte. Die erwähnten Schwierigkeiten machten einen dritten Reaktor erforderlich. Im Jahresdurchschnitt sind 2,2 Reaktoren in Betrieb, jede Betriebsperiode beträgt etwa 5-6 Wochen. Anstelle der zunächst vorgesehenen kontinuierlichen Ergänzung der deaktivierten oder ausgetragenen Katalysatoranteile wird jeweils mit einer frischen Katalysatorfüllung begonnen und bis zum Ende der Betriebsperiode werden die Verluste (ca. 1,4 % pro Tag) nur teilweise durch aus dem Produktstrom abgeschiedenen Katalysator ergänzt.

Der Synthesebetrieb bei 22 bar und bis zu 350 °C Reaktionstemperatur erfordert ein wasserstoffreiches Synthesegas ( $H_2$  : CO ca. 6 : 1) zur Unterdrückung von Spalt- und Zersetzungsreaktionen. Das Synthesegas setzt sich aus mehreren Teilströmen zusammen: dem in einer Lurgi-Druckvergasung erzeugten Gas wird das Restgas des Festbettverfahrens und ein Teil des Kreislauf-

gases der Flugstaubsynthese zugemischt und durch eine Methan-Reformierungsstufe das benötigte hohe  $H_2$  : CO-Verhältnis eingestellt. In jedem Flugstaubreaktor von etwa 30 m Höhe und 2 m Innendurchmesser befinden sich 130 bis 140 t Eisenkatalysator im Umlauf, die von  $300\ 000\ m^3/h$  Gas (Frischgas : Kreislaufgas wie 1 : 2) umgewälzt werden. Pro  $m^3$  Synthesegas (bei 22 bar um  $300\ ^\circ C$ ) entspricht dies einer Beladung mit 190 kg Katalysator. In den Reaktionsraum sind zwei Kühlsysteme mit Ölumlauflauf eingebaut, wodurch die Reaktionstemperatur auf  $350\ ^\circ C$  begrenzt wird. Katalysator und gasförmige Syntheseprodukte werden nach Durchlaufen des Reaktionsraumes über Abscheider und Zyklone getrennt, und der Katalysator wird in den Kreislauf zurückgeführt. Um Ablagerungen im Reaktor zu vermeiden und eine einwandfreie Rückführung des Katalysators zu gewährleisten, dürfen keine hochsiedenden, unter Reaktionsbedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die die Fließfähigkeit des staubförmigen Katalysators beeinträchtigen. Dieser Forderung wird vor allem durch Reaktionstemperatur und Synthesegaszusammensetzung Rechnung getragen, wobei der hohe Wasserstoffanteil zusätzlich die Katalysator-Lebensdauer erhöht. Nach 80 %igem ( $CO + H_2$ )-Umsatz und Produktabscheidung erhält man ein methan- und wasserstoffreiches Restgas, das teilweise durch Tieftemperaturzerlegung zur Wasserstoffgewinnung für die  $NH_3$ -Synthese aufgearbeitet wird.

### 2.2.3 Flüssigphaseverfahren

Bei der FT-Synthese nach dem Flüssigphaseverfahren wird eine stationäre Suspension von feinverteiltem Katalysator in einer syntheses geeigneten Flüssigkeit von Synthesegas durchströmt, wobei die Reaktionswärme durch in die Suspension eintauchende Siederohre eines Druckwassersystems abgeführt wird (s. Abb. 6). Die Entwicklung des Verfahrens begann 1938 und wurde mit Unterbrechung bis 1953 - bis zu einer halbtechnischen Demonstrationsanlage der Firma Rheinpreußen / Koppers - fortgeführt. Wegen der ungünstiger werdenden wirtschaftlichen Voraussetzungen kam es seinerzeit nicht zum Bau der Produktionsanlage.

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Die Demonstrationsanlage wurde bevorzugt mit kohlenoxidreichem Synthesegas (z. B. Wassergas oder auch Koksogas) mit einem  $H_2$  : CO-Verhältnis von z. B. 0,7 : 1 betrieben. Einerseits waren solche Gase preisgünstig verfügbar, andererseits führten sie zu Reaktionsprodukten mit hohen Alken-Anteilen, was aus verschiedenen Gründen erwünscht war. Das Synthesegas wurde unter einem Druck von 12 bar in den  $10\text{ m}^3$  Suspension enthaltenden Reaktor über eine Gasverteilung am Reaktorboden eingespeist ( $2\,700\text{ Nm}^3/\text{h}$ ; Effektivgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen  $9,5\text{ cm/s}$ ) und reagierte an dem in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch suspendierten Eisenkatalysator. Die Reaktionswärme wurde im Druckwasser enthaltenden Kühlrohrregister unter Dampfgewinnung abgeführt. Die Eigenschaften der durchströmten Suspension und die gute Wärmeabführung gewährleisteten einen sehr niedrigen Temperaturgradienten von  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  über den gesamten Reaktor, was einer isothermen Betriebsweise sehr nahe kommt. Das den Reaktor verlassende Endgas wurde durch fraktionierte Kühlung von den gebildeten Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge und Siedelage und vom Wasser befreit. Bei der Betriebsweise zur Erzeugung vorwiegend langkettiger Kohlenwasserstoffe wurde ein Teilstrom der Suspension kontinuierlich abgezogen, vom Katalysator, der zurückgeführt wurde, befreit und der Weiterverarbeitung zugeführt. Bei einer Betriebsweise zur Erzeugung vorwiegend kurzkettiger Kohlenwasserstoffe mußte die dabei ausgetragene Suspensionsflüssigkeit entsprechend ergänzt werden.

Die hohe Dispersität des festen Katalysators, der nach Formierung und Reduktion eine Teilchengröße von 1 bis  $2\ \mu$  aufwies, gestattete Konzentrationen bis zu etwa  $100\text{ kg Fe pro m}^3$  Suspension und eine Synthesegasbelastung von 7 bis  $9\text{ m}^3/\text{kg Fe} \cdot \text{h}$  bei 90 %  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz, was einer Ausbeute von 31 bis  $39\text{ kg Produkte } C_{3+}$  pro  $\text{m}^3$  Reaktionsraum und Stunde entsprach. In der Demonstrationsanlage wurde eine Katalysatorleistung von  $400\text{ kg Kohlenwasserstoffen } C_{3+}$  pro kg Fe erzielt (siehe Tab. 5).

Die Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe war außer von den Katalysatoreigenschaften von der Reaktionstemperatur (etwa 240 bis 280 °C) abhängig und nahm mit steigender Temperatur ab. Von der Synthesegasversorgung her war der Druck auf 12 bis 15 bar limitiert. Für eine Erhöhung des Betriebsdruckes auf die für das Gasphase- oder Flugstaubverfahren üblichen Werte von 22 bar oder höher sowie für eine Vergrößerung des Reaktors auf eine Kapazität von 20 000 jato an Primärprodukten liegen Schätzungen vor. Als maximale Leistung werden etwa 1 550 jato Produkte pro m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen angesehen.

**Tabelle 6:** Betriebsdaten und Ergebnisse der Flüssigphase-Synthese bei einstufigem Betrieb mit einmaligem Gasdurchgang an gefälltem Eisenkatalysator

a) Demonstrationsanlage - b) halbtechnische Anlage

	a	b
Wirksamer Reaktionsraum (Volumen Suspension einschl. dispergiertem Gas) (l)	10 000	6
Katalysator (kg Fe)	880	0,4
Synthesegas-Druck (atm)	12	11
Synthesegas (Vol.-Verh. CO : H <sub>2</sub> )	1,5	1,5
Synthesegas-Menge (Nm <sup>3</sup> /h)	2 700	1,3
Lineare Gasgeschwindigkeit des komprimierten Gases bei Betriebstemperatur, bez. auf den freien Reaktorquerschnitt (cm/s)	9,5	3,5
Angewandtes CO+H <sub>2</sub> insgesamt (Nm <sup>3</sup> /h)	2 300	1,1
pro m <sup>3</sup> Reaktionsraum (Nm <sup>3</sup> /h)	230	183
pro kg Fe (Nm <sup>3</sup> /h)	2,6	2,45
Mittlere Synthesetemperatur °C	268	266
CO-Umsatz %	91	90
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz %	89	88
Syntheseprodukte, bez. auf eingesetztes CO+H <sub>2</sub>		
Kohlenwasserstoffe C <sub>1+</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	178	176
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	12	11
C <sub>3+</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	166	165
O-haltige Produkte im Synthesewasser (g/Nm <sup>3</sup> )	3	2
Raum-Zeit-Ausbeute an Produkten C <sub>3+</sub> , incl. O-Produkten in 24 h (kg/m <sup>3</sup> Reakt.-Raum)	930	740

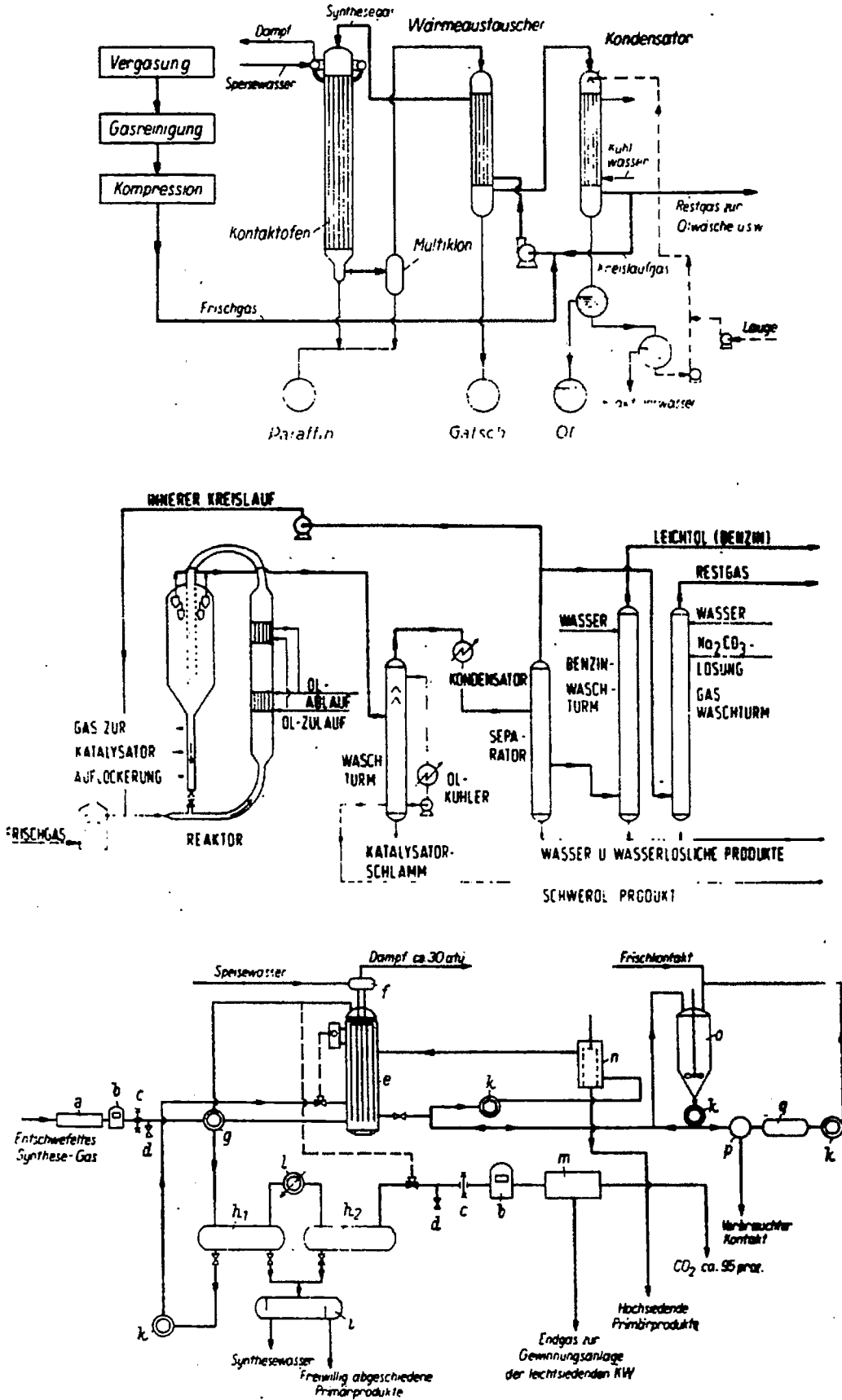


Abb. 6: Verfahrensschemata der Gasphase-, Flugstaub- und Flüssigphasesynthese (von oben nach unten)



## 2.3 Produktpalette und Flexibilität

### 2.3.1 Gasphaseverfahren

Für das Gasphase-Festbettverfahren ist in allen Stadien der Entwicklung die erwünschte Produktzusammensetzung weitgehend vorgegeben gewesen. Dies betraf sowohl die Betriebsweisen an Kobalt- oder später Eisenkatalysatoren während des Krieges als auch die Sasol-Anlage, die die nach dem Flugstaubverfahren weniger gut oder gar nicht herstellbaren Dieselöl- oder Paraffinkohlenwasserstoffe erzeugen sollte. Während der vorwiegend auf verfahrenstechnische Verbesserungen abzielenden Entwicklungsarbeiten wurde daher nicht der insgesamt verfügbare Spielraum, sondern meist nur der jeweils betrachtete Teilaspekt abgegrenzt. Mit dem Abschluß des Sasol-Projektes wurden die Forschungsarbeiten in Deutschland praktisch eingestellt und beispielsweise die mit neuen (Sinter-) Katalysatoren erreichbaren Verbesserungen nur grundsätzlich angedeutet. In Südafrika wurden Forschungsarbeiten am Gasphaseverfahren nur in begrenztem Umfang durchgeführt, da für die ersten Jahre die Probleme der zunächst nicht einwandfrei arbeitenden Flugstaubanlage vorrangig waren.

