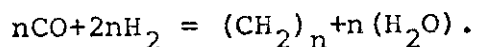


4.3. Synthese

4.3.1 Allgemeines

Die grundlegenden Arbeiten von F. Fischer und H. Pichler ¹⁾ über die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren aus den Jahren 1936 bis 1945 sowie die Ergebnisse der 1943 auf Vorschlag von H. Kölbel unter Beteiligung interessierter Firmen mit verschiedenen Eisenkatalysatoren durchgeführten "Reichsamtversuche" ^{1,2)} konnten in Deutschland vor Kriegsende keine technische Nutzung mehr erfahren. Sie zeigten jedoch eindeutig eine Überlegenheit alkalisierter Eisenkatalysatoren gegenüber den bis dahin benutzten Kobaltkatalysatoren. Alle Entwicklungsarbeiten mit technischer Zielsetzung nach 1945 gehen deshalb von der Verwendung von Eisenkatalysatoren bei mittleren Drucken (10-30 at) aus. Die primären Umsetzungen verlaufen im allgemeinen nach der schematischen Summengleichung:



Nach 1945 wurde die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren nach verschiedenen technischen Verfahrensprinzipien erprobt:

- Synthese in Festbettreaktoren mit alkalisierten Eisenfällungskatalysatoren (Arbeitsgemeinschaft Lurgi-Ruhrchemie)
- Ölumlauf-Verfahren (US Bureau of Mines)
- Synthese mit in Öl suspendierten Katalysatoren (Rheinpreußen-Koppers)
- Synthese in Wirbelbett-Reaktoren (Hydrocarbon Research Inc. und US Ölgesellschaften)
- Synthese in Flugstaub-Reaktoren (Kellogg-Comp./USA und Weiterentwicklung durch Sasol/Südafrika)

Technisch bewährt haben sich das Eisen-Festbett-Verfahren und das Eisen-Flugstaub-Verfahren, die seit 1955 bei Sasol in Betrieb sind und seither ständig verbessert und vervollkommen wurden.

4.3.2 Technische Verfahrensentwicklungen, die bisher nicht zu einer wirtschaftlichen Verwendung geführt haben

4.3.2.1 Ölumlaufverfahren, US Bureau of Mines 3,4,5)

Das beim Bureau of Mines nach 1945 untersuchte und weiterentwickelte Ölumlaufverfahren schließt sich an ältere Versuche von Duftschmid⁶⁾ und anderen bei der IG-Farbenindustrie an. Im Gegensatz zu den früheren Anordnungen mit Festbettreaktoren wird hier die Katalysatorschüttung im Reaktor durch den von unten eintretenden Öl- und Gasstrom um etwa 20 bis 30% aufgelockert. Die einzelnen Katalysatorteilchen sind etwas in Bewegung, so daß ein Zusetzen durch Kohlenstoffabscheidung vermieden wird.

Der Synthesereaktor der Versuchsanlage in Louisiana mit einer Tages-Solleistung von ca. 6,5 t enthielt etwa 7 t an Eisenkatalysator. Bei der gemeinsamen Zuführung von Öl und Gas in den Reaktor sind etwa 50% des Gases im Öl gelöst. Die Reaktionswärme wird mit dem Umlauföl ausgetragen. Über der Bett Höhe tritt ein Temperaturanstieg von ca. 14°C auf. Als optimales Kreislaufverhältnis werden ein Teil Frischgas CO/H₂ = 1,0 auf einen Teil Restgas angegeben.

Für einen Umsatz von 80%, bezogen auf das frische Synthesegas, wird folgende Produktverteilung mitgeteilt:

Tabelle 4-26: Produkte des Ölumlaufverfahrens 5)

	Vol. %
Benzin (bis Siedeende 210°C)	62,8
Dieselöl (210-316°C)	12,0
Krackeinsatz und Umlauföl (316-450°C)	11,1
Paraffin (> 450°C)	14,1
	<u>100,0</u>
	=====

Die Ausbeute an C_1+C_2 -Kohlenwasserstoffen beträgt nach ähnlichen vom Bureau of Mines in Bruceton durchgeführten Versuchen in einer kleineren Anlage ca. 30 g/Nm^3 umgesetztes Synthesegas ($\text{CO}+\text{H}_2$)⁴⁾. Schwierigkeiten, die bei der Durchführung dieses Verfahrens auftraten, betrafen den Katalysator-Abrieb und -Zerfall. Eine nicht ausreichende Schwefelreinheit der Umlaufölfüllung führte zunächst zu einer schnellen Katalysatorvergiftung.

