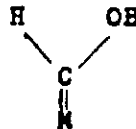


- Start und Kettenwachstum durch Wechselwirkung des Primärkomplexes mit dem Synthesegas oder mit bereits gebildetem und wieder adsorbiertem Produkt. Das Wachstum besteht dann in einer Polymerisation oder Kondensation,
- Kettenabbruch, z. B. durch Hydrierung oder durch Reaktion der wachsenden Kette mit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

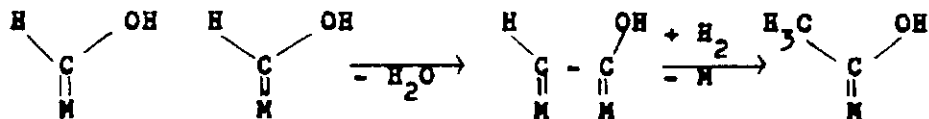
1.2.2 Reaktionsmechanismus

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

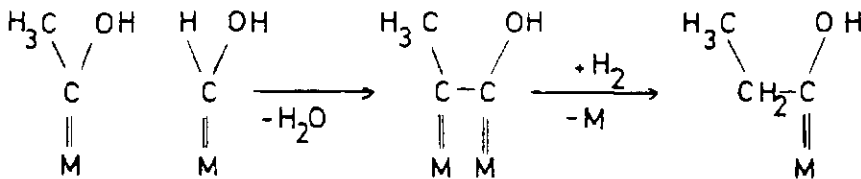


aus dem durch Hydrierung und Wasserabspaltung Methan entstehen kann oder der mit einem zweiten Oberflächenkomplex unter Knüpfung einer C-C-Bindung und Abspaltung von Wasser einen C₂-Komplex bilden kann:

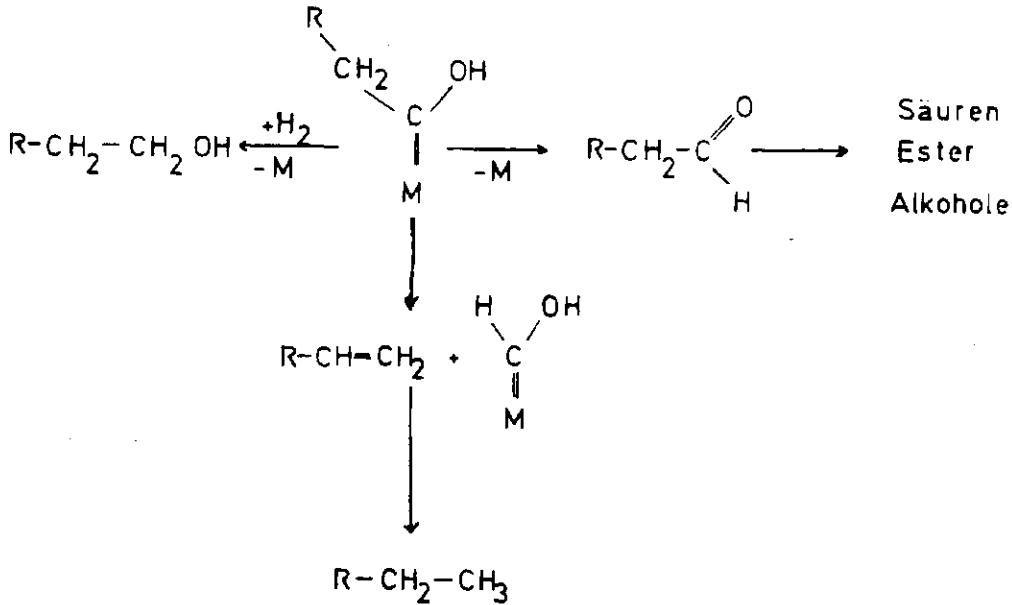


ORIGINAL PAGE IS
OF POOR QUALITY

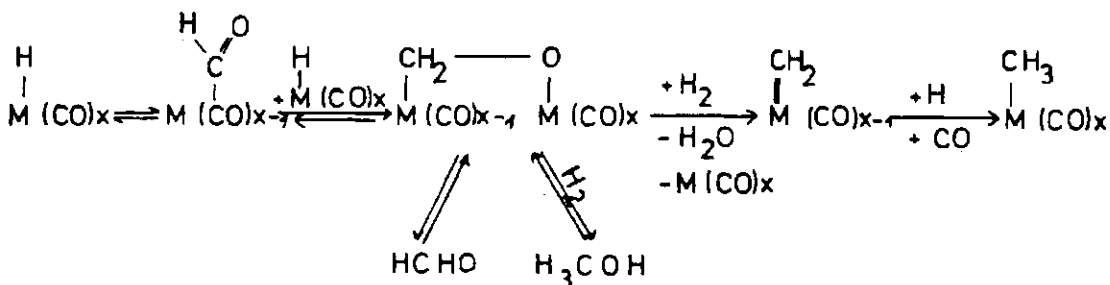
Nach Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Hydrierung besteht wiederum die Möglichkeit, durch Kondensation und Hydrierung die Kohlenstoffkette schrittweise um ein C-Atom zu verlängern.



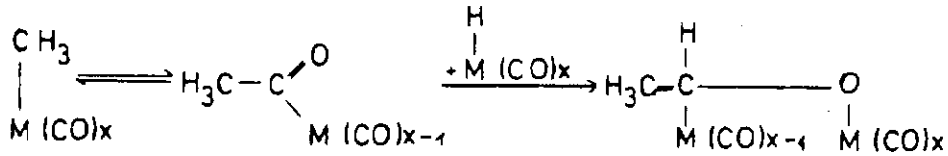
Die Ablösung der während der Wachstumsschritte am Metall fixierten Kohlenstoffkette, die stets noch eine Hydroxylgruppe am Anfang-C-Atom trägt, erfolgt unter Bildung von Aldehyden, Alkoholen, Säuren, Estern, Olefinen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechend folgendem Reaktionsschema:



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

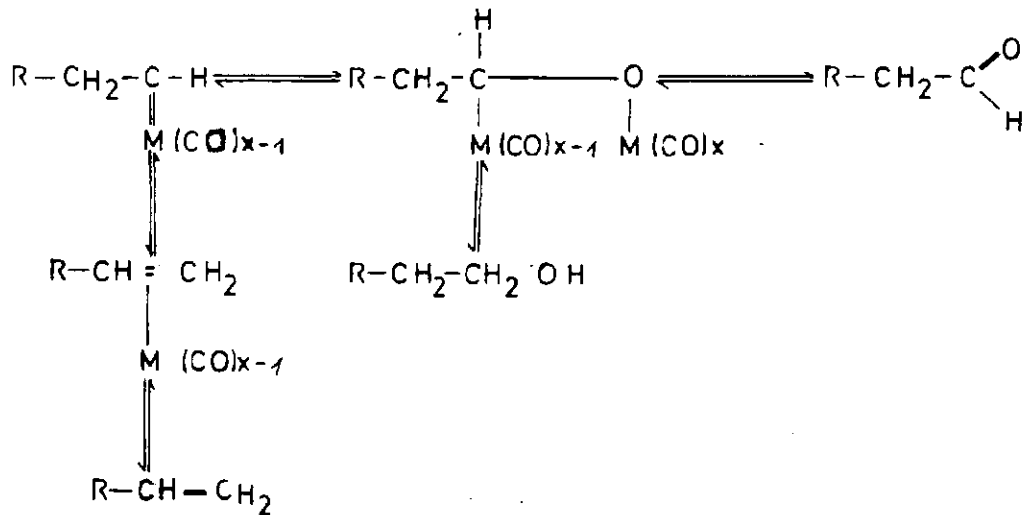


aus der wiederum entweder durch Hydrierung Methan oder unter Einschlebung eines carbonylartig gebundenen Kohlenoxid-Liganden in die Metall-Kohlenstoffbindung ein neuer aldehydischer Komplex entsteht



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 Wider-

spruch zu den experimentellen Befunden steht. So ließ sich der Primärkomplex $M = C \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, dessen Bildung nach quantenmechanischen Berechnungen energetisch begünstigt sein sollte, in- zwischen 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 H₂ stets im stöchiometrischen Verhältnis des Primärkomplexes, nämlich 1 : 1. Ein weiterer Nachweis erfolgte durch Sorptionskalometrie von CO:H₂-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 H₂. 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:H₂-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 C₂-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.