Bei nur geringer Variation der Reaktionsbedingungen wird die Zusammensetzung der Primärprodukte vor allem durch die Katalysatoreigenschaften bestimmt. Bei der Hochlast-Synthese an Eisenfällungskatalysator unter Bedingungen, wie sie bei Sasol üblich sind, wird ein relativ breit gestaffeltes Produktspektrum an Kohlenwasserstoffen erhalten (s. Tab. 7, Spalte A). Eine solche Zusammensetzung ist typisch für den mit Cu, K<sub>2</sub>O und SiO<sub>2</sub> aktivierten Standardkatalysator. An einem durch Sinterung eines Oxidgemisches (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, ZnO, K<sub>2</sub>O) hergestellten Katalysator werden dagegen unter annähernd gleichen Reaktionsbedingungen wesentlich niedrigere Anteile an hochmolekularen Paraffinen gebildet, der Schwerpunkt des Produktspektrums verlagert sich in den Benzinbereich und der Olefingehalt steigt (s. Tab. 7, Spalte B).

Eine weitere Verschiebung zugunsten kurzkettiger Produkte wird durch Änderungen in der Zusammensetzung und in der Vorbehandlung des Katalysators und durch Anwendung eines kohlenoxidreichen Synthesegases ( $H_2 : CO = 0,7 : 1$ ) erreicht: etwa 70 % der an einem Katalysator mit verringerten Zusätzen an  $K_2O$  und an  $SiO_2$  gebildeten Kohlenwasserstoffe fallen in den Bereich bis  $C_{10}$  und enthalten 70 bis 80 % Olefine (s. Tab. 7, Spalte C).

Den Einfluß unterschiedlicher  $K_2O$  und  $SiO_2$ -Zusätze zum Eisen-Standardkatalysator auf die Ausbeuten an langkettigen Paraffinen verdeutlicht Tab. 8, während in Tab. 9 die Abhängigkeit der Ausbeute an Methan und an langkettigen Paraffinen von wechselnden  $SiO_2$ -Gehalten bei konstantem  $K_2O$ -Gehalt des Katalysators wiedergegeben ist. Die erwähnten und weitere Ergebnisse wurden jeweils in Versuchen mit mehrmonatiger Katalysator-Betriebszeit unter Bedingungen erhalten, die denen der technische Hochlast-Synthese weitgehend entsprachen. Die nach neueren Kenntnissen über die Kinetik und die Thermodynamik der FT-Reaktion für eine Begrenzung des Produktspektrums auf kurzkettige Verbindungen günstigen Bedingungen (s. Pkt. 1.2.3) sind dabei kaum berücksichtigt worden, so daß die Flexibilität des Gasphase-Festbettverfahrens mit Sicherheit noch nicht im vollen Umfang ermittelt worden ist. Die Oxyd-Synthese zur Erzeugung vorwiegend Sauerstoff enthaltender Verbindungen (ca. 80 % Alkohole im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen) und die Isosynthese zur Erzeugung verzweigter Kohlenwasserstoffe mit hohen Anteilen an Olefinen als Varianten des Gasphase-Festbettverfahrens deuten einige der Möglichkeiten an.

**Tabelle 7: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte  
der Eisen-Hochlastsynthese  
(Durchschnittszahlen aus einem  
6monatigen Dauerbetrieb)<sup>1)</sup>**

	A		B		C	
	(Gew.-%) Olefin- geh. (%)		(Gew.-%) Olefin- geh. (%)		(Gew.-%) Olefin- geh. (%)	
C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>	10,6	ca. 50	23,0	68-70	23,0	80
C <sub>5</sub> /C <sub>10</sub>	25,6	62	35,3	72	47,8	72
180 - 290 °C	17,0	55	12,2	55	15,0	50
290 - 320 °C	4,5		2,9		3,1	
320 - 460 °C	18,7		10,1		5,6	
460 °C	19,1		6,0		1,9	
wasserlösliche Alkohole C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	4,5		10,5		3,6	
	100,0		100,0		100,0	

1) Einzelheiten über die Versuchsdurchführung und die  
Katalysatoren s. Studie Band II, Teil II: Gasphasensynthese,  
S. 97 f.

Tabelle 8: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Gehalt des Katalysators an  $K_2O$  und  $SiO_2$  <sup>1)</sup>

$K_2O/100 Fe$	$SiO_2/100 Fe$	innere Oberfl. d. red. Kat. in $m^2/g Fe$	Ausbeute an KW $>320^\circ C$ siedend - bez. auf $C_{2+}$
0,5 - 2	2 - 8	120 - 200	10 - 20
2 - 4	10 - 20	200 - 300	20 - 40
4 - 5	20 - 25	300	40 - 50
10	20 - 25	350	50 - 60

1) Einzelheiten s. Studie Band II, Teil II: Gasphasesynthese, S. 74 f.

Tabelle 9: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung eines 4 Gew.-%  $K_2O$  enthaltenden Katalysators vom Gehalt an  $SiO_2$  <sup>1)</sup>

$SiO_2$ -Gehalt bez. auf Fe	Synthesetemp. $^\circ C$	Gew.-% $>320^\circ C$ siedende KW-Stoffe im Flüssigprodukt	Gew.-% Methan bez. auf $C_1$ und höhere KW-Stoffe
6	200	22	10
15	205	58	7,5
20,5	209	59	7
24,5	211	62	6,5

1) Einzelheiten s. Studie Band II, Teil II: Gasphasesynthese, S. 68 f.

### 2.3.2 Flugstaubverfahren

Die Verfahrensbedingungen der Flugstaubsynthese sind auf die Erzeugung von Benzin optimiert. Der Bereich der wirtschaftlich befriedigenden Selektivität an  $C_{3+}$ -Produkten liegt in den verhältnismäßig engen Grenzen von 72 bis 76 % des gesamten Produktanfalls. Niedrige Werte entsprechen einer zu hohen Methanbildung und hohe Werte sind wegen schnellerer Desaktivierung des Katalysators durch z.B. Kohlenstoffabscheidung einer Verkürzung der Betriebszeit gleichzusetzen. Bei der hohen Reaktionstemperatur von 310 bis 350 °C und Drücken um 22 bar wird der Kohlenstoffabscheidung durch ein hohes  $H_2 : CO$ -Verhältnis von 6 : 1 entgegengewirkt. Etwa 40 % des zu organischen Produkten umgesetzten Kohlenstoffes sind in der Benzinfraktion enthalten und weitere 15 bis 20 % können durch Polymerisation der  $C_3/C_4$ -Fraktion zusätzlich in Benzin umgewandelt werden.

Während einer Betriebsperiode einer Katalysatorcharge wird die Aktivitätsabnahme, die durch chemische und strukturelle Änderungen bedingt ist, durch graduelle Erhöhung der Reaktionstemperatur ausgeglichen, soweit hierfür verfahrenstechnischer Spielraum besteht. Die Folge ist eine Änderung der Selektivität und damit der Produktzusammensetzung, die sich vom Beginn bis zum Ende der Betriebsperiode in einer Zunahme der Bildung von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen äußert. Die in Tab. 10 (Spalte A) angegebenen Werte sind daher als Mittelwerte über einen etwa fünfwöchigen Betrieb anzusehen. Die Erhöhung der Betriebstemperatur verstärkt die Tendenz des Katalysators zu Hydrierreaktionen, so daß der Olefingehalt der Fraktion etwa wie folgt abnimmt:

Fraktion  $C_2$ : von 57 auf 25 Mol-%  
Fraktion  $C_3$ : von 90 auf 80 Mol-%  
Fraktion  $C_4$ : von 87 auf 81 Mol-%

Diese Verschiebung entspricht den bekannten Selektivitätsbeziehungen, wonach bei Steigerung der Reaktionstemperatur und/oder Verringerung des Alkaligehaltes im Katalysator Kettenlänge und Olefingehalt der gebildeten Kohlenwasserstoffe zurückgehen.

Ergebnisse von Versuchen zur Beeinflussung der Produktzusammensetzung sind für das Flugstaub-Syntheseverfahren nur in sehr begrenztem Umfang mitgeteilt worden. Ohne daß nähere Angaben über Reaktionsbedingungen und Katalysatoren vorliegen, sind Resultate aus Technikumsversuchen in Tab.10 (Spalten B bis D) der normalen Benzinfahrweise gegenübergestellt. Die  $C_2$ -Selektivität durchläuft darin ein Maximum von 17 % (Spalte C), die Selektivität für flüssige und sauerstoffhaltige Produkte nimmt ab und der Methananteil von 30 auf 70 % zu. Die Olefinanteile in den Fraktionen werden nicht angegeben, jedoch ist anzunehmen, daß sie wie im technischen Betrieb mit zunehmender Verschiebung zu niedermolekularen Anteilen abnehmen.

Aus Gründen der einwandfreien Aufrechterhaltung des Synthesetriebs scheint das Flugstaubverfahren lediglich in Richtung auf eine Temperatursteigerung und auf die Katalysatoreigenschaften über eine allerdings begrenzte Flexibilität zu verfügen, die allem Anschein nach vom Gasphase-Festbett- und auch vom Flüssigphaseverfahren deutlich übertroffen werden dürfte. Eine endgültige Beurteilung wird allerdings dadurch erschwert, daß der neueste Entwicklungsstand des Flugstaubverfahrens bisher nicht bekanntgemacht worden ist.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte  
der Flugstaubsynthese  
(Durchschnittszahlen aus Betriebs- und  
Versuchsergebnissen) <sup>1) 2)</sup>

	Betriebsergebnisse		Versuchsergebnisse		
	A		B	C	D
CH <sub>4</sub>	10	10	30	50	70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	}	}	17	12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6				
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	12	}	}	11	6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2				
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	8	}	}	13	6
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1				
light oil	43	43	}	8	6
decanted oil	7	7			
n. a. c.	6	6	2	1	0,2
acids	1	1	0,05	0,05	0,05

1) Einzelheiten s. Studie Band II, Teil II: Flugstaubsynthese,  
s. 33 f.

2) Kohlenstoffselektivität bezogen auf den Kohlenstoff in den  
organischen Reaktionsprodukten.

### 2.3.3 Flüssigphaseverfahren

Ebenso wie für das Flugstaubverfahren stand auch bei der Entwicklung des Flüssigphaseverfahrens die bevorzugte Herstellung von im Benzinbereich siedenden Kohlenwasserstoffen im Vordergrund. Zu dem Zeitpunkt der Errichtung der Demonstrationsanlage zeichnete sich in Deutschland bereits die Abkehr von der Synthesegaserzeugung über die Vergasung von Stein- oder Braunkohle ab, so daß die Verwendung von Synthesegasen anderer Herkunft (Koksofengas, Gichtgas) von vornherein mit in Betracht gezogen wurde. Eine der Auswirkungen des relativ hohen Kohlenoxidgehaltes solcher Gase, die in der Flüssigphasesynthese nahezu problemlos verarbeitet werden können, bestand in einem hohen Anfall an olefinreichen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen mit guter Verwendungsfähigkeit im Treibstoffsektor. Aus dem Bestreben heraus, sich den sich zu Beginn der 50er Jahre abzeichnenden Änderungen in der Versorgung und im Bedarf von Kohlenwasserstoffen anzupassen, wurde eine größere Zahl von Verfahrensvarianten im Labor- und Technikumsmaßstab untersucht, wobei besonders die Einflußgrößen Temperatur, Synthesegaszusammensetzung und Art und Dotierung der Katalysatoren Gegenstand der Untersuchungen waren. Einige Beispiele für auf unterschiedliche Kettenlänge der entstehenden Kohlenwasserstoffe abgestellte Fahrweisen gibt Tab. 11 wieder.

Die Bildung höhermolekularer Produkte wird durch tiefe Betriebstemperaturen (240 bis 260 °C) und durch einen hohen Alkaligehalt des Eisenkatalysators begünstigt, während umgekehrt niedermolekulare olefinreiche Kohlenwasserstoffe durch Anwendung erhöhter Temperaturen (260 bis 280 °C) an Eisenkatalysatoren mit geringen Alkaligehalten erhalten wurden. Eine Abschätzung der für die Kettenlänge der entstehenden Kohlenwasserstoffe und für den Schwerpunkt des Produktspektrums maßgebenden Einflußgrößen macht den im Vergleich zu den übrigen Parametern überdurchschnittlich hohen Einfluß der Reaktionstemperatur und der Katalysatorzusammensetzung deutlich. Die Synthesegaszusammensetzung, die



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Raum-Zeit-Belastung und der Reaktionsdruck, der im allgemeinen nur wenig von 11 atm verschieden war, scheinen demgegenüber weniger stark ins Gewicht fallen. Verglichen mit dem Gasphase- und dem Flugstaubverfahren war im allgemeinen die Methanbildung relativ gering und der Olefinanteil der Kohlenwasserstoffe relativ hoch, was in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen nach dem Gasphaseverfahren steht und den in diesem Sinne positiven Einfluß hoher CO-Gehalte des Synthesegases verdeutlicht.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Ausbeute an kurzkettigen Olefinen besteht darin, bei hoher Synthesetemperatur hochsiedende Kohlenwasserstoff-Fraktionen in die Synthese zurückzuführen und an geeigneten Katalysatoren zu olefinreichen Produkten zu spalten. Mit dieser Maßnahme ist zugleich eine Erhöhung des Gesamtanfalls an Olefinen verbunden. Die Anwendung hoher Betriebstemperaturen zur Erzeugung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe ist normalerweise durch die verstärkte Bildung von Methan und Kohlenstoff begrenzt. Eine Zurückdrängung kann dadurch erreicht werden, daß in der Katalysatorsuspension durch geeignete Anordnung der Kühlflächen ein Temperaturgradient zugelassen wird. Durch Aufgabe des Vorteils einer sonst nahezu isothermen Arbeitsweise kann dadurch entsprechend der von unten nach oben zunehmenden Verarmung des Synthesegases an Reaktanden das Auftreten von Nebenreaktionen durch die niedrigen CO + H<sub>2</sub>-Konzentrationen im heißesten Reaktorteil weitgehend unterdrückt werden, was insgesamt einer Erhöhung der Selektivität des Verfahrens entspricht.