4.3.2.2 Flüssigphase-Synthese (Rheinpreußen-Koppers)

Über Laborversuche zur Synthese im flüssigen Medium wurde von F. Fischer⁷⁾ und Mitarbeitern bereits 1930 berichtet. Diese Verfahrensvariante wurde eingehend von H. Kölbel und Mitarbeitern^{8,9)} bearbeitet. 1952-1953 wurden halbertechnische Versuche in Zusammenarbeit der Firmen Rheinpreußen AG und Heinr. Koppers GmbH durchgeführt.

Das Verfahrensschema der Versuchsanlage zeigt Abb. 4-14⁸⁾.

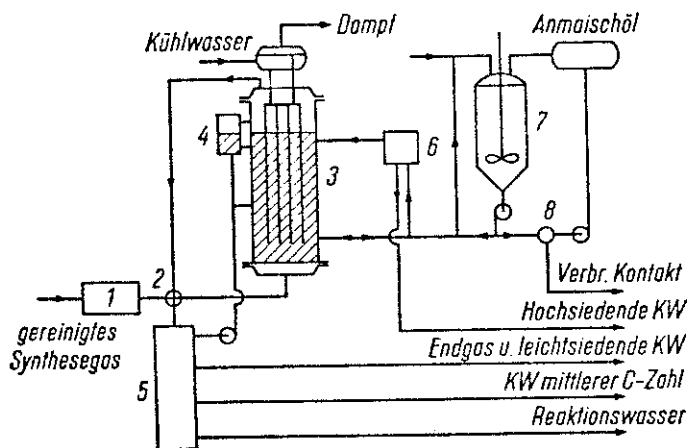


Abb. 4-14: Flüssigphase-Synthese
(1) Kompressor, (2) Wärmeaustauscher,
(3) Reaktor, (4) Standregler, (5) Produktabscheidung, (6) Druckfilter, (7) Kontakt-Maische,
(8) Schleuder

Der feinkörnige Eisenkatalysator (ca. 5μ Korngröße) ist im Reaktor in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen suspendiert. Die Kontaktsuspension wird vom Synthesegas in Form von Blasen durchströmt. Die Reaktionswärme wird durch in die Suspension eingehängte Kühlrohre mit Druckwasser abgeführt. Leichter siedende Kohlenwasserstoffe verlassen mit dem Endgas den Reaktionsraum. Höher siedende Kohlenwasserstoffe werden aus einem äußeren Umlauf der Suspension gewonnen, wobei der Katalysator abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt wird.

Betriebsergebnisse unter Versuchsbedingungen einer bevorzugten Bildung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe geben die Tabellen 4-27 und 4-28. Die Ergebnisse beziehen sich auf einmaligen Gasdurchgang (ohne Kreislauf).

Tabelle 4-27: Betriebsergebnisse der Flüssigphase-Synthese-Versuchsanlage

Wirksames Reaktorvolumen	10 m ³
Eisen-Fällungskatalysator	880 kg
Druck	12 at
Temperatur	268°C
CO/H ₂ -Verhältnis	1,5
Synthesegas	2 700 Nm ³ /h
CO+H ₂	2 300 Nm ³ /h
CO-Umsatz	91%
CO+H ₂ -Umsatz	89%
Ausbeute, Erzeugung	
C ₁ +C ₂ 12 g/Nm ³ CO+H ₂	= 0,66 t/Tag
C ₃ 166 g/Nm ³ CO+H ₂	= 9,16 t/Tag
Sauerstoffhaltige Verbindungen im Reaktionswasser	3 g/Nm ³ CO+H ₂ = 0,17 t/Tag

Tabelle 4-28: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (C₃+)

	Gew. %	Olefinanteil %
C ₃ -C ₄	18	72
Benzin (25-190°C)	68	74
Dieselöl (190-310°C)	11	45
über 310°C Sdp.	3	-

Als Vorzüge des Flüssigphasen-Verfahrens werden u.a. der hohe Umsatz bei einmaligem Gasdurchgang, nur niedrige Temperaturunterschiede im Reaktor, die Anwendbarkeit von Synthesegas mit hohem CO/H_2 -Verhältnis und eine große Flexibilität in Bezug auf die erzeugten Produkte betont.