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

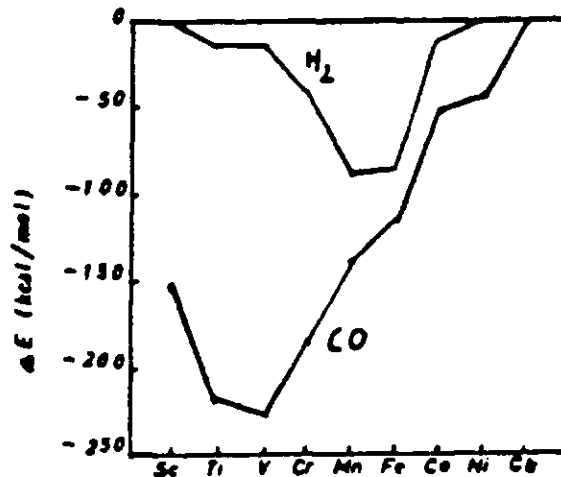
Der für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmende Schritt - Stofftransportvorgänge beeinflussen aufgrund der mit ca. 20 bis 25 kcal hohen Aktivierungsenergie der Synthese wahrscheinlich nicht die Makrokinetik - beruht offenbar darauf, daß der schlechter adsorbierte Wasserstoff mit dem an der Oberfläche 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 H₂ 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 H₂ 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 Alkalisalze 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 kurzkettiger 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 Verfahrensschema 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 Syntheseprinzips 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 m^3 Eisen-Fällungskatalysator werden bei 25 bar und 220 bis 250 °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 (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 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-Syntheseeinrichtungen nach dem Gasphase-Festbettverfahren

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

2.2.2 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 Kokasfengas) 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 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 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 kg Produkten C_{3+} pro m^3 Reaktionsraum und Stunde entsprach. In der Demonstrationsanlage wurde eine Katalysatorleistung von 400 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 t/a an Primärprodukten liegen Schätzungen vor. Als maximale Leistung werden etwa 1 550 t/a Produkte pro m³ 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 ₂)	1,5	1,5
Synthesegas-Menge (Nm ³ /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 ₂ insgesamt (Nm ³ /h)	2 300	1,1
pro m ³ Reaktionsraum (Nm ³ /h)	230	183
pro kg Fe (Nm ³ /h)	2,6	2,45
Mittlere Synthesetemperatur °C	268	266
CO-Umsatz %	91	90
CO+H ₂ -Umsatz %	89	88
Syntheseprodukte, bez. auf eingesetztes CO+H ₂		
Kohlenwasserstoffe C ₁₊ (g/Nm ³)	178	176
C ₁ + C ₂ (g/Nm ³)	12	11
C ₃₊ (g/Nm ³)	166	165
O-haltige Produkte im Synthesewasser (g/Nm ³)	3	2
Raum-Zeit-Ausbeute an Produkten C ₁₊ incl. O-Produkten in ³ / ₂₄ h (kg/m ³ Reakt.-Raum)	930	740