Ebenso wie für das Gasphaseverfahren und zum Unterschied zum Flugstaubverfahren gelten für die FT-Synthese in flüssiger Phase mit einer stationären Katalysatorsuspension von vornherein nur wenige verfahrenstechnische Beschränkungen, so daß für die Variation des Produktspektrums in dem einen oder anderen gewünschten Sinne ein relativ breiter Spielraum verfügbar ist.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte  
der Flüssigphasensynthese  
(Durchschnittszahlen aus Technikerversuchen) <sup>1)</sup>

	Synthese abgestellt auf Molekülgröße		
	niedrig	mittel	hoch
C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	34,0	6,9	2,2
C <sub>5</sub> bis 190 °C siedend	54,4	40,0	7,1
190 - 320 °C	8,1	25,7	8,3
320 - 450 °C	}	18,3	33,0
450 °C		3,5	9,1

1) Einzelheiten s. Studie Band:III, Teil II: Flüssigphasensynthese,  
S. 54 f.

## 2.4 Katalysatoren

Für alle betrachteten Verfahren werden Katalysatoren auf Eisenbasis verwendet, die den verfahrens- oder reaktionstechnischen Anforderungen entsprechende Unterschiede in der Zusammensetzung, in der Herstellung und in der Vorbehandlung aufweisen. Die Feststellung scheint berechtigt, daß die für die einzelnen Verfahren nach dem jeweils letzten Entwicklungsstand eingesetzten Katalysatoren in bezug auf Umsatz, angestrebte Produktzusammensetzung, Betriebsverhalten und andere Eigenschaften, die sich unter dem Begriff Leistungsfähigkeit (performance) zusammenfassen lassen, ein relativ hohes Niveau erreicht haben und daß Unterschiede, beispielsweise in der Herstellung oder in den physikalischen Eigenschaften, in engem Zusammenhang mit dem Verfahren stehen, für das der Katalysator vorgesehen ist. Für das Gasphase- und für das Flüssigphase-Verfahren werden Fällungskatalysatoren mit besonderen Anforderungen an die Größe und die Struktur der Oberfläche bevorzugt, der Katalysator für das Flugstaubverfahren wird durch Schmelzen von Eisenoxiden unter Zusatz von Promotoren hergestellt. Er weist eine vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche auf, die nur unwesentlich strukturiert ist.

### 2.4.1 Katalysatoren für das Gasphaseverfahren

Bei der Entwicklung von Eisenkatalysatoren für die Hochlast-Synthese konnten die Erfahrungen verwertet werden, die bei der Herstellung und dem technischen Einsatz von Kobaltkatalysatoren über einen langen Zeitraum gewonnen worden waren. Die Methoden der Herstellung von Fällungskatalysatoren waren dabei in grundlegenden Untersuchungen und im Produktionsgang so weit verfeinert worden, daß die Steuerung der die Katalysatoreigenschaft bestimmenden Parameter einwandfrei beherrscht wurde, so daß die Katalysatorherstellung für die Hochlast-Synthese von Beginn an problemlos verlief. Viele der für die Herstellung von FT-Katalysatoren angewandten Maßnahmen oder Apparaturen gehören seither zum Standard der Herstellung von Fällungskatalysatoren überhaupt.

Die Fällung des Katalysators erfolgte durch Vereinigung der Nitratlösungen des Eisens und des Kupfers mit Sodalösung in der Hitze, anschließend wurde der gewaschene Niederschlag mit Kieselsäure und Kalium in Form von Kaliwasserglas imprägniert und eine Zusammensetzung von 100 Fe - 5 Cu - 5 K<sub>2</sub>O - 25 SiO (alles Gewichtsteile) eingestellt. Der verforate und getrocknete Niederschlag wurde reduziert und zum Schutz gegen Oxidation mit Hartparaffin imprägniert. In dieser Form war der Katalysator versand- und lagerfähig und ohne Vorbehandlung sofort einsetzbar.

Durch die Aktivtoren wurden vor allem folgende Effekte erzielt:

Kupfer erleichtert wesentlich die Überführung des Eisen(III)-oxids in niedrigere Wertigkeitsstufen bei der Reduktion mit Wasserstoff, die daher unter sehr milden Bedingungen (220 bis 240 °C) durchgeführt werden kann und einen Katalysator mit hoher spezifischer Oberfläche (100 bis 350 m<sup>2</sup>/g) ergibt. Bei gegebener Synthesetemperatur steigt der CO + H<sub>2</sub>-Umsatz etwa linear mit dem Reduktionsgrad und mit der spezifischen Oberfläche an. Eine Zunahme des Gehaltes an SiO<sub>2</sub> bewirkt eine Zunahme der spezifischen Oberfläche, die wiederum eine Umsatzerhöhung, und zugleich eine Erhöhung der Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe, ermöglicht, die aus damaliger Sicht erwünscht war. Es besteht keine lineare Abhängigkeit zwischen der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge und dem SiO<sub>2</sub>-Anteil im Katalysator. Mit zunehmendem K<sub>2</sub>O-Gehalt wird die Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe ebenfalls erhöht, jedoch ist im Vergleich zum SiO<sub>2</sub> dieser Effekt weniger ausgeprägt. Eine wesentliche Bedeutung des K<sub>2</sub>O-Anteils besteht in der Zunahme des Olefingehaltes der gebildeten Kohlenwasserstoffe.

Die Reduktionsbedingungen und der Reduktionsgrad ermöglichen eine Beeinflussung des Produktspektrums: unter vergleichbaren Synthesbedingungen weisen Katalysatoren, die mit hoher linearer Gasgeschwindigkeit reduziert worden sind, bei gleichem Reduktionsgrad einen höheren Umsatz und einen vermehrten Anfall an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen auf. Wird der Reduktionsgrad, vor allem der Anteil an metallischem Eisen, erhöht, so bewirkt dies eine

weitere Verlagerung des Produktspektrums zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, ein aus damaliger Sicht allerdings nicht erwünschter Effekt. Bei Anwendung milder Reduktionsbedingungen wird die durch die Fällung vorgegebene Oberflächenstruktur der Katalysatoren nur unwesentlich verändert, so daß hohe Anteile an Mikro- oder Makroporen und entsprechend bevorzugt kurz- oder langkettige Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

Unter Hochlast-Synthesebedingungen werden mit Eisen-Fällungskatalysatoren bis zu 15 Monate Betriebszeit erreicht. Pro 1 Katalysator werden in dieser Zeit etwa 800 kg  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe gebildet (ca. 3 500 kg / kg Fe).

Die Untersuchung von Sinterkatalysatoren, die bei gleichem oder besserem Syntheseverhalten wie dem von Fällungskatalysatoren die Erzeugung von Benzinkohlenwasserstoffen unter Hochlast-Bedingungen ermöglichen, ist seinerzeit nicht abgeschlossen worden. Eine Wiederaufnahme dieser Arbeiten erscheint erfolgversprechend.

#### 2.4.2. Katalysatoren für das Flugstaubverfahren

Katalysatoren für das Flugstaubverfahren müssen vor allem eine hohe mechanische Festigkeit zur Begrenzung der Verluste durch Abrieb aufweisen, während wegen der hohen Reaktionstemperatur an die Aktivität keine großen Ansprüche gestellt werden. Diese Anforderungen können mit alkalisierten Schmelzkatalysatoren erfüllt werden, die denen der Ammoniaksynthese ähnlich sind. Ausgangsprodukt der Katalysatorherstellung ist  $Fe_3O_4$  (Millscale) aus der Stahlverarbeitung, das im Lichtbogen unter Zusatz struktureller und chemischer Promotoren geschmolzen wird. Das nach Abkühlen erhaltene Material wird auf Korngrößen zwischen 50 und 150  $\mu m$  vermahlen und mit Wasserstoff über 40 bis 50 Stunden bei etwa 400 °C im Wirbelbett reduziert. Der Katalysator besteht fast vollständig aus metallischem Eisen und besitzt eine spezifische Oberfläche von 5 bis 10  $m^2/g$ .

Zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche und zur Verminderung der Rekristallisation werden dem Katalysator strukturelle Promotoren zugefügt. Es handelt sich dabei um mit Wasserstoff nicht reduzierbare Oxide wie  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  oder  $TiO_2$ , die in Mengen von 1 bis 2 % des Katalysatorgewichtes zugesetzt werden. Zur Stabilisierung des metallischen Zustandes des Eisens werden Alkalimetalloxide als Elektronendonatoren (chemische Promotoren) in einer Menge von ca. 0,5 % des Katalysatorgewichtes angewandt. Die strukturellen Promotoren bilden bei der Schmelze eine homogene Phase mit dem Magnetit ( $Fe_3O_4$ ), deren Struktur bei der Reduktion erhalten bleibt und in Abhängigkeit von der Größe des Kations und seiner Konzentration die Größe der spezifischen Oberfläche beeinflusst. Promotorfreier reduzierter Katalysator weist eine spezifische Oberfläche von 3 bis  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$  auf, die sich durch Zusatz von 4 Grammatom  $Mg$  / 100 Grammatom  $Fe$  auf etwa  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  erhöht. Alkalimetalloxide wirken als chemische Promotoren dem oberflächenvergrößernden Effekt der strukturellen Promotoren entgegen, erhöhen jedoch die Aktivität und beeinflussen auch die Selektivität, und zwar erfolgt

- Verschiebung des Produktspektrums zu größeren Molekülen
- Steigerung des Olefingehaltes der Syntheseprodukte
- Erhöhung der Tendenz der Kohlenstoffabscheidung
- Steigerung der Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten.

Die Wirkung der Alkalimetalloxide steigt mit ihrer Basizität. Für technische Katalysatoren besitzen Kaliumoxid und Natriumoxid Bedeutung. Die Gehalte der Katalysatoren an Alkalimetalloxiden müssen auf die an strukturellen Promotoren abgestimmt werden, um optimale Ergebnisse in bezug auf die Siedelage und den Olefingehalt der Produkte und auf die Katalysator-Lebensdauer zu ermöglichen, die für das bestehende Verfahren weitgehend erreicht sind.

Während einer Betriebsperiode von etwa 35 Tagen werden 55 bis 60 kg  $C_{1+}$ -Kohlenwasserstoffe pro kg Katalysator erzeugt.

### 2.4.3 Katalysatoren für das Flüssigphaseverfahren

Die Suspendierung in einem flüssigen Medium beeinflusst die Arbeitsweise der Katalysatoren nicht, so daß alle FT-aktiven Katalysatoren grundsätzlich geeignet sind. Mechanische Festigkeit des Katalysatorkorns ist nicht erforderlich, wohl aber gute Suspendierbarkeit, die über die Dichte des Katalysators gesteuert werden kann. Trägerfreie Fällungskatalysatoren, die sich in situ formieren lassen und beständige Suspensionen ergeben, werden bevorzugt.

Die Katalysatorherstellung erfolgt durch Fällung von Eisen(III)- und Kupfernitraten mit Soda- oder Ammoniaklösung unter Zusatz von Kaliumverbindungen in der Wärme. Chloride und Sulfate enthaltende Lösungen erfordern besondere Maßnahmen zur Aufhebung der aktivitätsmindernden Einflüsse dieser Ionen. Ebenso wie für Katalysatoren für das Gasphaseverfahren wirkt sich der Zusatz von Kupfer auf die Reduktions- und Formierungseigenschaften günstig aus. Der gewaschene Niederschlag wird gegebenenfalls nachalkalisiert, getrocknet, eventuell getempert, und in einem Kohlenwasserstoff auf Korngröße unter 0,05 mm vermahlen. Typisch waren Gehalte von 0,1 Cu und 0,05 bis 0,5 K<sub>2</sub>O bezogen auf 100 Gew.-Teile Fe, strukturelle Promotoren wurden nur in Ausnahmefällen verwendet.

Die Reduktion des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu metallischem Eisen und zu Eisencarbiden wird durch Behandlung, einer Suspension des Katalysators in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, mit Kohlenoxid, mit Kohlenoxid-Wasserstoff-Gemischen oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kohlenoxid und Wasserstoff erreicht. Die Formierungstemperatur liegt um 15 bis 30 °C oberhalb der späteren Reaktionstemperatur. Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird ein Teil der Katalysatorpartikel gesprengt, was im Sinne einer stabilen Suspension und einer erhöhten Dispersität erwünscht ist. Nach der einige Stunden dauernden Formierung, die im Synthesereaktor vorgenommen werden kann, ist der Katalysator betriebsbereit. Verbrauchte Katalysatoren

können durch Oxidation von Kohlenstoff und abgelagerten Produkten befreit werden, sie benötigen nach erneuter Formierung eine etwa 20 °C höhere Betriebstemperatur und bilden weniger langkettige Kohlenwasserstoffe als frische Katalysatoren.

Die Katalysatorleistung betrug bei einstufigem Synthesebetrieb maximal etwa 650 bis 700 kg C<sub>3+</sub>-Kohlenwasserstoffe pro kg Fe. Bei mehrstufigem Betrieb und bei zwischenzeitlicher Reaktivierung kann dieser Wert etwa verdoppelt werden.



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

### 3. Reaktionstechnische Beurteilung der verschiedenen Verfahrensvarianten der FT-Synthese

#### 3.1. Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahrensvarianten

Für die Hydrierung von Kohlenmonoxid, die in Südafrika in einer Kombination aus Hochlast-Festbett- und Flugstaubverfahren (ARGE- und Kellogg-Synthese) großtechnisch erfolgreich betrieben wird, wurden in der Vergangenheit verschiedene Verfahrenstechnologien entwickelt, deren charakteristische Unterscheidungsmerkmale neben Druck, Temperatur, Synthesegaszusammensetzung und Katalysator die unterschiedlichen verfahrenstechnischen Lösungen des Wärmeabführungsproblems bei der stark exothermen Reaktion sind. Die Verfahrensweisen lassen sich untergliedern in

- Festbettreaktoren mit ruhender, vom Synthesegas durchströmter Katalysator-Schüttung
- Flugstaub- oder Wirbelschichtreaktoren mit vom Synthesegas bewegten Katalysatoren
- Flüssigphasereaktoren mit entweder fest oder beweglich angeordneten Katalysatoren

Da FT-Synthesen in diesen Reaktoren unter stark voneinander abweichenden Betriebs- und Reaktionsbedingungen ablaufen und Katalysatoren unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung eingesetzt werden, läßt sich anhand der bekannten Produktspektren nicht eindeutig voraussagen, welches Verfahren für die Weiterentwicklung der Synthese in Richtung auf die bevorzugte Bildung gasförmiger Olefine prädestiniert erscheint.