Nachteilig scheint ein vergleichsweise schnelles Absinken des Umsatzes zu sein (halbtechnischer Maßstab).

4.3.2.3 Hydrocol-Wirbelschichtverfahren

Zur Durchführung der Benzinsynthese in großen Reaktoreinheiten wurde in den Vereinigten Staaten von der Hydrocarbon Research Inc. in Zusammenarbeit mit verschiedenen Gesellschaften der amerikanischen Ölindustrie ein Wirbelbettverfahren entwickelt (10,11,12) und 1950 in Brownsville, Texas, in den großtechnischen Maßstab übertragen (Soll-Leistung 360 000 t/a). Das Synthesegas wurde durch partielle Verbrennung von Erdgas unter Druck erzeugt. Abb. 4-15 bringt ein schematisches Bild eines Wirbelschichtreaktors.

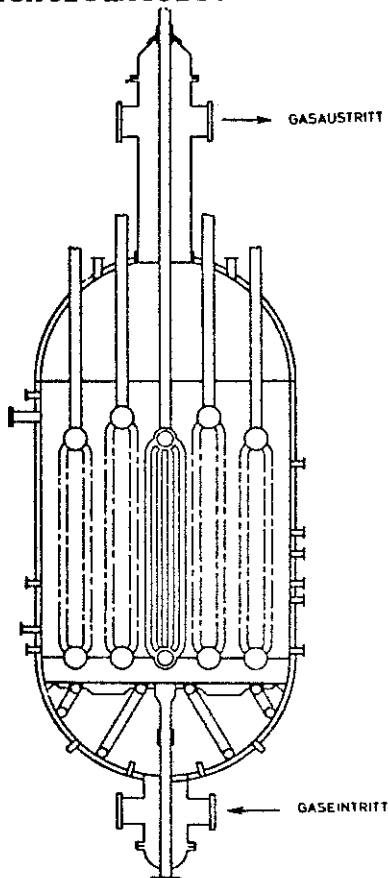


Abb. 4-15: "Hydrocol"-
Wirbelschicht-
reaktor

Der Reaktor enthält 175-200 t Eisenkatalysator. Die Reaktionswärme wird durch in den Reaktionsraum eingehängte vertikale Rohrbündel mit Druckwasser abgeführt. Das Produktgas wird mit Zyklonen und Filtersystemen von Katalysatorstaub befreit.

Als Reaktionsbedingungen wurden 300-330°C, 26-31 at, H₂/CO-Verhältnis 1,8-2,0, Kreislaufverhältnis 2 und ein Umsatz von 90-95% angegeben bei einer Ausbeute von 165 g C₃+ pro Nm³ umgesetztes CO+H₂-Gemisch.

Eingehende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurden von A.W. Weitkamp und Mitarbeitern veröffentlicht ¹³⁾.

Danach verteilen sich die z.B. bei 315°C und 18 at erzeugten Kohlenwasserstoffe entsprechend Tabelle 4-29 auf die verschiedenen C-Zahlfraktionen und Kohlenwasserstofftypen.

Tabelle 4-29: Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe eines Wirbelbett-Syntheseproduktes

C-Zahl	Gew. %	Anteil, Vol. %		
		Paraffine	Olefine	Aromaten
1	8,9	100	0	0
2	7,8	76,8 (a)	23,2 (a)	0
3	15,9	18,5 (a)	81,5 (a)	0
4	13,9	13,4 (a)	88,6 (a)	0
5	11,5	12,7 (a)	87,4 (a)	0
6	8,6	12,8	86,9	0,3
7	6,6	12,4	83,9	3,7
8	5,0	13,2	81,4	5,4
9	3,9	15,0	77,5	7,5
10	3,0	15,1	72,7	12,2
11	2,4	15,4	73,6	11,0
12	1,8	16,2	68,2	15,6
13	1,4	15,4	62,9	21,7
14	1,1	16,5	63,6	19,9
15	1,0	17,4	--	--
16	0,9	--	--	--
30(b)	6,3	--	--	--

