

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, Hydriereigenschaften, 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 $190 - 300^\circ C$ 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 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 t_{ato} gegenüber 5,3 Mill. t_{ato} (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 tate 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 beschritten 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 Synthesenanlagen:

Tabelle 1: FT-Syntheseanlagen

Anlage	Ort	Rohstoff	Bauzeit	Syntheseart	Geplante Kapazität in jato Primärprodukt
Essener Steinkohle	Bergkamen	Steinkohlenkoks + Kokogas	1936-38	Co, Normaldruck	75000
Gewerkschaft Viktor	Gastrop-Rauxol	Steinkohlenkoks + Kokogas	1935-36	Co, Normaldruck	50000
Hoesch-Treibstoffwerk	Dortmund	Steinkohlenkoks	1933-39	Co, Mitteldruck	60000
Krupp-Treibstoffwerk	Wanne-Eickel	Steinkohlenkoks + Schwelkoks	1938-39	Co, Normaldruck u. Mitteldruck	60000
Rheinpreußen AG	Moers	Steinkohlenkoks + Kokogas	1936	Co, Normaldruck	75000
Ruhrchemie AG	Holteln	Steinkohlenkoks	1935-39	Co, Normaldruck u. Mitteldruck	70000
Schaffgotschsche Werke	Odertal (Oberschl.)	Steinkohlenkoks + Kokogas	1937-39	Co, Mitteldruck	60000
Braunkohle-Benzin AG. (heute: VEB Synthesewerk Schwarzheide)	Schwarzheide (Lausitz)	Braunkohlenbriketts	1935-37	Co, Normaldruck	210000
Wintershall AG.	Lützkendorf	Rotbraunkohle	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 Produktzusammensetzung 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 Kriegsergebnisse 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.

Tabelle 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 Koksogas 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 m³ als Stadt- oder Ferngas zu guten Preisen abgesetzt werden konnte. Daneben wurde auch noch das im Koksogas 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 Fe, 5 Cu, 5 K₂O, 25 SiO₂) 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 Primärprodukte 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

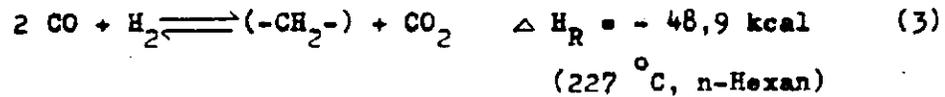
Bei der klassischen FT-Synthese an Katalysatoren auf Basis von Kobalt oder Eisen entstehen in erster Linie gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu hochschmelzenden Paraffinen. Die Grundreaktion dieser Synthese, wie sie in erster Linie an Kobaltkatalysatoren abläuft,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

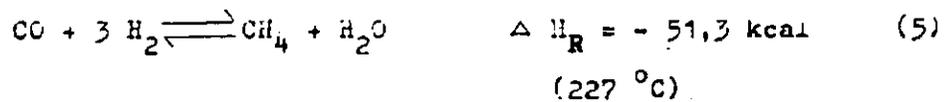
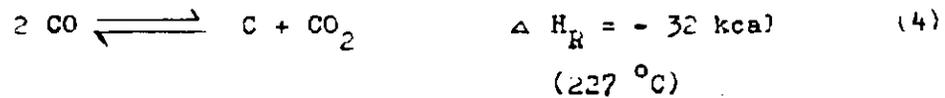
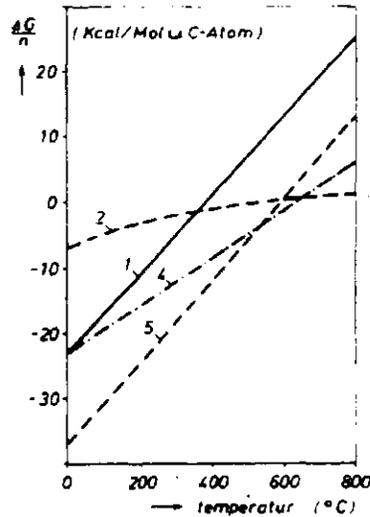


Abb. 1 veranschaulicht die Konkurrenz von Haupt- und Nebenreaktionen anhand der Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials ΔG von der Temperatur. So sind im gesamten Temperaturbereich der Synthese (ca. 200 bis 400 °C) die Bildung von Methan und der Kohlenmonoxid-Zerfall thermodynamisch eindeutig gegenüber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

Abb. 1: Freie Enthalpie ΔG 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.