Es muß deshalb versucht werden, die für eine modifizierte FT-Reaktion aufgrund thermodynamischer und reaktionkinetischer Überlegungen wichtigen Reaktionsparameter - wie die Arbeitstemperatur, die Synthesegaszusammensetzung, die Verweilzeit am Katalysator bzw. die Raumgeschwindigkeit und die Verweilzeitverteilung des durchströmenden Synthesegases - mit den reaktions- und verfahrenstechnischen Eigenschaften der einzelnen Reaktor-

typen und Verfahrensweisen zu korrelieren. In Tab. 12 wird hierzu ein Überblick über einige charakteristische Daten von FT-Reaktoren gegeben.

Die Diskussion der für jeden Reaktor charakteristischen "Systemeigenschaften" ergibt im einzelnen folgendes Bild:

Die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr- oder -abfuhr durch wärmeübertragende Flächen und die effektive Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Katalysatorsystems ist im Festbettreaktor gegenüber den anderen Reaktorsystemen ungünstiger. Hieraus ergeben sich axiale und radiale Temperaturgradienten im Reaktionsrohr, die als Folge der Ausbildung örtlicher Übertemperaturen dazu führen können, daß kein isothermer Reaktionsablauf möglich ist, die chemische Umsetzung teilweise unkontrolliert verläuft und es infolge von Kohlenstoffabscheidungen und Rekristallisationsvorgängen, verbunden mit einem bevorzugten Ablauf der Methanisierungsreaktion, zu einer frühzeitigen Schädigung des Katalysators kommt.

Der beim Durchströmen der verschiedenen Reaktorsysteme, insbesondere bei hoher Strömungsgeschwindigkeit, auftretende Druckverlust ist unter den üblichen Bedingungen im Festbett am geringsten. Für die Umwälzung des Kreislaufgases muß bei den anderen Systemen daher eine wesentlich höhere Kompressionsenergie aufgebracht werden.

Von entscheidendem Einfluß auf die Selektivität der komplexen CO-Hydrierung in Primär- und Aufbauschritten ist die Vermischung der Reaktionsgase, da die Ausbeute an den zunächst gebildeten  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen durch Folgereaktionen am Katalysator gesenkt wird. Die Verweilzeitverteilung der Gasphase sollte demnach möglichst eng sein. Sowohl im Festbett- als auch im Flugstaubreaktor sind diese Bedingungen gut erfüllt, während im Flüssigphasereaktor durch die Rührwirkung der aufsteigenden Gasblasen und beim Wirbelschichtreaktor durch eine intensive Vermischung des feinteiligen Katalysators und des Synthesegases Folgereaktionen

Tab. 4a: Reaktions- und verfahrenstechnische Eigenschaften des Festbett-, Flugstaub-, Wirbelschicht- und Flüssigphasenreaktors im Hinblick auf die Fischer-Tropsch-Synthese

System- eigenschaften	Phasen	Gas/Feststoff			Gas/Feststoff/ Flüssigkeit
	Reaktortyp	Festbett	Flugstaub	Wirbelschicht	Blasensäule
Geschwindigkeit der Wärmezu- oder Abfuhr durch wärmeübertragende Flächen		gering	mittel bis groß	groß	groß
effektive Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Systems		schlecht	gut	gut	gut
durch Wärmeabfuhr bedingter maximal zulässiger Reaktordurchmesser		ca. 5 bis 8 cm <sup>2)</sup>	keine Begrenzung		
Druckabfall bei hoher Strömungsgeschwindigkeit des Gases		gering	mittel	hoch	mittel bis hoch
Verweilzeitverteilung des durchströmenden Gases		eng	eng	breit	eng bis mittel
axiale Vermischung des Gases		gering	gering	groß	gering bis mittel
axiale Vermischung des körnigen Feststoffes		keine	gering	groß	groß
Katalysatorkonzentration als Feststoffvolumenanteil (1-ε) <sup>1)</sup>		0.55-0.7	0.01-0.1	0.3-0.6	bis max. ca. 0.6
Korngrößenbereich der Feststoffe (mm)		1-5	0.01-0.5	0.03-1	0.01-1
mechanische Beanspruchung des Feststoffes durch Stoß und Reibung		keine	groß	groß	gering
Katalysatorverluste		keine	2-4 %/Tag durch Abrieb	nicht rückgewinnbarer Austrag mit dem Gas durch Abrieb	gering
Regenerierbarkeit oder Austauschbarkeit des Katalysators bei der Synthese		Betriebsunterbrechung nötig	ohne Betriebsunterbrechung durch kontinuierliche Ausschleusung und Zugabe		

1) ε = relatives Feststoff-freies Zwischenraumvolumen

2) Bei Verbesserung des Wärmeübergangs durch Steigerung der Gasgeschwindigkeit über die gegenwärtig üblichen Werte könnte eine geringfügige Vergrößerung möglich sein.

der Primärprodukte begünstigt werden. Dies bedeutet auch, daß bei Verfahren mit Kreislauffahrweise nur gereinigtes Synthesegas, aus dem die reaktiven Zwischenprodukte - die gleichzeitig die erwünschten Endprodukte darstellen - abgeschieden sind, in den Kreislauf zurückgeführt werden sollte.

In bezug auf die mechanische Beanspruchung des Katalysators und die sich daraus ergebenden Katalysatorverluste zeichnen sich besonders vorteilhaft der Gasphase-Festbettreaktor und mit geringfügigen Abstrichen der Blasensäulenreaktor aus, wohingegen sowohl beim Flugstaub- als auch beim Wirbelschichtreaktor mit merklichen Katalysatorverlusten durch Abrieb und nicht rückgewinnbaren Austrag gerechnet werden muß.

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, weisen die verschiedenen Verfahren erhebliche reaktions- und verfahrenstechnische Unterschiede auf, die im Hinblick auf eine bevorzugte Erzeugung von  $C_2$ -bis  $C_4$ -Olefinen sowohl positiv als auch negativ zu beurteilen sind. Bevor eine abschließende Wertung oder eindeutige Rangfolge der verschiedenen Verfahrensweisen abgegeben werden kann, sollen unter Berücksichtigung der technischen Realisierbarkeit Maßnahmen diskutiert werden, die im Hinblick auf die angestrebte Selektivitätsverbesserung zu einer Modifizierung der bisher üblichen Bedingungen in Festbett-, Flugstaub-, Wirbelschicht- und Flüssigphase-Reaktor führen können.

### 3.2 Optimale reaktionskinetische Gestaltung der Fischer-Tropsch-Synthese

#### 3.2.1 Grundsätzliche reaktionskinetische Gesichtspunkte

##### Thermodynamik

Unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionsprodukte liegt das thermodynamische Gleichgewicht bezüglich der angestrebten Produkte äußerst ungünstig. Katalysatoren und Reaktionsbe-

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

dingungen müssen daher so gewählt werden, daß die bevorzugte Bildung von Kohlenstoff und Kohlendioxid weitestgehend unterbunden wird. Aus den bekannten Abhängigkeiten ergeben sich zum Teil gegenläufige Forderungen an die einzustellenden Reaktionsparameter:

- Hohe Temperaturen begünstigen einerseits die Bildung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, andererseits begrenzen sie jedoch den angestrebten, möglichst hohen Gleichgewichtsumsatz des Einsatzgases.
- Hohe Drücke führen zur Einstellung eines hohen Gleichgewichtsumsatzes, mindern jedoch durch die bevorzugte Bildung paraffinischer Kohlenwasserstoffe die Ausbeute an Olefinen.

Unter Abwägung der unterschiedlichen Auswirkungen auf die Produktpalette erscheinen aus thermodynamischen Gründen Temperaturen oberhalb von 250 °C und Drücken von etwa 10 bis 25 atm geeignet.

### Kinetik

Da die angestrebten Reaktionsprodukte thermodynamisch wenig begünstigt sind, kommt der Entwicklung eines selektiven Katalysators, der die Bildungsgeschwindigkeit kurzkettiger, gasförmiger Olefine beschleunigt und deren Aufbau- und Spaltungsreaktionen unterdrückt, die Hauptaufgabe zu. Neben der Selektivitätssteuerung, bedingt durch die chemische Zusammensetzung des Katalysators, müssen die Topographie des Katalysators und die Reaktionsbedingungen so beschaffen sein, daß die Diffusion nicht geschwindigkeitsbestimmend wird. Voraussetzung dazu ist, daß die Kondensation der gebildeten Reaktionsprodukte auf der Katalysatoroberfläche bzw. im Katalysator unterbleibt und die Größe der Poren und des Katalysatorkorns richtig gewählt wird.

### 3.2.2 Reaktionstechnische Modifikation und abschließende Bewertung der möglichen Verfahrensweisen

Gegen eine Synthese im Flüssigphasereaktor sprechen die folgenden Gründe:

- Diffusive Transportvorgänge sind in der Suspensionsflüssigkeit unvermeidlich.
- Die chemische Reaktion wird im Bereich hoher Temperaturen wesentlich stärker beschleunigt als der diffusive Stofftransport, so daß trotz der mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Suspensionsmittel Selektivitätseinbußen durch Transporthemmungen die Folge sein können.
- Es muß damit gerechnet werden, daß das Suspensionsmittel sich nicht im gesamten Temperaturbereich der Synthese chemisch inert verhält und zu unerwünschten Schädigungen des Katalysators führt.

Diesen Nachteilen stehen zwei mögliche Vorteile gegenüber, die im Sinne der Zielsetzung als positiv zu beurteilen sind: So sind lokale Überhitzungen infolge einer guten Wärmeübertragung praktisch ausgeschlossen, und der Temperaturgradient im Reaktor beträgt meist nur  $\pm 1$  °C. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß kohlenmonoxidreiche Gase eingesetzt werden können, was - wie anhand thermodynamischer Rechnungen bereits im zweiten Kapitel gezeigt wurde - die Bildung niedermolekularer, olefinischer Produkte begünstigt. Obwohl mit steigendem CO-Partialdruck und mit steigender Temperatur die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung (durch die Boudouard-Reaktion) zunimmt, ist das Flüssigphaseverfahren eine Technik, bei der kohlenoxidreiche Gase ohne schnelle

Schädigung des Katalysators verarbeitet werden können. So muß unter diesen Synthesebedingungen beim Festbettreaktor durch die C-Abscheidung mit dem Aufbau von Druckdifferenzen gerechnet werden, und beim Wirbelbett- bez. Flugstaub-Verfahren besteht die Gefahr, daß das Katalysatorkorn zeraprengt und aus dem Reaktor ausgetragen wird, während in der Flüssigphase eine bloße Suspendierung des feinverteilten Kohlenstoffe zumindest denkbar ist.

Weiter muß noch berücksichtigt werden, daß für den Flüssigphase-Reaktor keine großtechnischen Erfahrungen vorliegen und es nicht auszuschließen ist, daß bei einer Verwirklichung dieser Verfahrensweise ebenso wie beim Wirbelschichtverfahren erhebliche betriebstechnische Störungen eintreten werden. Wesentlich praxisnähere und umfassendere Erfahrungen liegen für den großtechnisch betriebenen Flugstaubreaktor vor. In besonderem Maße gilt dies auch für das in einer Vielzahl von Anlagen angewendete und in verschiedenen Varianten - teils großtechnisch, teils in Versuchsanlagen - erprobte und erfolgreich betriebene Festbettverfahren. Problematisch bleibt bei dieser technisch am weitesten entwickelten Verfahrensweise die schnelle Abführung der bei der stark exothermen Umsetzung frei werdenden Wärme. Als mögliche Verfahrensverbesserung bietet sich an, die Wärme nicht ausschließlich über die Reaktorwand an geeignete Kühlmedien abzuführen, sondern zusätzlich über außerhalb des Reaktors im Kreislauf liegende Wärmeaustauscher und unter gleichzeitiger Abscheidung der Reaktionsprodukte aus dem Kreisgas für Isothermie im Reaktor zu sorgen. Um hohe Ausbeuten an gasförmigen Olefinen zu erzielen, müssen der Synthesegas-Umsatz pro Durchgang durch den Reaktor niedrig gehalten werden und gegebenenfalls die C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine aus dem Kreislaufgas abgetrennt werden.

Eine weitere verfahrenstechnische Verbesserung besteht in der Aufgliederung des Festbettreaktors in mehrere Stufen, wobei neben der Kreislaufgasfahrweise zwischen jedem Reaktorabschnitt das durchgesetzte Synthesegas zu kühlen und von den Reaktionspro-

dukten zu befreien wäre. Das Ausmaß der angestrebten gleichmäßigen Temperaturverteilung hängt bei einer Vorgabe der Frischgasbelastung und der anderen Reaktionsbedingungen dann in erster Linie von der Schichthöhe ab. Um quantitative Aussagen über die zulässige Schichthöhe, das optimale Verhältnis von Kreislaufgas zu Frischgas und die Menge des auszuschleusenden Reaktionsgases machen zu können, bedarf es der Kenntnis der Kinetik dieser komplexen Reaktion. Zur Erzielung der gewünschten Selektivität muß gegenüber den bekannten Verfahrenswegen in jedem Fall ein höheres Kreisgas-zu Frischgas-Verhältnis am Katalysator eingestellt werden.