(a) Werte in Gew. %

(b) Mittlere C-Zahl des Destillationsrückstandes

Die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe liegt im Benzin- und Flüssiggasbereich. Der Olefingehalt ist sehr hoch. Bei der hohen Reaktionstemperatur bilden sich auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

4.3.3 Technisch-wirtschaftlich durchgeführte Verfahren der Kohlenwasserstoffsynthese

4.3.3.1 Eisen-Festbett-Mitteldruck-Synthese

4.3.3.1.1 Durchführung der Festbettsynthese

Die Probleme der Abführung der stark exothermen Reaktionswärme in Verbindung mit der Notwendigkeit einer genauen Einhaltung der Reaktionstemperatur wurden bereits bei der ersten technischen Durchführung der Mitteldrucksynthese mit Druckwasserreaktoren prinzipiell gelöst, in denen eine Vielzahl von mit Katalysator gefüllten Röhren von siedendem Wasser umgeben ist, dessen Temperatur über den Dampfdruck geregelt wird. Die Reaktorentwicklung der Arbeitsgemeinschaft Lurgi-Ruhrchemie in Verbindung mit einer Optimierung der Synthesebedingungen und einer Weiterentwicklung der Eisenkatalysatoren führte zu größeren leistungsfähigen Einheiten, in denen mehr als die 20fache Produktmenge im Vergleich zu den Reaktoren älterer Bauweise erzeugt werden kann ^{14,15,16,17,18}.

Ein Reaktor (Abb. 4-16) von 3 m Durchmesser und 17 m Höhe enthält 2 052 mit Katalysator gefüllte Röhre von 5 cm Durchmesser und 15 m Länge mit insgesamt 40 m³ (35 t) Katalysator. Der Synthesedruck beträgt ca. 25 at. Mit fünf Reaktoren, von welchen einer ursprünglich als Reserve bestimmt war, werden bei Sasol jährlich 80 000 t Syntheseprodukte (C₃+) erzeugt (1966) ¹⁹, bei einem Durchsatz an Synthesegas (H₂/CO = 1,8) von 24 000 Nm³/h je Reaktor.

Das bei Sasol durch Lurgi-Druckvergasung erzeugte Synthesegas enthält ca. 13 Vol.% Methan (nach Rectisolreinigung). Es

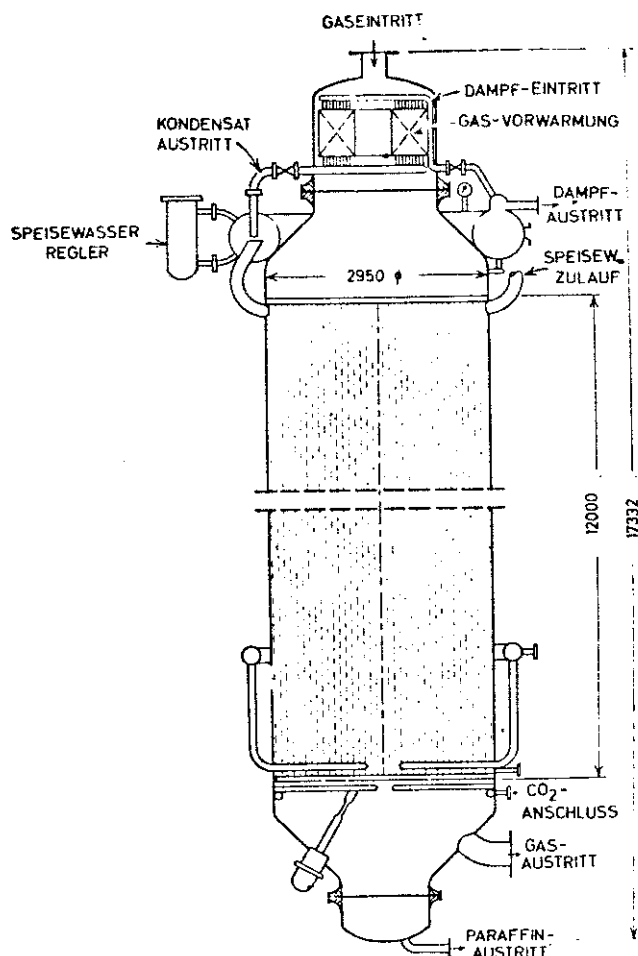


Abb. 4-16: Festbett-Reaktor (Lurgi-Ruhrchemie)