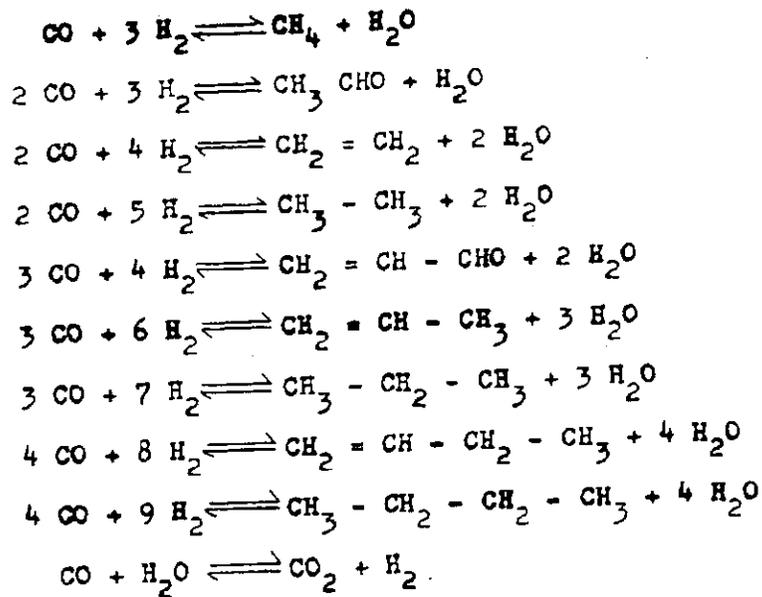
Die stöchiometrische Ausbeute beträgt bei vollständigem Umsatz und ausschließlicher Bildung von Olefinen C_nH_{2n} 208,5 g pro Nm^3 Synthesegas. Diese Ausbeute läßt sich nur dann erreichen, wenn das Angebotsverhältnis von CO und H_2 dem Verbrauchsverhältnis bei der Reaktion entspricht und damit eine "artgerechte Aufarbeitung" des Synthesegases gegeben ist. Jede Abweichung des CO : 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 Nm³ Synthesegas bei unterschiedlichen CO : H₂-Angebots- bzw. Verbrauchsverhältnissen

Verbrauchsverhältnis CO : H ₂	Angebotsverhältnis CO : H ₂		
	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