Die abschließende Bewertung der verschiedenen möglichen Verfahrenswegen basiert auf den in den vorigen Abschnitten ausgeführten Überlegungen und geht von der Voraussetzung aus, daß in allen Reaktoren die Transportvorgänge für die chemische Reaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend werden. Als entscheidende Kriterien verbleiben für das dem Flüssigphasenreaktor vorzuziehende Gas-Feststoff-System die Wärmeabfuhr und die Vermischung des Synthesegases. Vom Standpunkt der Verweilzeitverteilung des durchströmenden Synthesegases ist der Festbettreaktor am besten geeignet, während die Wärmeabfuhr beim Flugstaub- und Wirbelschichtreaktor problemloser ist. Eine ausreichend gleichmäßige Temperaturverteilung läßt sich jedoch auch im Festbettreaktor durch Kreislauffahrweise und Produktabscheidung (z. B. im Abschnittsreaktor) erreichen. Hinzu kommt, daß beim Festbettreaktor der Druckabfall gegenüber allen anderen Verfahren am geringsten ist und es auch nicht notwendig ist, durch Abrieb und Austrag hervorgerufene Katalysatorverluste ständig wieder auszugleichen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte scheint ein modifizierter Festbettreaktor reaktions- und verfahrenstechnisch die besten Voraussetzungen für die bevorzugte Synthese kurzkettiger Olefine zu bieten.



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

#### 4. Wirtschaftliche Aspekte einer modifizierten FT-Synthese

##### 4.1 Über die FT-Synthese herstellbare Chemierohstoffe und Chemiegrundstoffe

###### 4.1.1 Primärprodukte der FT-Synthese

Die FT-Synthese liefert in ihrer ursprünglichen Durchführung nach dem Rohrreaktor-Festbett-Gasphaseverfahren als Hauptprodukte alle geradkettigen homologen Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu polymethylenartigen Hartparaffinen als Alkane oder als Alkene, wobei die Alkene überwiegend als geradkettige unverzweigte  $\alpha$ -Monoolefine anfallen. Als Nebenprodukte werden geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen gebildet, besonders wasserlösliche Alkohole und Aldehyde bzw. Ketone von niedrigem Molekulargewicht. Carbonsäuren machen im allgemeinen weniger als 1 % des gesamten Produkthanfalls aus; Aromaten entstehen nur in Spurenanteilen.

Durch Variation der Reaktionsparameter und der Katalysatoren kann die Produktpalette sowohl in der Siedelageverteilung als auch im Alkengehalt innerhalb bestimmter Grenzen beeinflusst werden. Diese allgemeine Aussage gilt bevorzugt für das technisch durchgeführte Gasphase-Festbettverfahren (Temperaturbereich 180 bis 250 °C) und für das in einer Pilot-Anlage erprobte Flüssigphaseverfahren (Temperaturbereich 240 bis 270 °C) mit suspendierten Katalysatoren. Für die im Temperaturbereich 300 bis 350 °C betriebenen Verfahren der Hydrocarbon Research (Wirbelschicht) und der Kellogg / Sasol (Flugstaub) ist die Zusammensetzung der Primärprodukte durch die Verfahrensweise und die Reaktionsparameter weitgehend festgelegt und nur innerhalb relativ enger Grenzen variierbar. Charakteristisch für beide letztgenannten Verfahren ist der vermehrte Anteil an aromatischen und an sauerstoffhaltigen Verbindungen, während hochsiedende Produkte nur in geringen Mengen gebildet

werden und auch für die Verfahrensdurchführung nachteilig sind. Das Flugstaubverfahren der Kellogg / Sasol erscheint daher für die Herstellung von Motorkraftstoffen prädestiniert und wird in Südafrika zu diesem Zweck betrieben, wogegen das Gasphase-Festbett- und das Flüssigphaseverfahren entsprechend der Aufgabenstellung bevorzugt kurzkettige oder langkettige Produkte zu liefern vermögen.

Generell sind alle FT-Produkte frei von Schwefelverbindungen und sonstigen die Verarbeitung oder die Verwendbarkeit störenden Verunreinigungen und stellen wertvolle Roh- oder Grundstoffe für die chemische Industrie dar. Die Entwicklung der Kohlechemie in Deutschland ab Ende der 30er Jahre erhielt einen entscheidenden Anstoß durch die Verfügbarkeit aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus den damals ausschließlich nach dem Gasphase-Festbettverfahren arbeitenden FT-Anlagen. Gegen Kriegsende wurden bereits beträchtliche Mengen der FT-Produkte chemisch weiterverarbeitet.

#### 4.1.2 Einsatz von FT-Produkten in die chemische Weiterverarbeitung

Vor und während des Krieges waren die Synthesewerke auf die Produktion von Motorkraftstoffen ausgerichtet, so daß nur ein Teil der anfallenden Produkte für die chemische Weiterverarbeitung verfügbar war (1943/44: ca. 250 000 t/a). Die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten waren:

##### Fraktion $>C_{18}$

Gewinnung von Hart-, Tafel-, Weichparaffinen.  
Weiterverarbeitung durch Chlorierung/Dehydrochlorierung, Nitrierung, Oxidation oder Verseifung zu Wachsen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Emulsionen und Suspensionen.  
Spaltung der Kohlenwasserstoffe durch thermisch-katalytisches Cracken zu  $\alpha$ -Olefinen  $C_9$  bis  $C_{18}$ .

Fraktion C<sub>10</sub> bis C<sub>18</sub>

Sulfochlorierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu Waschmittelkomponenten ("Mersolat D"). Kondensation chlorierter Paraffinkohlenwasserstoffe mit Naphthalin zu Schmierölen, Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine zu Schmierölen und Schmierfetten. Erzeugung von Waschröhstoffen durch Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen.

Fraktion C<sub>5</sub> bis C<sub>9</sub>

Dehydrocyclisierung zu BTX-Aromaten. Hydroformylierung der  $\alpha$ -Olefine und Weiterverarbeitung zu Weichmacheralkoholen, Lösungs-, Wasch- und Textilhilfsmitteln, Lackrohstoffen. Die große Bedeutung der  $\alpha$ -Olefine dieser Fraktion wurde vor allem nach dem Kriege erschlossen, heute besteht eine Vielzahl bedeutender Verwendungsmöglichkeiten.

Fraktion C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>

Die chemische Weiterverarbeitung dieser Fraktion aus den deutschen Synthesewerken war bis Kriegsende ohne große Bedeutung. Methan, Äthan und Äthylen wurden als unerwünschte Nebenprodukte im Syntheserestgas belassen, das als Heizgas verwendet wurde.

Der Schwerpunkt des Bedarfs der heutigen chemischen Industrie liegt eindeutig im Bereich der C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (s. 4.2.1): aus Äthylen, Propylen und den einkernigen Aromaten (BTX) werden über eine Vielzahl von Reaktionen die meisten höhermolekularen Endprodukte der modernen Chemie produziert. Die konventionelle FT-Synthese war für die Produktion von Motorkraftstoffen konzipiert worden und war nicht auf das Bedarfspektrum der chemischen Industrie ausgelegt gewesen. Für die Produktion von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefinen über die FT-Synthese eröffnen

sich zwei Möglichkeiten: die Herstellung eines Naphtha-Substituts und dessen Einsatz in die Pyrolyseanlagen der mineralölverarbeitenden Industrie, oder die direkte Erzeugung dieser Olefine durch Synthese. Im ersten Fall könnte weitgehend auf die bekannten Technologien der konventionellen FT-Synthese zurückgegriffen werden, während andernfalls neue Katalysatoren und Verfahrensbedingungen für eine modifizierte Synthese entwickelt werden müssten.

#### 4.1.3 Aufarbeitung von FT-Primärprodukten zu C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefinen

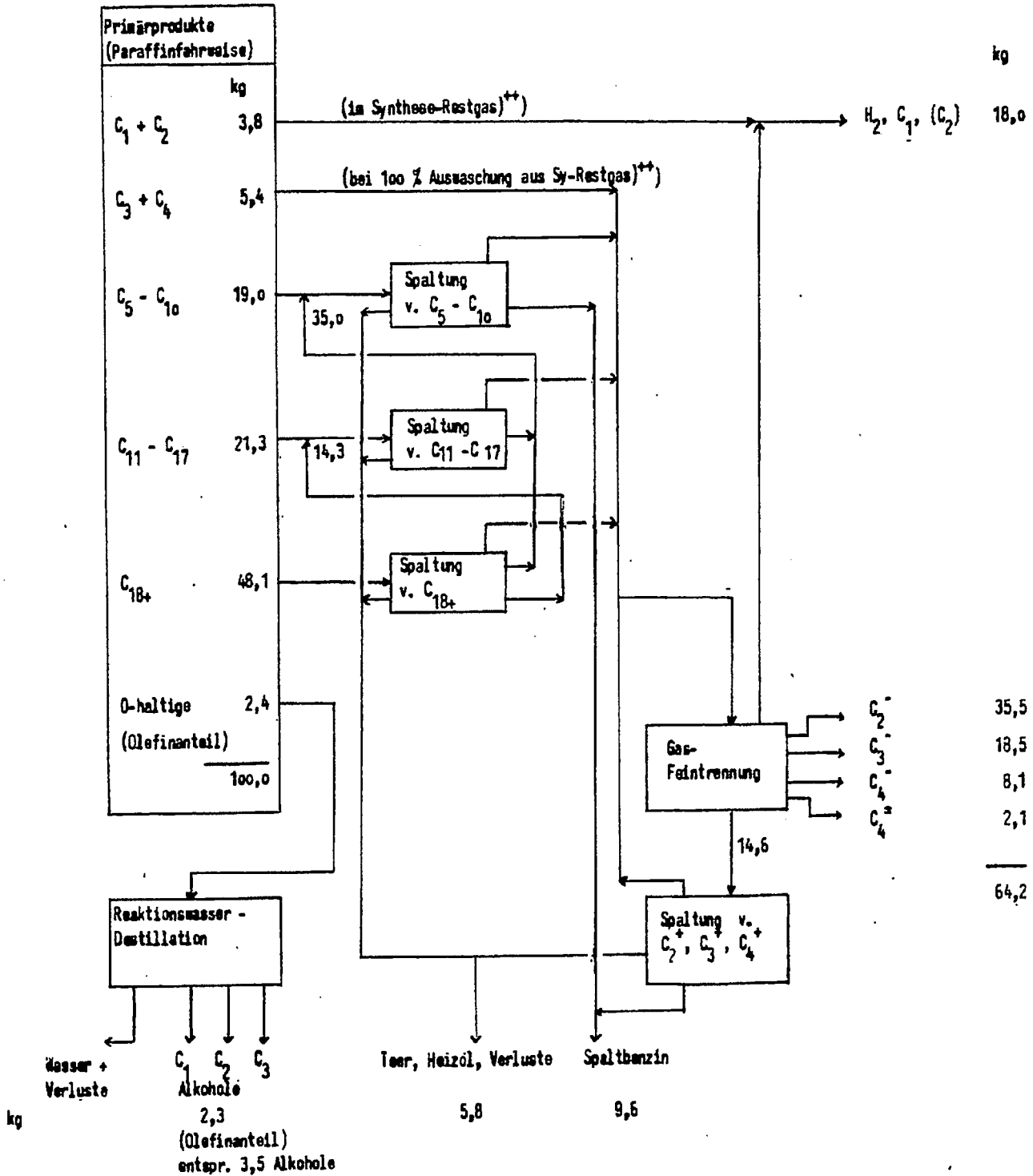
Ausgehend von Kohle könnte die Erzeugung eines Naphtha-Substituts ohne wesentliche Weiterentwicklung der konventionellen FT-Synthese realisiert werden. Legt man das Gasphase-Festbettverfahren mit der Betriebsweise zur Erzeugung eines maximalen Paraffinanfalls zugrunde, so ergibt sich das in Abb. 7 dargestellte Verarbeitungs- und Mengenschema. Bei Einsatz von 100 kg Primärprodukt C<sub>1+</sub> in die Weiterverarbeitung wären folgende Mengen an Haupt- und Nebenprodukten zu erwarten:

<u>Hauptprodukte</u>		<u>Nebenprodukte</u>	
Athylen	35,5 kg	Spaltgas (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )	18 kg
Propylen	18,5 kg	Spaltbenzin	9,6 kg
Butylene	8,1 kg	Teer, Öl, Verluste	5,8 kg
Butadien	2,1 kg	C <sub>1</sub> - bis C <sub>3</sub> -Alkohole	2,3 kg KWe *)
	<u>64,2 kg</u>		<u>35,7 kg</u>

\*) = 3,5 kg Alkohole

Der Heizwert der Nebenprodukte (ohne Alkohole) würde vermutlich den Heizmittelbedarf der Spaltanlage gerade decken können. Im Vergleich zur Mineralölverarbeitung wäre die FT-Synthese auch bei niedrigen Kohlepreisen in dieser Form kaum wirtschaftlich zu betreiben (s. 4.2.3)

Abb. 7: Beispiel für Aufarbeitung der FT-Primärprodukte des Festbettverfahrens zu C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefinen<sup>\*)</sup>



<sup>\*)</sup> Schätzung durch Auswertung früherer Paraffinspaltungen bei der Ruhrchemie

<sup>\*\*)</sup> Für die teilweise Gewinnung von C<sub>2</sub> und für die unvollständige Gewinnung von C<sub>3</sub> wurde in dieser Grobschätzung keine Korrektur vorgenommen.

## 4.2 Bedarfsentwicklung von Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen in der Bundesrepublik

### 4.2.1 Verbrauch an Chemierohstoffen und Chemiegrundstoffen

Die Verbrauchszahlen der hier besonders interessierenden Produkte für 1973 sind zusammen mit den Ende 1974 gezahlten Preisen, die in den nachfolgenden Wirtschaftlichkeitsrechnungen angesetzt wurden, in Tabelle 13 (S.71) zusammengestellt. Die Entwicklung der Produktion der bedeutendsten organischen Primär- und Industriechemikalien ist in Abb. 8 (S.72) wiedergegeben.