wird vor Eintritt in die Festbettreaktoren mit der doppelten Menge an Syntheserestgas vermischt und durch Wärmeaustausch mit dem heißen Reaktionsgas vorgewärmt. Der CO-Umsatz bezogen auf Frischgas wird auf ca. 70% eingestellt. Im Restgas beträgt das H_2/CO -Verhältnis etwa 2,0-2,2% und der Methangehalt ca. 25%. Das Restgas kann als Ferngas oder nach Reformierung an einem Nickelkatalysator mit Sauerstoff und Wasserdampf als frisches Synthesegas Verwendung finden.

Bei der hohen Raumgeschwindigkeit von etwa 600 Nm^3 Synthesegas + 1200 Nm^3 Kreislaufgas je m^3 Katalysator und Stunde und dem begrenzten $CO+H_2$ -Umsatz pro Durchgang erniedrigen sich die CO - und H_2 -Partialdrucke über der Katalysatorbettlänge nicht stark und auch der H_2O -Partialdruck wächst nicht stark an.

Die Umsetzung kann gleichmäßig über der Reaktionsrohrlänge erfolgen und die Reaktionswärme entsprechend gleichmäßig abgegeben werden. Größere Anteile der Reaktionswärme verlassen mit dem Restgas den Reaktionsraum und können in nachgeschalteten Wärmeaustauschern nutzbar gemacht werden.

Als Katalysator wird ein Eisenfällungskontakt verwendet. Die Reaktionstemperatur wird mit langsam sinkender Aktivität des Katalysators im Laufe einer Betriebszeit von mehr als 6 Monaten von etwa 220 auf 240°C erhöht. Die Erzeugung an Festbettprodukten der Sasol konnte nicht zuletzt durch Erniedrigung des Schwefelgehaltes des Synthesegases (mit Hilfe des Rectisolverfahrens) von dem ursprünglich geforderten Wert von 2,0 mg S/Nm³ auf 0,02 mg S/Nm³ von zunächst 53 000 auf 80 000 jato (1966) gesteigert werden ¹⁹).

Abb. 4-17 gibt ein Verfahrensschema der Festbett-Mittel-drucksynthese.

