



DE84770317

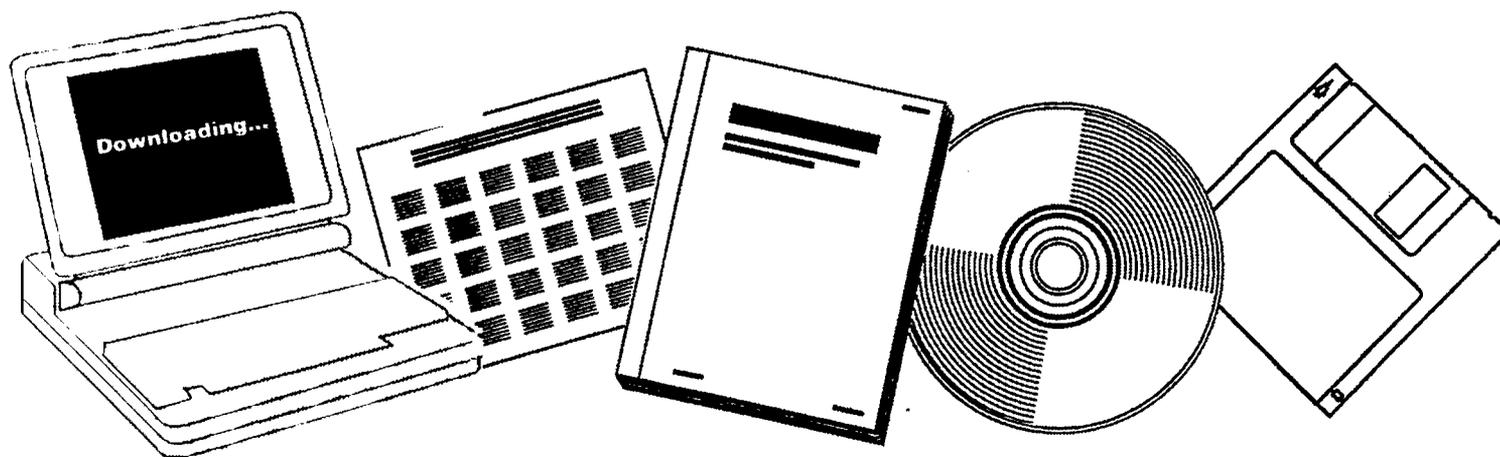
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

INVESTIGATIONS OF THE BEHAVIOR OF FISCHER-TROPSCH-CATALYSTS IN SYNTHESIS

BOCHUM UNIV. (GERMANY, F.R.). ABT. FUER
CHEMIE

27 OCT 1981



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provides the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

DE84770317



the broadest dissemination possible of information contained in DOE's Research and Development Reports to business, industry, the academic community, and federal, state and local governments.

Although a small portion of this report is not reproducible, it is being made available to expedite the availability of information on the research discussed herein.

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

NP--4770317

DE84 770317

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Jochen Jacobs

Bochum 1981



DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

Eingereicht am:	24.09.1981
Mündliche Prüfung am:	27.10.1981
Referent:	Prof. Dr. M. Baerns
Korreferent:	Prof. Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1977 bis September 1981 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und deren stetige Förderung durch viele hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Otto Unger danke ich für seine immer zuverlässige Unterstützung im experimentellen Bereich der Arbeit.

Frau Sigrid Plischke danke ich für ihre Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Messungen zur Charakterisierung der Katalysatoren.

Die Untersuchungen wurden zum Teil aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie über die Ruhr-Chemie AG, Oberhausen-Holten, die auch den verwendeten Katalysator freundlicherweise zur Verfügung stellte, gefördert.