Fast 75 % des Gesamtverbrauchs an organischen Primärchemikalien, der 1973 ca. 7,5 Mio t betrug, entfielen auf Aliphaten, der verbleibende Anteil auf Aromaten. Etwa die Hälfte des Verbrauchs an Aliphaten entfiel auf Äthylen, etwa ein Drittel auf Propylen. Kohlenwasserstoffe oberhalb  $C_4$  umfaßten nur rund 8 % des Gesamtbedarfs an Aliphaten. Die Wachstumsrate des Verbrauchs an  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen war überdurchschnittlich hoch, und eine generelle Trendänderung im Vergleich zur Entwicklung im Mineralöl- und Energiesektor ist auch zukünftig nicht abzusehen, wenn auch geringere als die früheren Wachstumsraten für die nächsten Jahre wahrscheinlich sind.

### 4.2.2 Rohstoffversorgung auf Basis von Erdöl

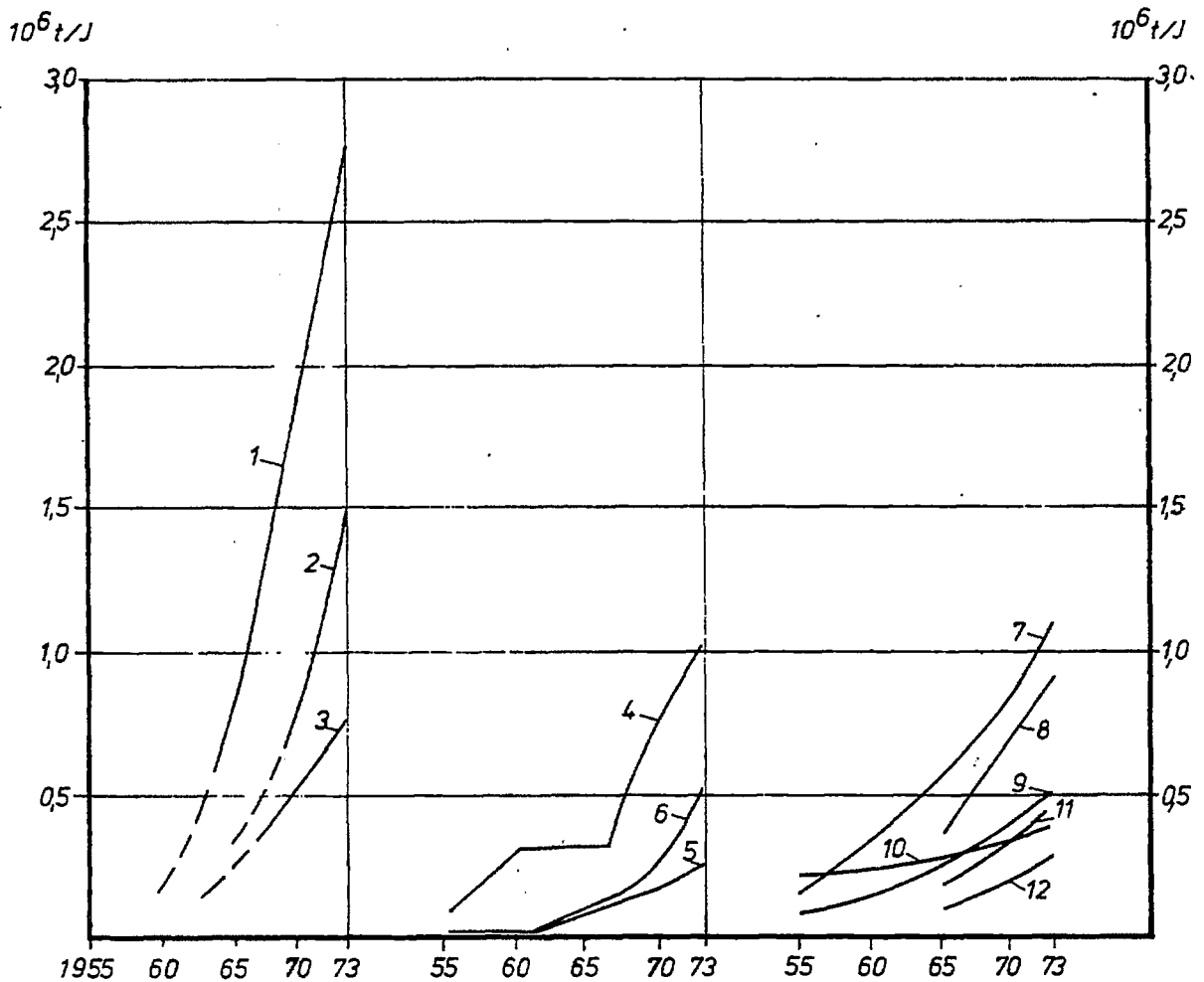
Der Erdölverbrauch der Bundesrepublik wird nicht in dem vor der Mineralölkrise geschätzten Umfang weiterhin steigen. Als Ergebnis der Überlegungen zur Energieeinsparung und zur Reduzierung der Abhängigkeit von Erdölimporten wird eine erhebliche Verschiebung in der Deckung des Primärenergiebedarfs erwartet. Nach der Energieprognose der Bundesregierung wird der Erdölverbrauch in der Bundesrepublik nur unwesentlich von 148 Mio t im Jahre 1973 auf 155 Mio t im Jahre 1985 steigen, während nach Schätzungen vor der Mineralölkrise für 1985 ein Verbrauch von 235 Mio t angenommen worden war.

Richtwerte für Verbrauchszahlen 1973 und Preise 1974  
in der Bundesrepublik

(Zusammengestellt aufgrund verschiedener Angaben)

	Verbrauch 1973 ungefähr	Wachstum % p.a. 1970/73	Ø Preise in DM/Gcal		
			Ende 1974	i. Wirtschaftlich- keitsrechnung angesetzt	
				min.	max.
Braunkohle	35 Mio t SKE		~ 5,-		
Steinkohle (Ruhr)	80 "		18,-		
Steinkohle aschereich			13,-(?)		
Steinkohle teils i. Ausland			2 - 7		
Naphtha, Chemieeinsatz	13 Mio t	~7	25,-		
Heizöl, leicht	50 "		23,-		
Heizöl, schwer	30 "		19,-		
Erdgas (CH <sub>4</sub> )	35 Mrd Nm <sup>3</sup>	18	30,-	25	
Synthesegase (CO, H <sub>2</sub> )	12 "	4	40,-60,-		
Äthylen	2,7 Mio t	11	70	70	
Propylen	1,3 "	21	55	55	
Butadien	0,2 "	10	92		
Butylen	0,1 "		46		
C <sub>5+</sub> Aliphaten	0,4 "				
n - Paraffine C <sub>11</sub> - C <sub>18</sub>	?	?	85	48	57
n - Olefine C <sub>10</sub> - C <sub>14</sub>	?		85		
Gatsch	?		48		
Hartparaffin	?		78		
FT Prod. f. Pyrolyse				24	28
Äthan + Propan Pyrolyse				27	31
Benzol	1,1 Mio t	8	84		
Toluol	0,15 "	10	58		
Xylole	0,6 "	14	50		

**Abb. 8** : *Produktion einiger organischer Primär- u. Industriechemikalien in der Bundesrepublik*



	Durchschn. Zuwachs 1973/70		Durchschn. Zuwachs 1973/70
1 Athylen	11% p.a.	7 Methanol	9% p.a.
2 Propylen	21% p.a.	8 Vinyl- u. Vinylidenchlorid	8% p.a.
3 Butylen	10% p.a.	9 Formaldehyd	8% p.a.
4 Benzol	8% p.a.	10 Acetaldehyd	3,5% p.a.
5 Toluol	10% p.a.	11 Weichmacher	14% p.a.
6 Xylol	34% p.a.	12 Phthalsäureanhydrid	6% p.a.



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Aus dem geringen Zuwachs des Erdölverbrauchs einerseits und dem weiter steigenden Bedarf andererseits kann eine zu erwartende Verknappung bzw. eine Verteuerung für Chemienaphtha in den nächsten Jahren abgeleitet werden, die teilweise schon jetzt spürbar geworden ist und sich in erhöhten bzw. steigenden Preisen besonders für kurzkettige Olefine auswirkt. Der Naphtha-Import der Bundesrepublik hatte schon 1973 25 % des Bedarfs erreicht. Dieser Anteil wird 1978 auf 50 % steigen, wenn der Gesamtverbrauch an Erdöl sich, wie prognostiziert, nicht nennenswert erhöhen, der Olefinbedarf sich aber wie geschätzt entwickeln wird. In Westeuropa wird der Naphthabedarf insgesamt stärker als in der Bundesrepublik steigen, so daß die Diskrepanz zwischen Bedarf und Verfügbarkeit noch mehr zunehmen wird, als sich aus der Betrachtung der Verhältnisse in der Bundesrepublik allein ableiten läßt.

Die Verwendung anderer Erdölfraktionen als Naphtha zur Deckung des Fehlbedarfs an Olefinen wird zwangsläufig eine Verteuerung der Chemiegrundstoffe nach sich ziehen und die Abhängigkeit der chemischen Industrie vom Erdöl weiter erhöhen.

#### 4.2.3 Chancen der FT-Synthese auf Basis von Stein- oder Braunkohle

Der Vergleich der Wärmepreise von Stein- bzw. Braunkohle mit denen von Naphtha bzw.  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen ermöglicht bei Kenntnis der spezifischen Verbräuche eine Abschätzung der Chancen der FT-Synthese für die Herstellung von Chemierohstoffen oder von Chemiegrundstoffen auf Kohlebasis.

Der Wärmepreis für aus Naphtha hergestellte  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine beträgt im gewogenen Durchschnitt das 2,5fache des Wärmepreises für Naphtha, der spezifische Verbrauch 1,8 t/t. Für eine als FT-Produkt gewonnene Wärmeeinheit sind 2,75 Wärmeeinheiten an Kohle erforderlich. Die Steinkohle der Ruhr kostet pro Wärmeeinheit 25 bis 30 % weniger als der Chemierohstoff Naphtha.

Selbst bei 100 % Selektivität der FT-Synthese zu Naphtha oder gleichwertigen Produkten würden allein die Kosten für Steinkohle etwa das zweifache des derzeitigen Naphtha-Preises ausmachen. Bei dieser Kostenrelation sind alle Überlegungen hinfällig, Chemierohstoffe auf Basis deutscher Steinkohle wirtschaftlich herstellen zu wollen.

Auch die zu erwartenden Erlöse, die man bei Ausrichtung der Synthese auf die Herstellung von Chemiegrundstoffen erwarten kann, decken gerade nur die Kosten für den erforderlichen Einsatz an Steinkohle, wenn diese in konventioneller Weise in Synthesegas umgewandelt wird.

Wesentlich günstigere Aspekte für eine wirtschaftliche FT-Produktion ergeben sich auf Basis von Braunkohle wegen ihres niedrigen Wärmepreises im Vergleich zu Steinkohle, und bei ausreichend hoher Selektivität der FT-Synthese ist die kostendeckende Produktion von Chemiegrundstoffen durchaus erreichbar. Die nachstehend zusammengefaßten Wirtschaftlichkeitsrechnungen beziehen sich daher bevorzugt auf die Herstellung von FT-Kohlenwasserstoffen auf Basis von Braunkohle über konventionelle Vergasungsverfahren.

### 4.3. Technologie der FT-Synthese

#### 4.3.1 Verfahrensstufen einer FT-Syntheseanlage

Eine FT-Syntheseanlage umfaßt im allgemeinen die Verfahrensstufen

- Herstellung von Syntheserohgas
- Reinigung des Syntheserohgases und Einstellung des für die Synthese optimalen  $H_2$  : CO-Verhältnisses
- Synthese und Primärproduktgewinnung
- Weiterverarbeitung von Primär- zu Endprodukten

Von den Gesamtkosten der Herstellung der Primärprodukte entfallen etwa 2/3 des Kapitalaufwandes und über 95 % der Kohlekosten auf die Bereitstellung des Synthesegases. In die Wirtschaftlichkeitsrechnungen wurden die Lurgi-Druckvergasung und das Koppers-Totzek-Verfahren als weitgehend ausgereifte und technisch verfügbare Kohlevergasungsprozesse einbezogen und miteinander in bezug auf ihre Eignung und ihre Wirtschaftlichkeit für verschiedene Syntheseverfahren verglichen. Die Abschätzung der Herstellkosten für die Primärprodukte wurde einschließlich der Abscheidung und der Trennung in Einzelfraktionen für die Weiterverarbeitung vorgenommen.

#### 4.3.2 Syntheseverfahren

Drei Verfahrensprinzipien wurden untersucht:

- Synthese am fest angeordneten Katalysator  
(Festbettverfahren im Rohr- oder im Stufenreaktor)
- Synthese am im Flüssigprodukt suspendierten Katalysator  
(Flüssigphaseverfahren)
- Synthese am vom Synthesegas umgewälzten Katalysator  
(Flugstaubverfahren)

### 4.3.3 Synthesegasherstellung

Unter den für die bisherige Produktionsrichtung optimalen Bedingungen beträgt das  $H_2$  : CO-Verhältnis für das

Festbettverfahren	ca. 0,7 bis 1,7
Flüssigphaseverfahren	ca. 0,5 bis 0,7
Flugstaubverfahren	ca. 2,4 bis 3,0

Das von den genannten Kohlevergasungsprozessen erzeugte Rohgas enthält  $H_2$  und CO etwa im Verhältnis von 2 : 1 bis 0,5 : 1, so daß nicht jedes Vergasungsverfahren optimal für jedes Syntheseverfahren ist. Die Aufwendungen für die Reinigung der Rohgase durch Rectisol-Wäsche, für die Konvertierung und  $CO_2$ -Abtrennung und für die eventuell erforderliche Kompression auf Synthesedruck wurden entsprechend berücksichtigt. Aufgrund des höheren Wirkungsgrades der Vergasung, des geringeren Energiebedarfs für Vergasungshilfsmittel und Kompression und der größeren Variationsbreite der Rohgaszusammensetzung weist die Lurgi-Druckvergasung leichte Vorteile auf, die jedoch bei Durchführung des Koppers-Totzek-Prozesses unter Druck zumindest egalisiert werden würden. Eine Vergrößerung der Vergasungseinheiten von bisher 25 000 bis 35 000 Nm<sup>3</sup> Rohgas/h würde die Gaserzeugungskosten merklich senken.

