

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 Synthesebetriebs 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) ^{1) 2)}

	Betriebsergebnisse		Versuchsergebnisse		
	A		B	C	D
CH ₄	10	10	30	50	70
C ₂ H ₄	4	}	10	15	17
C ₂ H ₆	6				
C ₃ H ₆	12	}	14	15	11
C ₃ H ₈	2				
C ₄ H ₈	8	}	9	16	13
C ₄ H ₁₀	1				
light oil	43	43	}	22	8
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 (Koksogas, 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 + H₂-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) ¹⁾

	Synthese abgestellt auf Molekülgröße		
	niedrig	mittel	hoch
C ₃ + C ₄	34,0	6,9	2,2
C ₅ bis 190 °C siedend	54,4	40,0	7,1
190 - 320 °C	8,1	25,7	8,3
320 - 450 °C	} 3,5	18,3	33,0
450 °C		9,1	49,4

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 Ritze, anschließend wurde der gewaschene Niederschlag mit Kieselsäure und Kalium in Form von Kaliwasserglas imprägniert und eine Zusammensetzung von 100 Fe - 5 Cu - 5 K₂O - 25 SiO₂ (alles Gewichtsteile) eingestellt. Der verformte 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 m²/g) ergibt. Bei gegebener Synthesetemperatur steigt der CO + H₂-Umsatz etwa linear mit dem Reduktionsgrad und mit der spezifischen Oberfläche an. Eine Zunahme des Gehaltes an SiO₂ 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 SiO₂-Anteil im Katalysator. Mit zunehmendem K₂O-Gehalt wird die Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe ebenfalls erhöht, jedoch ist im Vergleich zum SiO₂ dieser Effekt weniger ausgeprägt. Eine wesentliche Bedeutung des K₂O-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

ORIGINAL PAGE IS
OF POOR QUALITY

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 C₂₊-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 Fe₃O₄ (Millescale) 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 µm 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 m²/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 K₂O bezogen auf 100 Gew.-Teile Fe, strukturelle Promotoren wurden nur in Ausnahmefällen verwendet.

Die Reduktion des Fe₂O₃ 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 C₃₊-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 Wärmez- 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 C₂- bis C₄-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 Flüssigphasenreaktor 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

Phasen		Gas/Feststoff			Gas/Feststoff/ Flüssigkeit
System- eigenschaften	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 ²⁾	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) ¹⁾		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 im 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 Transportheimmungen 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 ± 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 zersprengt 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 C₂- bis C₄-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.