Zusammenfassung

1. Für einen vorgegebenen Fischer-Tropsch-Katalysator wurde der Einfluß der aus Reduktion und Formierung bestehenden Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und mechanische Stabilität des Katalysators sowie die Entwicklung dieser Größen während der Synthese untersucht. Dabei wurde auch die Abhängigkeit des Produktspektrums von Umsatz und Temperatur erfaßt. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen einer partiellen Vergiftung des Katalysators durch Chlor auf dessen Aktivität und Selektivität verfolgt. Mit den durch unterschiedliche Vorbehandlung erhaltenen Katalysatoren wurden Syntheseversuche unterschiedlicher Dauer durchgeführt, um so Katalysatorproben zu gewinnen, deren Charakterisierung - durch Vermessung der BET-Oberflächen, der Porenradienverteilung und der Adsorptionseigenschaften für die Reaktanden CO und H₂ sowie für C₂H₄ als Produkt der Synthese und durch qualitative Beurteilung der mechanischen Stabilität - die Entwicklung dieser Katalysatoreigenschaften im Verlauf von Formierung und Synthese deutlich macht. Als Rohkontakt wurde ein Katalysator der Zusammensetzung Fe₂O₃ : V₂O₅ : ZnO : K₂CO₃ = 45.4 : 39.9 : 12.5 : 2.2 Mol-% eingesetzt.
2. Die Syntheseversuche wurden in einem kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor mit externer Gasrückführung durchgeführt. Die Synthese erfolgte bei einem Gesamtdruck von 10 bar in einem Temperaturbereich zwischen 245 und 340 °C und CO-Partialdrücken zwischen 0.5 und 5 bar sowie H₂-Partialdrücken von 1.5 bis 7 bar. Dabei wurden CO-Umsätze bis zu 90 % und eine maximale Betriebsdauer von 676 h erreicht. Die Formierung erfolgte unter Synthesegas bei 10 bar, wobei ausgehend von 200 °C die Temperatur um 15 °C/d (30 °C/d) gesteigert wurde. Diese Anfahrphase wurde bei 280 °C (bei vergifteten Kontakten bei 315 °C) abgeschlossen. Die Katalysatoren waren dabei CO-Partialdrücken zwischen 1 und 4 bar sowie H₂-Partialdrücken von 2.3 bis 4 bar ausgesetzt. Die Reaktanden und Produkte wurden

gaschromatographisch analysiert. Die Aufgabe des Katalysatorgiftes Chlor erfolgte in Form von Chloroform. Der Kontakt wurde entweder zu Beginn der Reduktion oder während der Synthese mit Chlor beaufschlagt. Es wurden Chlormengen zwischen 2×10^{-4} und 1×10^{-2} mol Cl/g_{Kat} eingesetzt.

3. Die Umsatzabhängigkeit der Produktverteilung kann durch ein Reaktionsschema erklärt werden, das aus mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt wurde. Danach kommt den 1-Olefinen die Rolle von Zwischenprodukten zu, die vor allem durch Hydrierung zu Paraffinen und durch Isomerisierung der Doppelbindung weiterreagieren. Mit steigendem Umsatz nahm daher die Selektivität der 1-Olefine ab, während die Paraffine verstärkt gebildet wurden. Die Primärproduktbildung ist weitgehend kinetisch bestimmt; die als Folgereaktion anzusehende Isomerisierung der C₄-Olefine, die exemplarisch näher untersucht wurde, wird thermodynamisch beeinflusst. Eine Steigerung der Temperatur begünstigte die genannten Folgereaktionen und senkte die Kettenlänge der Produkte.
4. Der Wasserstoffdruck bei der Reduktion hatte keinen Einfluß auf die Selektivität, die Aktivität nahm hingegen mit zunehmendem Druck zu. Eine Erhöhung der Aufheizrate während der Formierung oder ein Verzicht auf die Formierung blieb ohne wesentlichen Einfluß auf Aktivität und Selektivität des Katalysators; allerdings wurde hierdurch die mechanische Stabilität der Kontakte deutlich beeinträchtigt. Dieser Effekt kann durch eine beschleunigte Ausbildung oxidischer und carbidischer Phasen im Katalysator erklärt werden.
5. Die Entwicklung der Aktivität mit der Betriebszeit wurde durch eine Oberlagerung von desaktivierenden und aktivitätssteigernden Prozessen bestimmt. Desaktivierend wirkte vermutlich die Ausbildung von carbidischen und/oder graphitischen Oberflächenkohlenstoffspezies, die die verfügbare aktive Katalysatoroberfläche verringern. Aktivi-

tätssteigernd wirkte ein allmähliches Aufbrechen der Katalysatorstruktur, das zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt. Im Verlauf der Synthese erreichte die Katalysatoroberfläche jeweils einen stationären Zustand, der durch eine relativ geringe Hydrieraktivität gekennzeichnet ist, und der daher für die Produktion von Olefinen günstig ist.