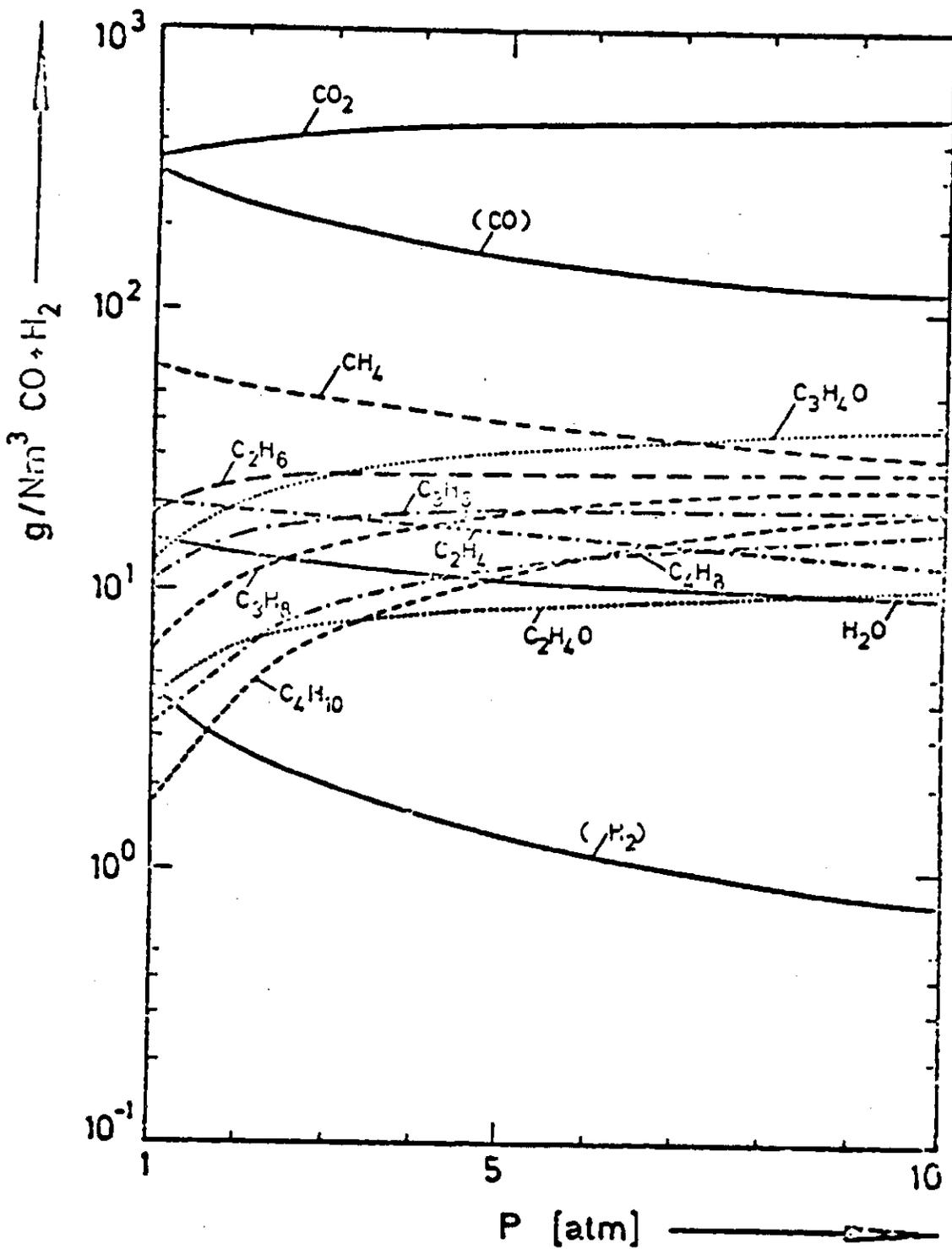
Eine "artgerechte Aufarbeitung" des Synthesegases kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß durch verfahrenstechnische Maßnahmen das bei der Synthese gebildete Reaktionswasser aus dem Kreislaufgas entfernt wird oder daß durch Variation des Katalysators sowie durch Senkung der Temperatur die unerwünschten 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 Nm³ Synthesegas) ist für ein Gas mit einem CO : H₂-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.
 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,7 : 1, 250^\circ\text{C}$