### 4.3.4 Synthese

Da Herstellung und Aufbereitung des Synthesegases den größten Kostenanteil des Gesamtverfahrens beanspruchen, werden die Produktionskosten eines gegebenen FT-Syntheseverfahrens im wesentlichen durch die Nutzung des Wärmeinhaltes des Synthesegases bestimmt. Das kalorische Ausbringen von FT-Primärprodukten bezogen auf den Heizwert des eingesetzten Synthesegases ergibt sich aus dem Produkt von chemischem Wirkungsgrad und  $(CO + H_2)$ -Umsatz. Die gewichtsmäßige Produktausbeute an Kohlenwasserstoffen wird unter Einbeziehung des Angebots- und Verbrauchsverhältnisses

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

von CO und H<sub>2</sub> im Synthesegas und während der Synthese ermittelt und entsprechend dem Anteil an sauerstoffhaltigen Produkten korrigiert (Tab. 14). Die günstigsten Werte für die kalorische und gewichtsmäßige Produktausbeute werden nach dem Festbett-Rohrreaktor- und nach dem Flüssigphaseverfahren erhalten.

Tabelle 14: Kalorische und gewichtsmäßige FT-Produktausbeute bezogen auf eingesetztes Synthesegas

Verfahren		Festbett- Rohrreaktor	Festbett- Stufenreaktor	Flüssigphase- verfahren	Flugstaub- verfahren
Chem. Wirkungsgrad	%	79	78	76	79
(CO + H <sub>2</sub> )- Umsatz	%	92,5	87,5	92,5	89
Kalorische Aus- beute FT-Produkte	%	73,2	68,25	70,3	70,3
Gewichtsmäßige Ausbeute FT-Produkte C <sub>1+</sub>	g/Nm <sup>3</sup>	188	177	186	177

Die Gesamtausbeute der mit dem Synthesegas eingebrachten Energie ergibt sich als Summe der chemisch gebundenen Wärme in den FT-Produkten, dem verfahrenstechnisch limitierten Wärmerückgewinn aus der Reaktionswärme und dem Heizwert des nicht umgesetzten Synthesegases (Tab. 15). Die höchste Gesamtnutzung weisen das Flüssigphase- und das Festbett-Rohrreaktor-Verfahren auf.

**Tabelle 15: Heizwert-Gesamtausbeute  
bezogen auf eingesetztes Synthesegas**

<b>Verfahren</b>		<b>Festbett- Rohrreaktor</b>	<b>Festbett- Stufenreaktor</b>	<b>Flüssigphase- Verfahren</b>	<b>Flugstaub- Verfahren</b>
<b>Chem. gebundene Wärme</b>	<b>%</b>	73,2	68,25	70,3	70,3
<b>Genutzte Reaktionswärme</b>	<b>%</b>	13	5,75	18,9	10,2
<b>Restgas-Ver- brennungswärme</b>	<b>%</b>	7,5	12,5	7,5	11,0
<b>Summe Nutzwärme</b>	<b>%</b>	93,7	86,5	96,7	91,5

#### 4.4 Herstellkosten von FT-Produktion

##### 4.4.1 Kalkulationsbasis

Für die Ermittlung der voraussichtlichen Herstellkosten von nach Fraktionen getrennten verkaufsfähigen FT-Primärprodukten  $C_{1+}$  wurden ältere und neuere Kostenermittlungen herangezogen:

- Herstellkosten in deutschen FT-Anlagen (vor 1945)
- Herstellkosten für das Festbettverfahren (Tramm 1952)
- Herstellkosten für das Flugstaub- und das Festbettverfahren (Pichler/Krüger 1970/71)
- Herstellkosten für das Flugstaubverfahren (Schulze 1974)

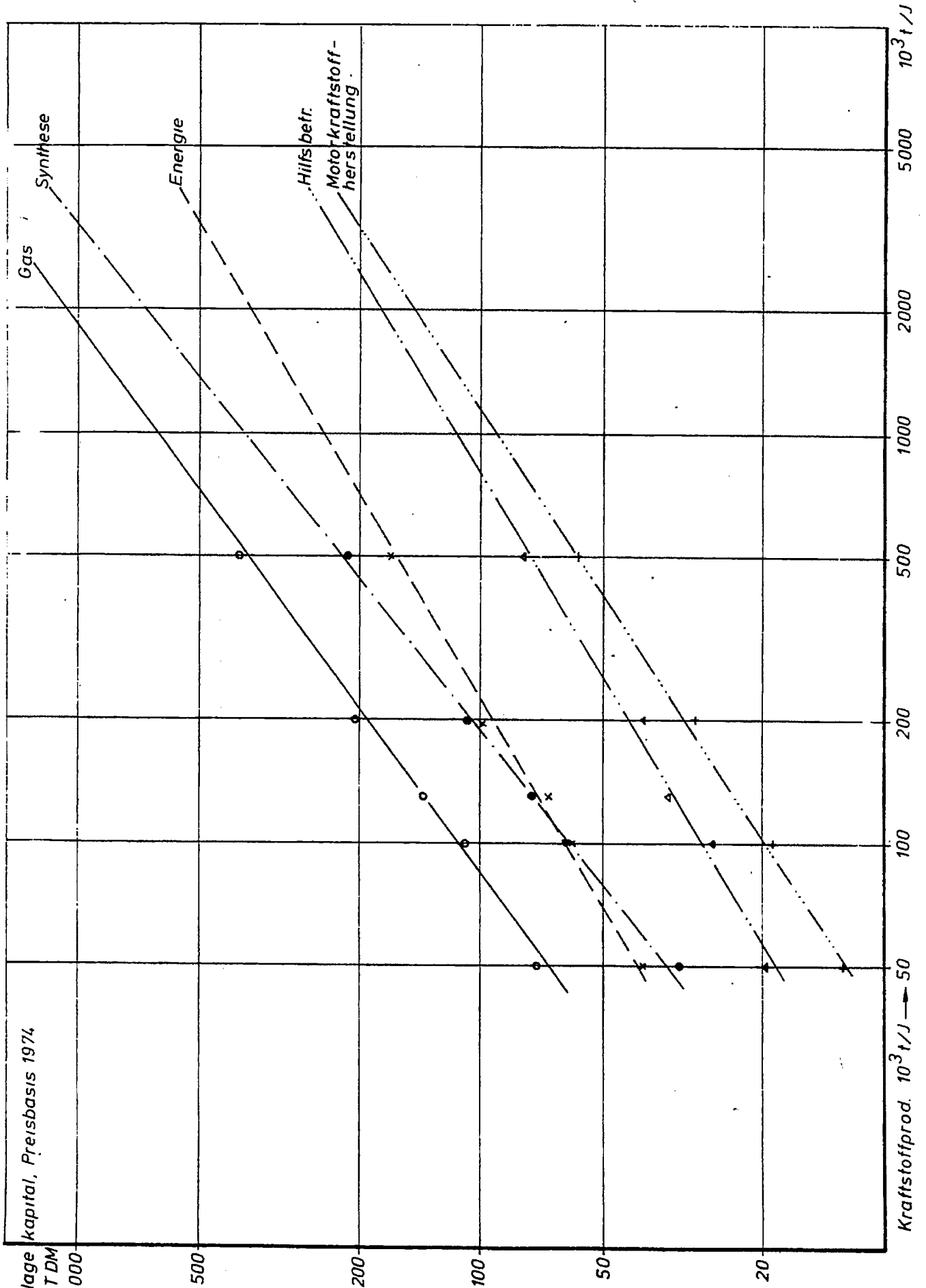
Das Festbettverfahren im Stufenreaktor wurde wegen der unzureichenden Kalkulationsgrundlagen nicht berücksichtigt.

Die unterschiedlich bezogenen Angaben über Herstellkosten wurden umgerechnet und einheitlich auf Primärprodukte  $C_{1+}$  für eine Anlage mit einer Kapazität von 1,5 Mio jato  $C_{3+}$  ausgelegt. Unter Berücksichtigung der bisherigen Preis- und Kostenentwicklungen erfolgte die Kostenermittlung für FT-Primärprodukte auf Preisbasis Ende 1974.

##### 4.4.2 Anlagekosten

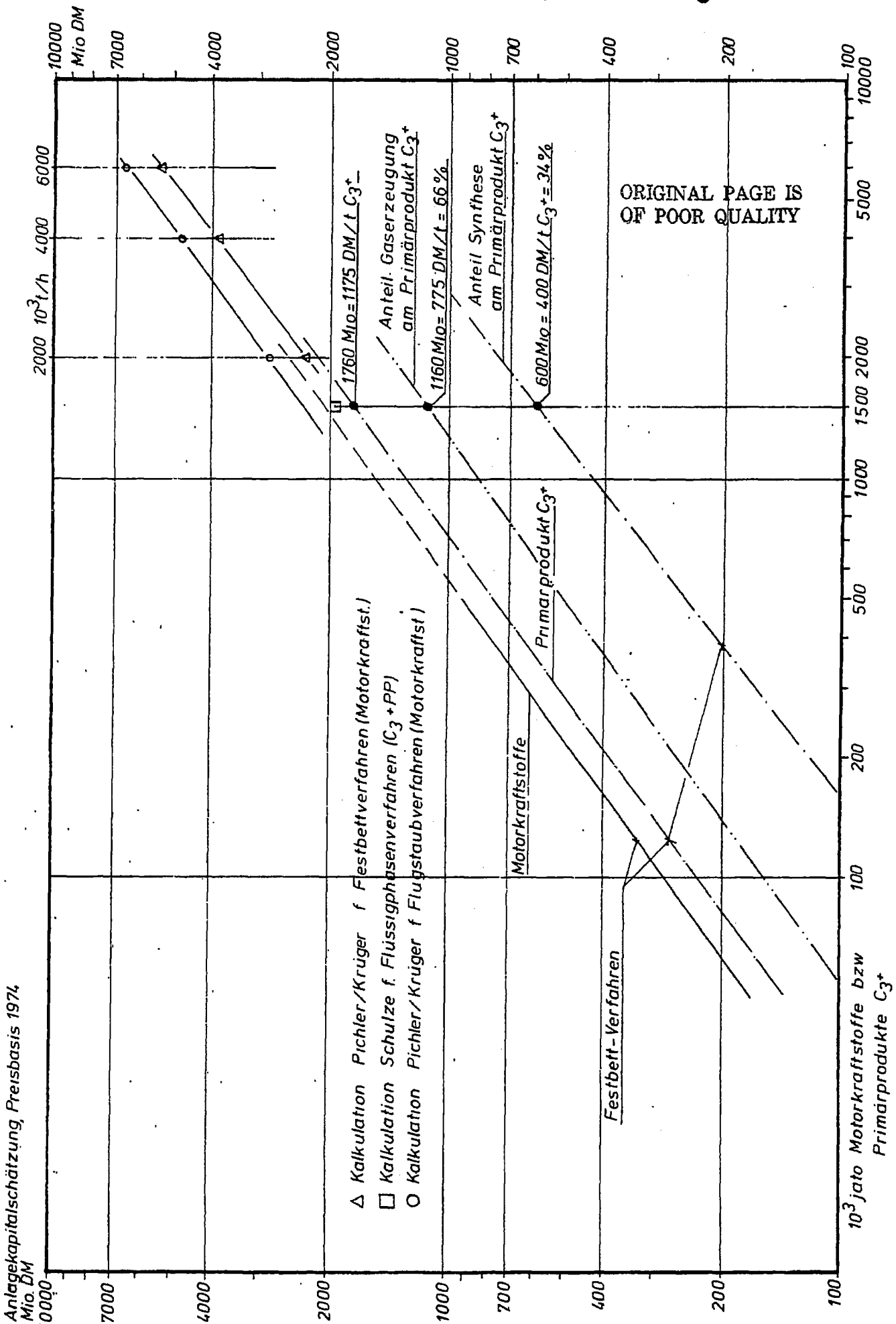
Die gewichtete Extrapolation umgerechneter Angaben aus früheren Schätzungen führt zu der in Abb. 9 (S.80) dargestellten Aufteilung des Anlagekapitalbedarfs auf die Hauptanlagegruppen eines FT-Werkes zur Produktion von Motorkraftstoffen nach dem Festbettverfahren. Die Anlagekosten eines Gesamtwerkes zur Erzeugung von Motorkraftstoffen als Summe der Einzelanlagen sind in Abb. 10 (S.81) wiedergegeben, wobei Festbett-, Flugstaub- und Flüssigphaseverfahren einbezogen wurden. Für Synthesewerke mit einer Kapazität von 1,5 Mio jato  $C_{3+}$  läßt sich unter

**Abb. 9** Schätzungsweise Anlagekapitalbedarf für die Haupt-Anlagegruppen eines FT-Treibstoffwerkes bei Anwendung des FT-Festbettverfahrens





**Abb. 10: Anlagekapital für FT-Werke zur Herstellung von Motorkraftstoffen bzw. Primärprodukten C<sub>3</sub><sup>+</sup>**



Berücksichtigung entsprechend geänderter Kostenaufteilungen (keine Herstellung von Motorkraftstoffen) folgender Anlagekapitalbedarf ableiten:

Festbettverfahren	1,76 Mrd DM
Flüssigphaseverfahren	1,94 Mrd DM
Flugstaubverfahren	2,09 Mrd DM

Für die Aufteilung der Anlagekosten auf Gaserzeugung und Synthese ergibt sich dabei folgende Abstufung:

Verfahren	Festbett		Flüssigphase		Flugstaub	
	%	DM/t C <sub>3+</sub>	%	DM/t C <sub>3+</sub>	%	DM/t C <sub>3+</sub>
Gaserzeugung	66	775	67	865	65	900
Synthese	34	400	33	430	35	495
Summe	100	1 175	100	1 295	100	1 395

Unterstellt man, daß sich die Synthesebedingungen durch die angestrebte Umstellung auf die bevorzugte Erzeugung kurzkettiger Olefine nicht wesentlich ändern, so können die Anlagekosten im wesentlichen durch Erhöhung der Kapazität der Synthesereaktoren gesenkt werden. Diesem Gesichtspunkt sollte daher bei den laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten besondere Beachtung geschenkt werden.