6. Eine selektive Vergiftung des Kontaktes mit Chloroform führte zu einer Aktivitätssenkung und zu erheblichen Verschiebungen in der Produktverteilung. Die Folgereaktionen der 1-Olefine, die als Primärprodukte anzusehen sind, nämlich Isomerisierung und Hydrierung, wurden durch die Vergiftung weitgehend unterdrückt. Gleichzeitig wurde jedoch bei den wegen der Vergiftung erforderlichen höheren Temperaturen die Kettenlänge der Produkte gesteigert. Die Wirkung der Giftaufgabe auf die Aktivität war zumindest teilweise reversibel, der Einfluß auf die Produktverteilung blieb im Bereich der durchgeführten Untersuchungen jedoch im wesentlichen erhalten. Die Auswirkungen der Vergiftung auf Aktivität und Selektivität können weitgehend durch einen Mechanismus zur Fischer-Tropsch-Synthese erklärt werden, der als Kettenstart eine CO-Dissoziation fordert und zum Kettenaufbau die Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoff-Bindung postuliert. Ein Einfluß einer verringerten Wasserstoffadsorption oder einer Beeinträchtigung der Adsorption der Olefine auf die Syntheseergebnisse kann nicht ausgeschlossen werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Stand des Wissens - Auswertung der Literatur	5
2.1 Zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese	5
2.1.1 CO-Insertion	7
2.1.2 Kondensationsmechanismus	8
2.1.3 Mechanismen mit carbidischen Zwischenstufen	8
2.1.4 Entwicklung eines vereinfachten Reaktionsschemas	10
2.2 Einfluß der Vorbehandlung auf die Katalysatoreigenschaften	13
2.2.1 Einfluß der Reduktion auf die Katalysatoreigenschaften	13
2.2.2 "Formierung" von Fe-Katalysatoren	14
2.2.2.1 Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators	15
2.2.2.2 Untersuchung der Oberflächenvorgänge	17
2.3 Desaktivierungserscheinungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese und Langzeitstabilität	20
2.3.1 Desaktivierung durch Wachsbildung	22
2.3.2 Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese	23
2.3.3 Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Fischer-Tropsch-Katalysatoren	25
2.3.4 Veränderungen der Aktivität durch Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren	26
2.4 Selektive Vergiftung	27
2.4.1 Auswirkungen einer Vergiftung auf Aktivität und Selektivität	28
2.4.2 Erklärungsansätze zur vergiftenden Wirkung von Schwefel und Halogeniden bei Fischer-Tropsch-Katalysatoren	33
2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturauswertung	35
3. Untersuchungsmethodik	41
3.1 Syntheseversuche	41
3.1.1 Untersuchungen am Standardkatalysator	42
3.1.2 Einfluß der Vorbehandlung	43
3.1.3 Synthese an vergifteten Katalysatoren	43
3.1.4 Anforderungen an die Versuchsanlage	46
3.2 Charakterisierung der Katalysatorproben	47

VIII

3.2.1	Oberfläche und Porenradienverteilung	48
3.2.2	Chemisorptionsmessungen	50
3.3	Zusammenfassung der Untersuchungsmethodik	51
4.	Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung	53
4.1	Syntheseanlage	53
4.2	Analytik	59
4.3	Apparaturen zur Untersuchung der Katalysatoren	62
4.4	Fehlerbetrachtung	66
5.	Bedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen	69
5.1	Bedingungen und Ergebnisse der Syntheseveruche	69
5.1.1	Oberblick über die Betriebsbedingungen	69
5.1.2	Ergebnisse der Reduktion der giftfreien Kontakte	76
5.1.3	Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung	77
5.1.4	Ergebnisse der Anfahrphasen giftfreier Kontakte	78
5.1.5	Synthesephase bei giftfreien Kontakten	80
5.1.6	Reduktion vergifteter Kontakte	83
5.1.7	Ergebnisse aus der Anfahrphase vergifteter Kontakte	83
5.1.8	Ergebnisse aus der Synthesephase vergifteter Katalysatoren	84
5.2	Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen	86
5.2.1	Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorproben	86
5.2.2	Vermessung der Oberfläche und des Porensystems	88
5.2.3	Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen	90
6.	Diskussion der Ergebnisse	94
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	95
6.1.1	Syntheseveruche	95
6.1.2	Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen	97
6.2	Einfluß von Umsatz und Temperatur auf die Produktverteilung	98
6.2.1	Abhängigkeit des Verbrauchsverhältnisses CO/H ₂ von den Betriebsbedingungen	99
6.2.2	Bildung der gesättigten Produkte bei unterschiedlichen Umsätzen	102
6.2.3	Bildung der Olefine bei unterschiedlichen Umsätzen	102

1. Einleitung und Problemstellung

Erdöl ist heute der wesentliche Rohstoff für den größten Teil der organisch-chemischen Industrie, daneben hat es auch Bedeutung für die Erzeugung anorganischer Produkte, so zum Beispiel bei der Ammoniaksynthese, die vom Synthesegas, das wiederum aus Erdöl gewonnen wird, ausgeht.