ORIGINAL PAGE IS
OF POOR QUALITY

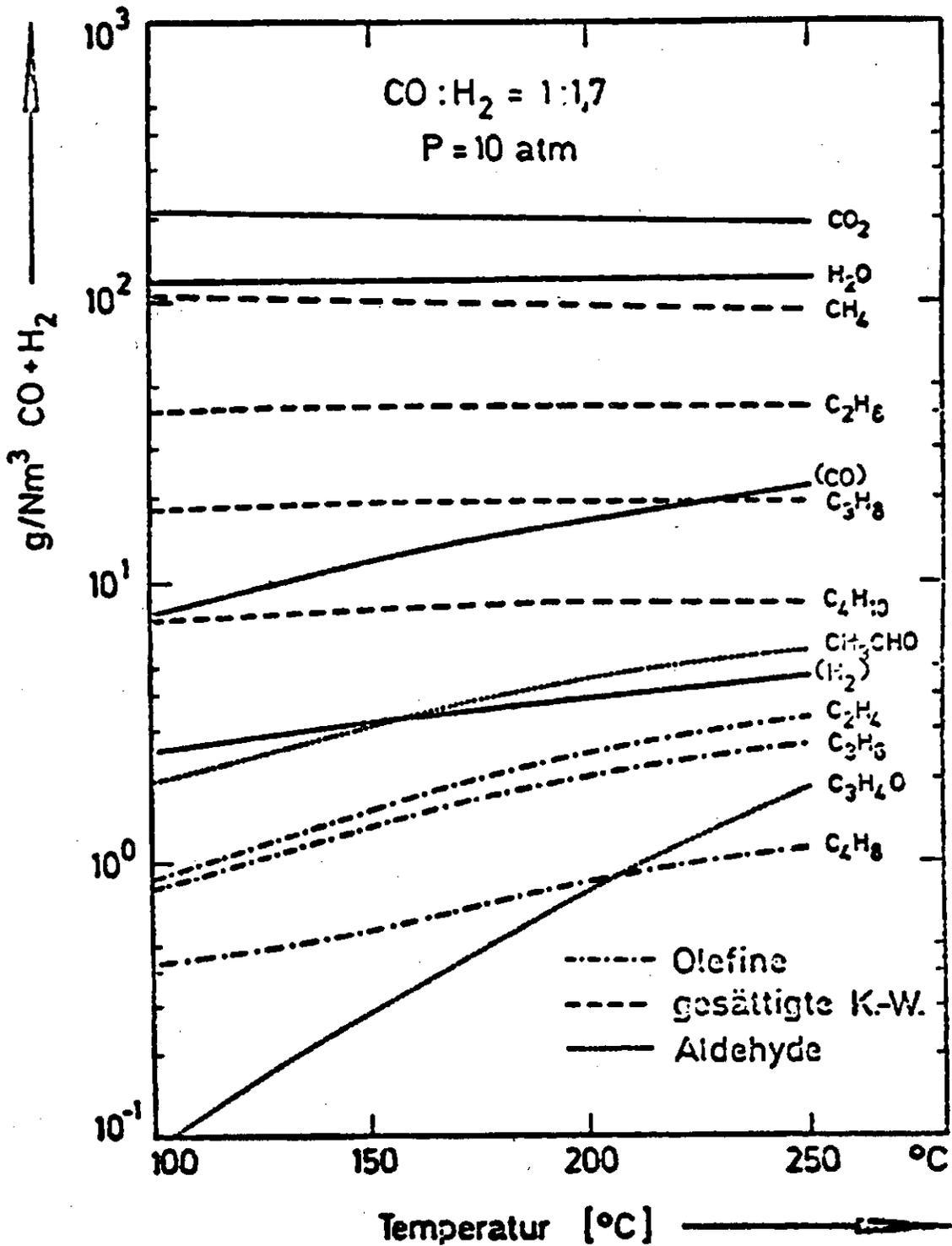
Mit Ausnahme des Äthylens, dessen Gleichgewichtsausbeute mit zunehmendem Druck fällt, steigt die Ausbeute an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Druck an. Ab etwa 8 atm strebt sie einem asymptotischen Grenzwert zu, so daß die Anwendung von Drücken oberhalb von 10 atm keine 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:H₂-Verhältnis von 2 bei 2,3 und die Maxima der Ausbeuten an gesättigten Kohlenwasserstoffen bei einem CO:H₂-Verhältnis von 0,3 bei 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 H₂-reichen Synthesegases gegenübergestellt sind.