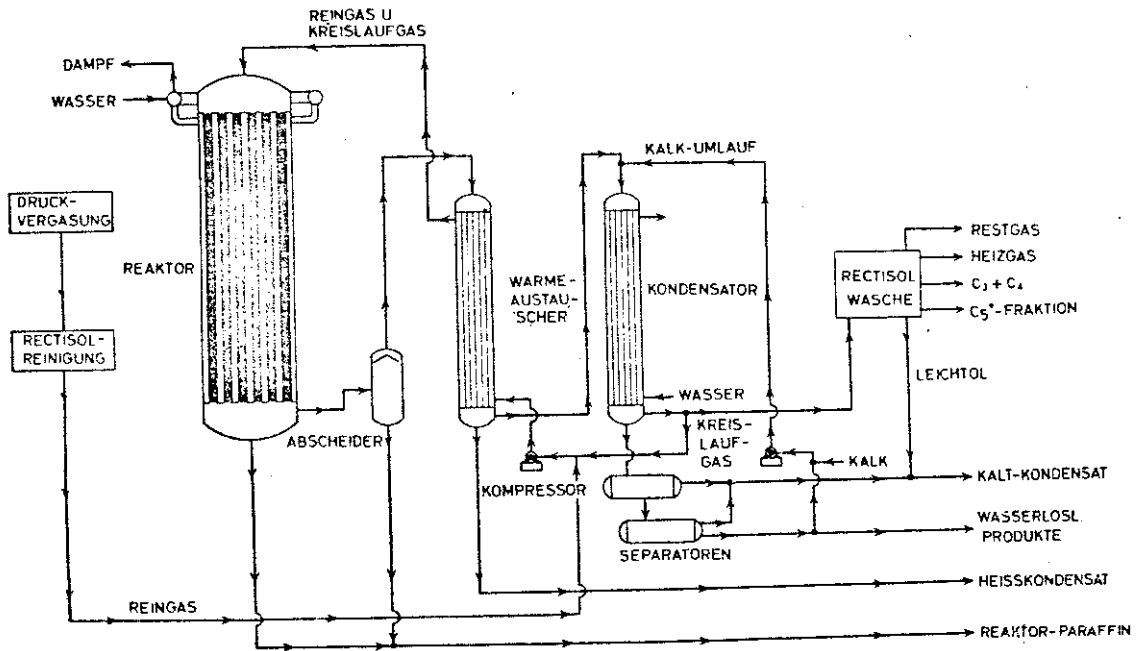


Abb. 4-17: Verfahrensschema der Fe-Festbett-Mittel-drucksynthese

4.3.3.1.2 Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Festbett-
synthese ¹⁷⁾ -----

Die Reaktionsprodukte der Festbettssynthese erstrecken sich über den Bereich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von Methan bis Hartparaffin. Neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen auch kleinere Mengen an Alkoholen (hauptsächlich n-Alkanole-1) und Spuren von Carbonylverbindungen und Säuren, von denen bevorzugt die niedrigen Homologen mit dem Reaktionswasser anfallen. Durch die stufenweise Kühlung des Reaktionsproduktes findet bereits eine grobe Trennung nach Siedebereichen statt.

Die ursprüngliche Planung der Sasol von 53 000 t primärer Festbettssyntheseprodukte C_3+ sah folgende Produktverteilung vor:

- 16 000 t Reaktorkondensat
- 12 500 t Heißkondensat (mittelsiedende Kohlenwasserstoffe)
- 8 300 t Kaltkondensat (leichtere Kohlenwasserstoffe, ohne Reaktionswasser)
- 2 600 t wasserlösliche Alkohole
- 3 000 t C_8+
- 5 300 t C_5-C_7 Produkte der Restgas-Heptan-
- 5 300 t C_3-C_4 Kaltwäsche

Die C_3- , C_4 -Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Olefinanteil können zu Polymerbenzin verarbeitet werden.

Durch Atmosphärendruck- und Vakuumdestillation werden die Produkte, deren Mengenanteile durch Variation der Verfahrensbedingungen in weiten Grenzen variiert werden können, in Benzin, Dieselöl, Heizöl und verschiedene Paraffinfraktionen getrennt. Das bei der Festbettssynthese anfallende Paraffin ist ein besonders erwünschtes Erzeugnis. Es wird nach bekannten Verfahren in eine größere Zahl marktgängiger Produkte zerlegt.

Eine "Paraformer"-Anlage ermöglicht jedoch - wenn die Marktlage es erfordert - die Erniedrigung des Molekulargewichtes höherer Paraffinfraktionen durch thermisches Spalten z.B. zur Erhöhung des Anteils an Mittel- und Weichparaffin auf Kosten von Hartparaffin oder zur Erzeugung von Dieselöl und Benzin aus der "waxy oil"-Fraktion.

In der "Hot-Refining"-Anlage werden Benzinfraktionen bei 400°C in der Gasphase über Bauxit geleitet, um die in ihnen enthaltenen Alkohole zu dehydratisieren und α -Olefine weitgehend in Olefine mit innenständiger Doppelbindung, die eine bessere Klopffestigkeit aufweisen, umzuwandeln.

Das Reaktionswasser der Festbettsynthese wird zur Gewinnung sauerstoffhaltiger Produkte, besonders von Alkoholen und kleinen Mengen an organischen Säuren, nach bekannten Methoden aufgearbeitet.