Da für die Zukunft - zum einen auf Grund der allmählichen Erschöpfung der Ressourcen, zum anderen aus politischen Gründen - eine weitere Verknappung und damit Verteuerung des Erdöls zu erwarten ist, können auf Kohle basierende Verfahren, die zu Chemierohstoffen führen, wieder an Bedeutung gewinnen.

Vor diesem Hintergrund sind die neueren Arbeiten zur Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese /1,2/) zu sehen. Eine Reihe von Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen /3-5/ zeigen, daß eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese, die als Produktschwerpunkt nicht mehr Treibstoffe, sondern Chemierohstoffe liefert, am ehesten wirtschaftlich konkurrenzfähig wäre. Besondere Bedeutung könnte eine Synthese gewinnen, die mit hoher Selektivität kurzkettige Olefine erzeugt.

Die Entwicklung einer solchen modifizierten Synthese muß eine Reihe von Gesichtspunkten berücksichtigen:

- Wahl eines geeigneten Reaktionssystems: Für die Durchführung der Synthese sind verschiedene technische Verfahren bekannt /6-9/, wobei derzeit nur die Festbettsynthese und das Flugstaubverfahren in Südafrika industriell betrieben werden. Die angegebene Literatur zeigt auf, in welcher Weise die Produktverteilung und die Wirtschaftlichkeit der Fischer-Tropsch-Synthese durch die Wahl des Verfahrens mitbestimmt wird.
- Optimierung der Betriebsbedingungen: Mit der Wahl der Verfahrensvariante ist ein gewisser Bereich der Betriebsbedingungen meist bereits vorgeschrieben. Dennoch ist, wenn

auch in eingeschränktem Maße, eine Optimierung der Betriebsparameter in Richtung auf eine hohe Selektivität für die Bildung kurzkettiger Olefine möglich. Die Wahl der Betriebsbedingungen muß auf der Grundlage der zur Verfügung stehenden thermodynamischen und kinetischen Daten erfolgen /6, 7, 10, 12/. Exakte kinetische Daten, die den Ablauf der Synthese beschreiben, können dann benutzt werden, um Produktverteilungen einer modifizierten Synthese in einem technischen Reaktor vorzuberechnen /14/.

- Entwicklung geeigneter Katalysatoren: Bei Benutzung der bisher technisch eingesetzten Katalysatoren reichen die Möglichkeiten zur Verschiebung der Produktverteilung zu den kurzkettigen Olefinen durch Optimierung der Betriebsbedingungen und Wahl des Reaktionssystems nicht aus. Wesentliche Bedeutung kommt daher der Entwicklung hoch selektiver Katalysatoren zu.

In der neueren Literatur sind eine Reihe von Katalysatoren beschrieben, die gegenüber den herkömmlichen Kontakten ein in der gewünschten Richtung verschobenes Produktspektrum liefern /13, 15-19/. Dabei werden im allgemeinen die bekannten Fischer-Tropsch-aktiven Metalle wie Co und vor allem Fe mit Aktivatoren versetzt. Bei den Aktivatoren handelt es sich meist um die Metalle (beziehungsweise Metallverbindungen) der IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems. Als besonders geeignet erwiesen sich Ti, V, Mo, Zn und Mn. Die Zusätze vermindern im allgemeinen die Aktivität verglichen mit reinen Fe-Kontakten, die Produktverteilung wird aber wesentlich in Richtung auf die kurzkettigen Olefine verschoben. In Tabelle 1.1 werden Synthesergebnisse aus zwei technisch erprobten Verfahren mit Daten zur Produktverteilung, die an einem neu entwickelten Katalysator (unbekannter Zusammensetzung) gewonnen wurden, verglichen.

Der in der vorgelegten Arbeit benutzte Kontakt ist ein Fe/V-Katalysator, der im Vergleich zu den technisch angewandten Kontakten (siehe Tabelle 1.1) kurzkettige Olefine mit höherer Selektivität bildet.