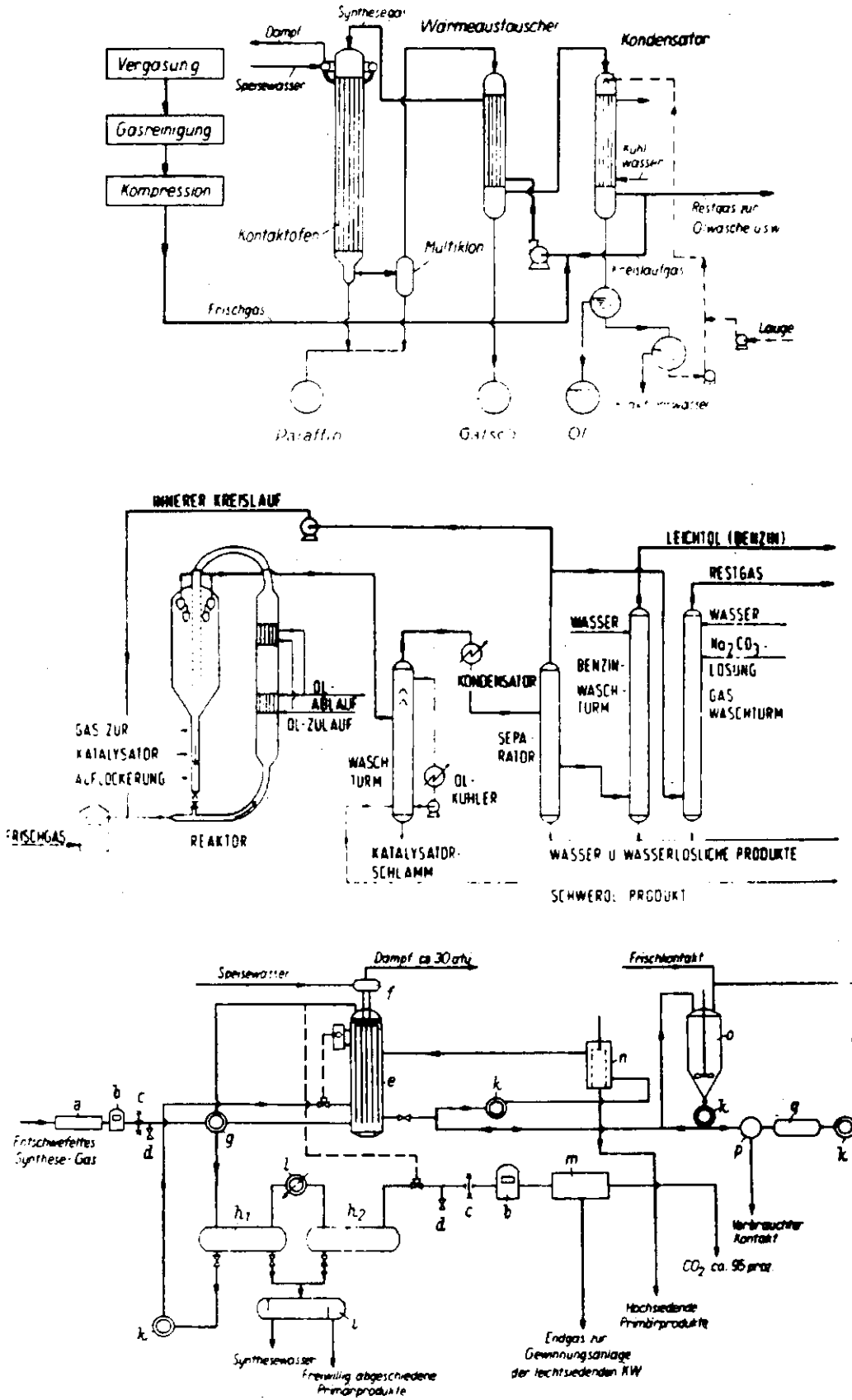


Abb. 6: Verfahrensschemata der Gasphase-, Flugstaub- und Flüssigphasesynthese (von oben nach unten)

2.3 Produktpalette und Flexibilität

2.3.1 Gasphaserverfahren

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 Gasphaserverfahren 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_2O und SiO_2 aktivierten Standardkatalysator. An einem durch Sinterung eines Oxidgemisches (Fe_3O_4 , CuO, ZnO, K_2O) 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)¹⁾**

	A		B		C	
	(Gew.-%)	Olefin- geh. (%)	(Gew.-%)	Olefin- geh. (%)	(Gew.-%)	Olefin- geh. (%)
C ₃ /C ₄	10,6	ca. 50	23,0	68-70	23,0	80
C ₅ /C ₁₀	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 ₁ -C ₄	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: Gasphasesynthese,
S. 97 f.

Tabelle 8: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Gehalt des Katalysators an K_2O und SiO_2 1)

$K_2O/100 Fe$	$SiO_2/100 Fe$	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 1)

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.