4.3.3.1.3 Produkte der Festbett-Synthese

Die Ausbeute an primären Reaktionsprodukten C_3+ beträgt ca. 90% des umgesetzten Kohlenstoffs. Nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Aufarbeitung der primären Reaktionsprodukte wird beispielsweise folgende Gewichtsverteilung der erzeugten Produkte erhalten (Tabelle 4-30):

Tabelle 4-30: Gewichtsverteilung der Produkte der Festbettsynthese

	%
Flüssiggas (C_3-C_4)	5,6
Benzin (C_5-C_{11})	33,4
Mittelöl (Dieselöl, Heizöl)	16,6
Gatsch	10,3
Mittelparaffin (Fp 57-60°C)	11,8
Hartparaffin (Fp 95-97°C)	18,0
Alkohole (wasserlöslich)	4,3
Säuren	Spuren

Der Olefingehalt der C₃-C₄-Fraktion liegt über 50%. Tabelle 4-31 bringt den Gehalt der primären flüssigen Syntheseprodukte an Paraffinen, Olefinen und Alkoholen.

Tabelle 4-31: Zusammensetzung der Flüssigprodukte des Festbettverfahrens

Fraktion	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈
Paraffine, Vol.%	45	55
Olefine, Vol.%	50	40
Alkohole, Vol.%	5	5
Organ. Carbonyl- verbindungen, Vol.%	Spuren	Spuren

Eine genaue Analyse der Vielzahl an Verbindungen, aus denen sich die Syntheseprodukte aus Kohlenoxid und Wasserstoff zusammensetzen, ist seit Einführung der Kapillargaschromatographie möglich ²⁰⁾.

Als Beispiel ist in Tabelle 4-32 die Zusammensetzung der C₇-Kohlenwasserstoff-Fraktion wiedergegeben. Die Tabelle enthält zum Vergleich auch die entsprechenden Werte für ein Produkt der im nächsten Kapitel zu besprechenden Flugstaubsynthese.

Die C₇-Kohlenwasserstoff-Fraktion der Festbettsynthese (Sasol) besteht zu über 91% aus n-Aliphaten. Davon entfällt etwa die Hälfte auf n-Heptan. n-Hepten-1 macht etwa 2/3 der n-Olefin-Fraktion aus. Während die Heptene-2-cis und -trans noch in relativ großer Menge auftreten, ist der Gehalt an cis- und trans-Hepten-3 nur sehr niedrig.

Die große Zahl der verzweigten Paraffine und Olefine besteht mengenmäßig bevorzugt aus Monomethylaliphaten. Naphthene und Toluol konnten im Produkt der Festbettsynthese nur in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Tabelle 4-32: Zusammensetzung der C₇-Kohlenwasserstoff-Fraktion der Festbett- und Flugstaubsynthese (Gew.%)

Verbindung	Festbett	Flugstaub
n-Heptan	46,3	13,3
2-Methylhexan	2,1 (1,1)	6,7 (2,2)
3-Methylhexen-1	(1,0)	(4,5)
3-Methylhexan	2,6 (1,3)	7,7 (2,7)
5-Methylhexen-1	(1,3)	(5,0)
2,3-Dimethylpentan	0,3	0,3
3-Äthylpentan	0,2	0,7
n-Hepten-1	28,3	36,9
cis-n-Hepten-2	6,7	5,4
trans-n-Hepten-2	8,7	6,6
cis-n-Hepten-3	0,4	0,8
trans-n-Hepten-3	0,8	0,7
2-Methylhexen-1	0,9	3,8
4-Methylhexen-1	0,8	5,0
3-Methyl-cis-hexen-2	0,1	0,4
2-Methyl-hexen-2		0,4
3-Methyl-trans-hexen-2		0,6
4-Methyl-cis-hexen-2	0,2	1,5
4-Methyl-trans-hexen-2	0,1	1,2
5-Methyl-cis-hexen-2	0,2	0,4
5-Methyl-trans-hexen-2	0,1	0,4
2,3-Dimethyl-penten-2	0,05	0,8
2,4-Dimethyl-penten-1		0,8
3,4-Dimethyl-penten-1		0,8
Naphthene	0,4	3,5
Toluol	0,1	2,1
unbekannt	0,7	
Summe d. Paraffine	100,0	100,0
Summe d. Olefine	49,2	19,2
Summe d. geradkettigen Aliphaten	49,6	72,4
Summe d. verzweigten Aliphaten	91,2	63,7
	7,6	29,9

Die Änderung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung mit dem Molekulargewicht der Fraktionen geht aus den folgenden Abbildungen hervor (Abb. 4-18, 4-19, 4-20).