Tabelle 1.1: Vergleich der Produktverteilung technisch angewandter Verfahren mit den Ergebnissen einer Gasphasensynthese an einem neu entwickelten Kontakt (nach Daten aus /13/)

Verfahren	Arge	Kellog	Neuentwickelter Kontakt
T [°C]	220-240	320-340	280
P [bar]	25	22	10
H ₂ /CO	1.7:1	3:1	1:1
Produktverteilung (Gew.-%)			
CH ₄	7.9	13.1	17.0
C ₂ H ₄	0.7	4.4	17.1
C ₃ H ₆	3.9	12.8	25.5
C ₄ H ₈	2.5	10.0	13.6
Alkane (C ₂ -C ₄)	7.1	12.4	6.8
C ₅ ⁺	78.0	47.3	19.9

* Enthält die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte

In Zusammenhang mit der Auswahl der Katalysatoren muß ihre Vorbehandlung vor dem Einsatz zur Synthese beachtet werden. Die Vorbehandlung kann sowohl die Aktivität als auch die Selektivität für die Bildung der unterschiedlichen Produkte beeinflussen. Daneben kann die Vorbehandlung auch wesentlich die Langzeitstabilität eines Kontaktes mitbestimmen. Die Vorbehandlung umfaßt im allgemeinen die Reduktion des Katalysators und eine Formierung oder Carburierung genannte Anfahrphase, in der der Katalysator bereits dem Synthesegas ausgesetzt ist. Darüber hinaus sind noch weitere Vorbehandlungsprozeduren aus der Literatur bekannt. Eine eingehende Auswertung der Literatur zum Thema Vorbehandlung findet sich in Kapitel 2.2.

Über die bereits behandelten Möglichkeiten zur Verschiebung der Produktverteilung hinaus soll auf eine weitere Methode, die "partielle" oder "selektive Vergiftung", eingegangen werden. Die selektive Vergiftung kann, wenn ein geeignetes Katalysatorgift zur Verfügung steht, bei komplexen Reaktionen

angewandt werden. Das Gift muß gezielt bestimmte Reaktions-schritte behindern, so daß unerwünschte Produkte weniger oder überhaupt nicht gebildet werden. Diese Vorgehensweise ist für die Fischer-Tropsch-Synthese in der Literatur bereits beschrieben. Einen Überblick zu der Thematik gibt die Arbeit von Madon und Shaw /20/, die vor allem die vergiftende Wirkung von Schwefel oder Schwefelverbindungen beschreibt und diskutiert. Daneben wird die selektive Vergiftung durch Halogenide bei der Fischer-Tropsch-Synthese beschrieben. Bei Eisenkatalysatoren führen beide Gifte zu einer Verschiebung der Produktverteilung zu kurzkettigen Olefinen.

In der vorgelegten Arbeit wird zunächst das Syntheseverhalten eines Katalysators auf Fe/V-Basis, der mit guter Selektivität kurzkettige Olefine erzeugt, eingehend untersucht. Dabei ist unter dem Begriff Syntheseverhalten zu verstehen:

- Zeitliche Entwicklung der Aktivität und Selektivität während einer Anfahrphase (Formierung) und unter Synthesebedingungen
- Einfluß der Synthesebedingungen auf die Produktverteilung
- Einfluß der Vorbehandlung (Reduktion, Formierung) auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Kontaktes

Zur Durchführung der Syntheseveruche war eine geeignete kontinuierlich zu betreibende Versuchsanlage zu erstellen. Zum Verständnis der beobachteten Einflüsse und Abhängigkeiten wurden ausgewählte Katalysatorproben physikalisch (Oberflächenbestimmung) und durch Chemisorptionsmessungen mit Reaktionspartnern charakterisiert, um Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Kontaktes und seinem Syntheseverhalten zu finden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war eine genauere Untersuchung der selektiven Vergiftung des Katalysators. Durch eine detaillierte Auswertung der beobachteten Auswirkungen einer Vergiftung mit Chlor wird im Zusammenhang mit der Charakterisierung entsprechender Katalysatorproben ein Beitrag zum Verständnis der selektiven Vergiftung in der Fischer-Tropsch-Synthese geleistet.