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

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



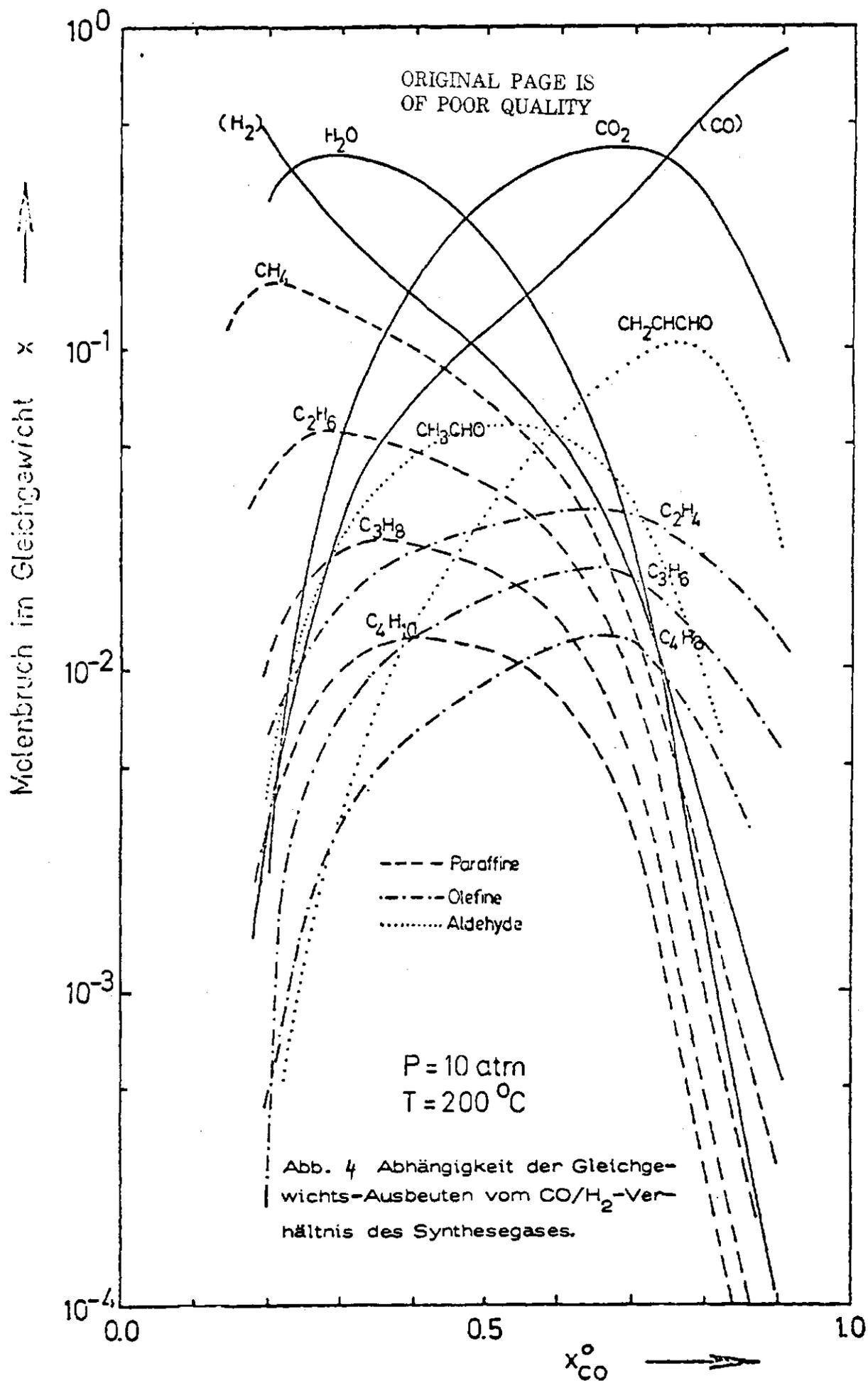


Abb. 4 Abhängigkeit der Gleichgewichts-Ausbeuten vom CO/H_2 -Verhältnis des Synthesegases.

Tabelle 4: C₁-bis C₄-Ausbeuten im Simultan-Gleichgewicht
 bei Synthesegas CO : H₂ = 1,7 : 1 und CO : H₂ = 1 : 1,7;
 250 °C, 10 atm

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

Auch wenn die absolute Höhe der im Gleichgewicht maximal erreichbaren Ausbeuten an Äthylen, Propylen und Butylen 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,