#### 4.4.3 Kohlebedarf

Entsprechend der erforderlichen Synthesegaszusammensetzung wurde für das Flugstaub- und das Festbettverfahren die Lurgi-Druckvergasung, für das Flüssigphaseverfahren die Vergasung nach Koppers-Totzek angenommen und der spezifische Kohlebedarf ermittelt. Pro t gebildete Produkte C<sub>1+</sub> werden benötigt:

Festbettverfahren	Flüssigphaseverfahren	Flugstaubverfahren
26,6 Gcal	27,0 Gcal	29,2 Gcal

Die höchste kalorische FT-Produktausbeute für eine gegebene Kombination von Vergasung und Synthese wird erzielt, wenn für die Lurgi-Druckvergasung die organischen Vergasungsprodukte separat gewonnen werden und wenn für das Koppers-Totzek-Verfahren auf eine Spaltung der  $C_1/C_2$ -FT-Kohlenwasserstoffe verzichtet wird. Die höchste Gesamtausbeute wird bei der Lurgi-Druckvergasung mit nachfolgender Festbett-Synthese erhalten.

#### 4.4.4 Herstellkosten der Primärprodukte

Für die Herstellkosten der Primärprodukte in einem FT-Synthesewerk mit einer Kapazität von 1,5 Mio tato  $C_{3+}$  wurden unter Annahme der jeweils günstigsten Voraussetzungen ermittelt (s. Tab. 16, S.84)

Verfahren	Herstellkosten	Kohlekostenanteil	DM/t $C_{3+}$
Festbett	510	145	
Flüssigphase	595	155	
Flugstaub	570	170	

Die Angaben sind auf den Preisstand Ende 1974 und auf Kohle-  
kosten von DM 5,--/Gcal bezogen. Wegen des hohen Anteils der  
Synthesegaserzeugung an den Herstellkosten für FT-Produkte  
wurden die Vergasung unter Einkopplung nuklearer Prozeßwärme  
und die Abhängigkeit von den Kohlekosten näher untersucht  
(Abb.11 ,S. 85) und Möglichkeiten zur Kostensenkung durch  
Verringerung des Kohleverbrauchs und des Anlagekapitalbedarfs  
als Folgen verfahrenstechnischer Änderungen diskutiert.

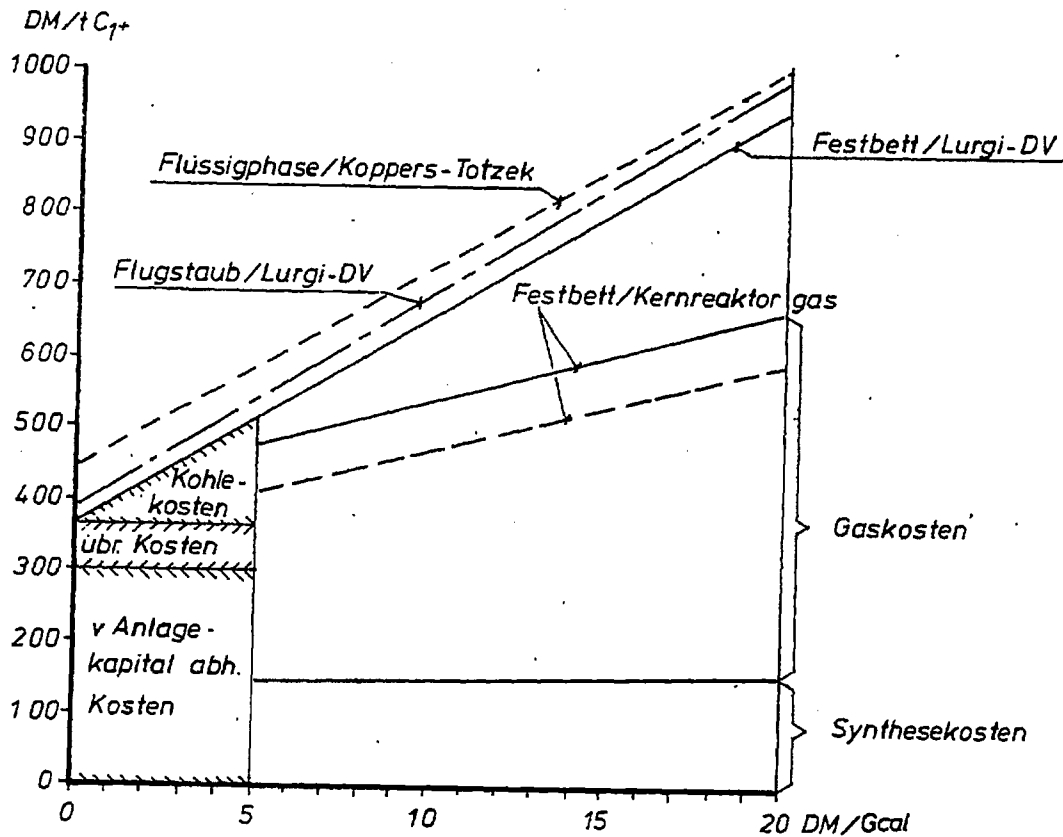
Tabelle 16: Schätzung der Herstellkosten für C<sub>3+</sub>-Primärprodukte in einer 1,5 Mio-Jato-Anlage

Syntheseverfahren	Flugstaub	Festbett	Flüssigphase
Vergasungsverfahren	Lurgi-D.V.	Lurgi-D.V.	Koppers-Totzek
1. Kohlebedarf Gcal/t C <sub>3+</sub>	32,5	27,7	29,4
2. Anlagekapital DM/t C <sub>3+</sub>	1395	1175	1295
<u>A Stoffkosten o. Kohle</u>			
Prozeßwasser	18	17	20
Chemikalien + Hilfsstoffe	27	15	35
Summe	45	32	55
Gutschriften Vergasungsnebenprodukte Sy-Nebenprod. + Restgas	36 1) 33 3)	30 2) 10 3)	- 15 3)
Summe A	./. 24	./. 8	40
<u>B Fertigungskosten</u>			
Personal einschl. Zuschl.	38	38	30
Instandhaltung 4 %	56	47	52
Abschreibung u. Zinsen 18 %	251	212	234
Steuern + Versicherg. 2 %	28	24	26
jeweils v. Anlagekapital Zinsen auf Umlaufkapital	20	20	20
Summe B	393	341	362
Summe A + B	369	333	402
Zuschlag f. Unvorherges. und Abrundung 10 %	31	32	38
Summe Verarbeitungskosten	400	365	440
Kohlekosten (5 DM/Gcal)	163	139	147
Zuschlag f. höhere Verluste und Abrundung	7	6	8
	170	145	155
Herstellkosten	570	510	595

- 1) Die v. Pichler auf Preisbasis v. 1970 angesetzte Gutschrift für Schwelprodukte und Ammonsulfat ohne Umrechnung auf 1974 beibehalten, ergänzt durch Gutschrift für Schwelbenzin mit 4,3 % a 235,-/t = 10 DM/t C<sub>3+</sub>
- 2) Wegen kleinerer Kohlevergasung 85 % v. Flugstaub
- 3) Gutschriften v. Pichler unter Berücksichtigung von O-haltigem P.P. und Restgasmenge schätzungsweise angesetzt zu: Sy-Nebenprodukt + Restgas = (28+5), (6+4), (6+9)

ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

Abb. 11 : Herstellkosten der FT-C<sub>1</sub>+Primärprodukte  
abhängig v. Gaserzeugung u. Kohlekosten



#### 4.5 Wirtschaftlichkeit einer modifizierten FT-Synthese

Die günstigste Situation, nämlich die Bereitstellung aliphatischer Grundstoffe auf Kohlebasis in dem vom Markt gewünschten Mengenverhältnis, kann bisher mit keinem der konventionellen Syntheseverfahren erreicht werden. Um zumindest die Größenordnung der für eine wirtschaftliche Durchführung einer modifizierten Synthese erforderlichen Selektivität abschätzen zu können, wurden für verschiedene Selektivitätsgrade wahrscheinliche Primärproduktzusammensetzungen unterstellt und die Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit eines Synthesewerkes mit einer Kapazität von 1,5 Mio t/ato Primärprodukten untersucht. In Abhängigkeit von den entstehenden Anteilen an Äthylen und Propylen wurden folgende Primärproduktzusammensetzungen angenommen:

Tabelle 17: Angenommene Produktverteilung für unterschiedliche Selektivitäten der Synthese

Selektivität % $C_2 + C_3$	Produktverteilung Gew.-%							100
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_6$	
30	10	18,5	14,8	11,8	9,5	7,6	27,8	100
55	10	39	22	12	7	3,8	6,2	100
70	10	57	20,8	7,6	2,6	0,9	1,1	100

Die in Abhängigkeit vom Selektivitätsgrad ermittelten Nettoerlöse für direkt verwertbare Chemiegrundstoffe, der Weiterverarbeitung (z. B. Pyrolyse) zuführbare Chemierohstoffe und für SNG sind in Tab. 18 zusammengestellt. Nimmt man einen Mittelwert von 55 % Selektivität als erreichbar an, so würden bei einer Anlagekapazität von 1,5 Mio t/ato etwa 23 % des Bedarfs an Äthylen und Propylen und etwa 27 % des Bedarfs an Butylenen und an  $C_{5+}$ -Aliphaten in der Bundesrepublik gedeckt werden können (Basis: Verbrauchszahlen 1973).

**Tabelle 18:** Schätzung der Produktaufteilung und Nettoerlöse  
einer 1,5 Mio Jato-FT-Anlage bei verschiedenen Selektivitäten

Selektivität	%	30	40	50	55	60	65	70	80
$C_n/C_{n+1}$		1,25	1,4	1,6	1,8	2,0	2,25	2,75	9,0
Äthylen	%	16,7	22,3	30,8	35,3	40,0	45,0	51,3	72
Propylen	%	13,3	16,7	19,2	19,7	20,0	20,0	18,7	8
$C_{3+}$ -Chemiegrundstoffe	%	18,0	14,8	11,6	10,0	8,4	6,8	5,2	0
Summe Chemiegrundstoffe	%	48,0	54,8	61,6	65,0	68,4	71,8	75,2	80
Äthan + Propan	%	3,3	4,4	5,6	6,1	6,7	7,2	7,8	8,9
$C_{3+}$	%	38,7	30,8	22,8	18,9	14,9	11,0	7,0	1,1
Summe Chemierohstoffe	%	42,0	35,2	28,4	25,0	21,6	18,2	14,8	10,0
Methan = SNG	%	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Summe P.P. $C_{1+}$	%	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Minimale Erlöse</b>	<b>DM/t</b>			<b>- DM/t P.P. <math>C_{1+}</math></b>					
Äthylen	800	134	178	246	282	320	360	410	576
Propylen	600	80	100	115	118	120	120	112	48
$C_{3+}$ -Chemiegrundst.	500	90	74	58	50	42	34	26	-
Äthan + Propan	300	10	13	17	18	20	22	23	27
$C_{3+}$ -Chemierohst.	250	97	77	57	47	37	27	17	3
Methan als SNG	300	30	30	30	30	30	30	30	30
Summe Bruttoerlöse		441	472	523	545	569	593	618	684
./. Lizenzen u. Vertrieb 6 %		26	28	31	33	34	36	37	41
Summe Nettoerlöse a.W.		415	454	492	512	535	557	581	643
<b>Optimale Erlöse</b>	<b>DM/t</b>								
Äthylen	800	134	178	246	282	320	360	410	576
Propylen	600	80	100	115	118	120	120	112	48
$C_{3+}$ -Chemiegrundst.	600	108	89	70	60	51	41	31	-
Äthan + Propan	350	11	15	20	21	24	26	27	31
$C_{3+}$ -Chemierohst.	300	116	93	68	57	45	33	21	3
Methan als SNG	300	30	30	30	30	30	30	30	30
Summe Bruttoerlöse		479	505	549	568	590	610	631	698
./. Lizenzen u. Vertrieb 6 %		29	30	33	34	35	37	38	42
Summe Nettoerlöse a.W.		450	475	516	534	555	573	593	656

In Abb. 12 (S.89) ist dargestellt, bei welcher Selektivität der Synthese jeweils die vom Kohlepreis und von den Synthesegaskosten abhängigen Herstellkosten der FT-Primärprodukte nach den drei untersuchten Verfahren gedeckt werden. Bei Annahme der günstigsten Voraussetzungen wird mit DM 510,--/t  $C_{1+}$  Äquivalenz zwischen Herstellkosten und Erlösen erzielt, wozu eine Selektivität der Synthese von 55 % bei Annahme minimaler und von 50 % bei Annahme optimaler Erlöse für die Einzelfraktionen gehört.

Wegen des bisher nicht vermeidbaren Methananfalls bei der FT-Synthese liegt es nahe zu prüfen, ob sich durch Kopplung von SNG- und Kohlenwasserstoff-Erzeugung wirtschaftliche Vorteile erzielen lassen. Für eine kombinierte Anlage zur Erzeugung von 1,5 Mio t/ato FT-Produkten  $C_{1+}$  und zugleich 2,5 Mrd Nm<sup>3</sup> SNG ist eine Kostensenkung der Primärprodukte von DM 510,-- auf DM 460,--/t  $C_{1+}$  zu erwarten. In Kombination mit einem SNG-Werk wären danach in einer modifizierten FT-Synthese nach dem Festbettverfahren schon nach dem derzeitigen Stand des Apparatebaus die Herstellkosten durch die Erlöse gedeckt, wenn die Synthese 34 bis 43 % Äthylen und Propylen liefern würde.



ORIGINAL PAGE IS  
OF POOR QUALITY

**Abb. 12:** Zur Deckung der Herstellkosten in einer 1,5 Mio  
jato-Anlage erforderliche Produktselektivität  
bei den FT-Verfahren