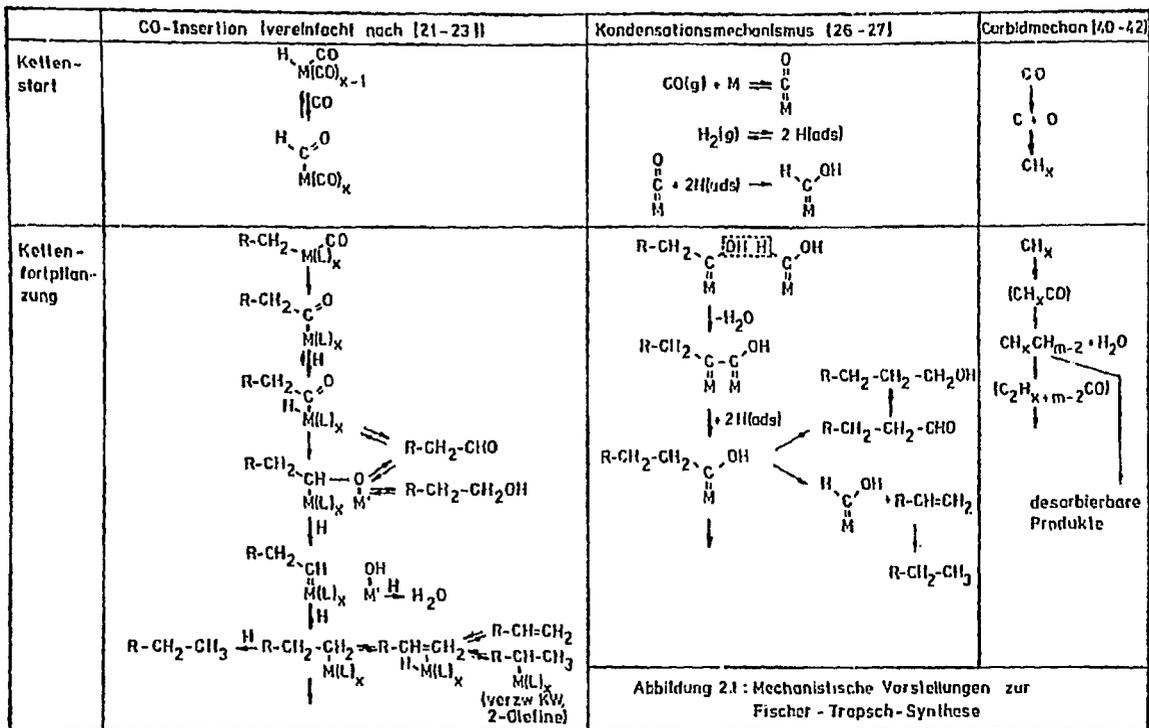
2. Stand des Wissens - Auswertung der Literatur

Der gegenwärtige Kenntnisstand über die Fischer-Tropsch-Synthese wird, soweit er für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, in den folgenden Abschnitten erläutert.

- Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese:
Die wichtigsten zur Zeit diskutierten Vorstellungen zum Mechanismus der Synthese werden zusammengefaßt.
- Vorbehandlung der Katalysatoren:
Es wird ein Überblick über die Methoden zur Vorbehandlung und deren Auswirkungen auf Aktivität und Selektivität gegeben.
- Langzeitverhalten der Katalysatoren:
Die in der Literatur enthaltenen Aussagen zur Langzeitstabilität der Fischer-Tropsch-Katalysatoren und zu Desaktivierungserscheinungen werden ausgewertet. In diesem Zusammenhang wird auch das Problem der Kohlenstoffabscheidung behandelt.
- Selektive Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren:
Hier wird vor allem die selektive Vergiftung durch Halogenide behandelt, wobei der Einfluß auf die Produktverteilung und die in der Literatur enthaltenen Hinweise zur Wirkungsweise des Giftes ausgewertet werden.

2.1 Zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Auswertung der Literatur beschränkt sich auf drei wesentliche zur Zeit diskutierte Mechanismen. Darüber hinausgehende Informationen über weitere, modifizierte Mechanismen können Übersichtsartikeln /6, 7/ entnommen werden. Die drei Mechanismen werden nicht eingehend diskutiert (vergl. dazu die jeweils angegebene Originalliteratur); vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit wird vor allem die Bildung der Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Informationen über die Mechanismen werden dann dazu benutzt, ein stark vereinfachtes Reaktionsschema aufzustellen, das zeigt, welchen Komponenten des Produktspektrums die Rolle von Zwischenprodukten zukommt und welche Komponenten als Endprodukte zu betrachten sind. Abbildung 2.1 gibt einen vereinfachten Überblick über die vorgestellten Mechanismen.