Der Olefinanteil erniedrigt sich langsam von ca. 50 Gew.% bei C_6 auf 36 Gew.% bei C_{12} . Der α -Olefinanteil in den n-Olefin-Fractionen C_6 bis C_{12} liegt bei 60 Gew.% (Abb. 4-18).

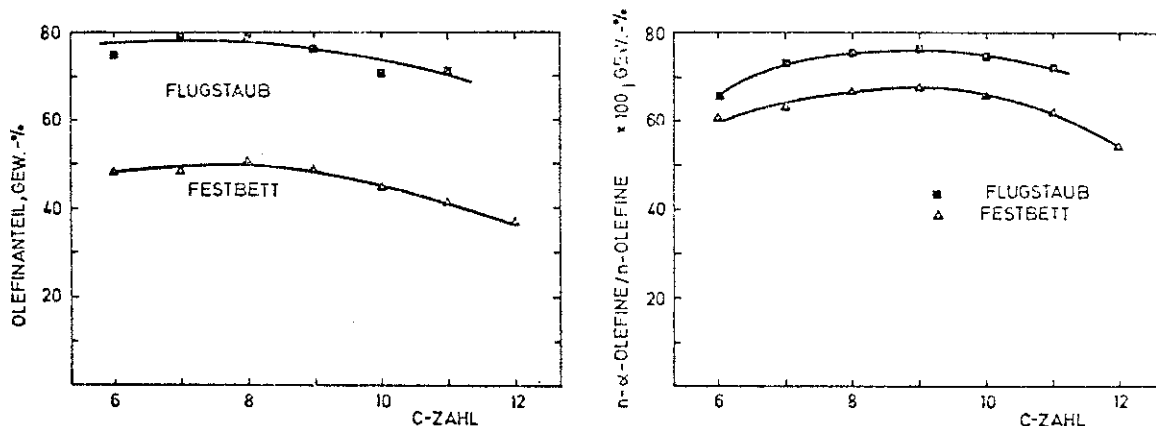


Abb. 4-18: (a) Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen
(b) α -Olefinanteil in den n-Olefin-C-Zahlfraktionen

Produkte der Eisen-Festbett- und Flugstaub-synthese

Der niedrige Anteil der Monomethylaliphaten fällt von C_6 nach C_{15} mit zunehmender C-Zahl von ca. 8 auf 6 Gew.%. Der Gehalt an Dimethylaliphaten bleibt im Bereich C_6 bis C_{12} unter 1 Gew.% (Abb. 4-19 a und b).

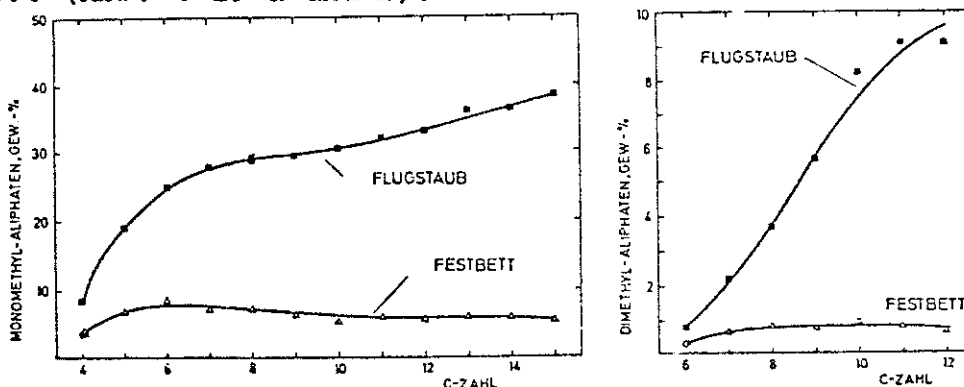


Abb. 4-19: Gehalt an Monomethyl- (a) und Dimethylaliphaten (b) in Abhängigkeit von der C-Zahl der Fraktionen in Produkten der Eisen-Festbett- und Flugstaub-synthese