2.1.1 CO-Insertion

Nach dem CO-Insertionsmechanismus /21-23/ (siehe Abbildung 2.1) wird beim Kettenstart in eine Metall-Wasserstoffbindung ein am selben aktiven Zentrum carbonylartig gebundenes CO eingeschoben, analog wird im Kettenfortpflanzungsschritt jeweils eine CO-Einheit in eine Metall-Alkylbindung eingeschoben. Eine Desorption des Oberflächenkomplexes verbunden mit einer partiellen Hydrierung führt zu der Bildung von Aldehyden. Eine partielle Hydrierung des Oberflächenkomplexes ohne Desorption führt zu einer Struktur, in der das C-Atom und das O-Atom der eingeschobenen CO-Gruppe an verschiedene Zentren gebunden sind. Die Autoren vermuten, daß das O-Atom dabei zum Beispiel an Alkali, das bei Fischer-Tropsch-Kontakten häufig als Promotor zugegen ist, gebunden sein kann. Bei der Desorption dieses Komplexes werden Aldehyde gebildet. Läuft die Desorption bei gleichzeitiger Hydrierung ab, so erhält man Alkohole.

Neben der Desorption ist auch ein Bruch der C-O-Bindung möglich. Nach der Aufnahme von Wasserstoff erhält man eine adsorbierte Alkylgruppe. Die Alkylgruppe kann unter H-Übertragung auf das Metall in eine olefinische Zwischenstufe übergehen, die dann entweder als Olefin desorbiert oder über eine Isomerisierung zu methylverzweigten Produkten oder zu 2-Olefinen führt. Eine Desorption der Alkylgruppe unter Wasserstoffaufnahme ergibt Paraffine.

Die Olefine nehmen im Ablauf der Synthese eine besondere Rolle ein /24, 25/. Untersuchungen mit Äthylen und mit längerkettigen ¹⁴C-markierten Olefinen zeigten, daß die Olefine an Kettenstart, -verlängerung und -abbruch teilnehmen können. Weiterhin werden die Olefine zu Paraffinen hydriert. 1-Olefine können zu 2-Olefinen isomerisiert werden. Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts wurden nicht beobachtet. Die Paraffine nehmen an keinen weiteren Reaktionen teil.

2.1.2 Kondensationsmechanismus

Nach dem von Anderson et al. entwickelten Kondensationsmechanismus /26-28/ wird als Startreaktion die Bildung eines enolischen Oberflächenkomplexes aus adsorbiertem CO durch Reaktion mit adsorbiertem Wasserstoff angenommen. Eine Stütze für den Mechanismus bilden Adsorptionsmessungen mit CO und H₂, die auf einen stöchiometrischen Komplex hinweisen, sowie Berechnungen von Bindungsenergien und Elektronenstruktur dieses Komplexes, die zeigen, daß die Struktur stabil sein sollte /29-31/.

Zwei solche Primärkomplexe werden durch Kondensation verknüpft, so daß ein an zwei benachbarten aktiven Zentren adsorbierter Komplex entsteht. Durch Hydrierung wird eine Metall-Kohlenstoffbindung gebrochen, es bildet sich wieder ein enolischer Komplex, der mit einem weiteren Primärkomplex unter Kettenverlängerung reagieren kann. Die Desorption eines enolischen Komplexes führt zu einem Aldehyd oder durch Hydrierung zu einem Alkohol.

Unter Rückbildung eines Primärkomplexes wird aus dem enolischen Komplex ein Olefin freigesetzt, das durch Hydrierung in ein Paraffin übergehen kann. Wird der Adsorptionskomplex zuerst partiell hydriert, so ist auch eine Kettenverzweigung möglich. Den Olefinen kommt nach diesem Mechanismus die Rolle von Zwischenprodukten zu.

2.1.3 Mechanismen mit carbidischen Zwischenstufen

Bereits erste Vorstellungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese gingen von einer CO-Dissoziation aus /32, 33/, als Zwischenstufen der Synthese wurden Carbide postuliert, die durch Hydrierung in Kohlenwasserstoffbausteine überführt werden. In der neueren Literatur werden diese Annahmen von einigen Autoren wieder aufgegriffen.

Bei Nickel-, Kobalt- und Rutheniumkatalysatoren wurde von verschiedenen Autoren beobachtet, daß nach einer Vorbehandlung des Kontaktes mit CO beziehungsweise auch mit CO/H₂-Gemischen eine aktive Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche des Katalysators entsteht, die mit Wasserstoff schnell zu

Methan hydriert wird und die zum Teil auch zu höheren Kohlenwasserstoffen (im allgemeinen bis etwa C_4) führt /34 - 38/.

Ausgehend von carbidischen Oberflächenstrukturen wurden unter anderem von Sachtler et al. /39/ und Ponec und Mitarbeitern /40 - 42/ Mechanismen zur Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt.

Ponec et al. /40 - 42/ schlagen als Startreaktion eine dissoziative Adsorption von CO vor. Der entstehende Kohlenstoff wird mit Wasserstoff zu einer CH_x -Spezies umgesetzt. Die Kettenfortpflanzung geschieht durch Insertion von CO in die Bindung zwischen Katalysatoroberfläche und dem Kohlenstoff der CH_x -Einheit. Es folgt wieder eine Hydrierung, die zu $CH_{(x+m-2)}$ führt (vergl. Abbildung 2.1). Jede der entstehenden C'-Spezies kann entweder durch CO-Insertion verlängert werden oder unter Hydrierung in desorbierbare Produkte überführt werden.

Nach Sachtler /39/ sind am Kettenaufbau nur C-H-Spezies beteiligt. Es wird angenommen, daß beispielsweise eine adsorbierte CH_3 -Gruppe auf eine adsorbierte CH_2 -Einheit springt und so eine adsorbierte C_2H_5 -Gruppe gebildet wird (vergl. Abbildung 2.2).

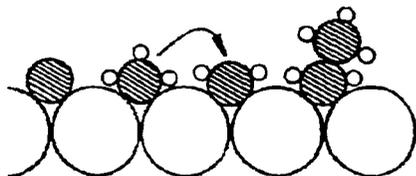


Abbildung 2.2: Mechanismus nach Sachtler /39/

In gleicher Weise soll dann der weitere Kettenaufbau erfolgen. Auch Bennett et al. /48/ gehen davon aus, daß CH_x -Spezies den Kettenaufbau bewirken, geschwindigkeitsbestimmend soll dabei die Hydrierung der Oberflächencarbide sein.

Andere Autoren /46/ nehmen in einer weiteren Variante des Carbid-Mechanismus' an, daß die Hydrierung von Oberflächen-carbiden nur zu Methan führt. Für das Kettenwachstum wird vorausgesetzt, daß das Oberflächencarbid mit Wasser zu einer Hydroxispezies reagiert. Die Hydroxiverbindungen bilden dann nach einem Kondensationsmechanismus längerkettige Produkte.

Neben den Parallelen zur Methanisierung werden zunehmend durch oberflächenspektroskopische Methoden weitere Hinweise auf einen möglichen Ablauf der Synthese nach einem Carbid-mechanismus gefunden /43-45/. Durch Auger-Spektroskopie und XPS-Untersuchungen wurden auf der Oberfläche von Fe-Folien und von Fe (110)-Einkristallflächen, die Synthesebedingungen ausgesetzt waren, unter anderem carbidischer Kohlenstoff und eine CH_x -Phase nachgewiesen, die durch Hydrierung leicht entfernt werden konnten.

2.1.4 Entwicklung eines vereinfachten Reaktionsschemas

Wie bereits erwähnt, werden die vorgestellten Mechanismen nicht bezüglich ihrer Gültigkeit bei der Beschreibung der Fischer-Tropsch-Synthese miteinander verglichen und diskutiert. Im folgenden wird jedoch versucht, ein vereinfachtes Reaktionsschema aus den Aussagen der mechanistischen Untersuchungen zu entwickeln, das die einzelnen beobachtbaren Produkte als Zwischen- oder Endprodukte kennzeichnet (siehe Abbildung 2.3). Die sauerstoffhaltigen Produkte werden dabei ausgenommen, außerdem wird das Schema auf den Bereich C_1 bis C_4 beschränkt, da in der vorliegenden Arbeit diese Produkte detailliert analysiert werden.

Das aufgezeichnete Reaktionsschema beruht auf den folgenden Annahmen:

- Der Kettenstart erfolgt durch Übergang von CO in eine kohlenstoffhaltige Oberflächenspezies C_1^* , über deren Zusammensetzung und Natur hier keine Aussage getroffen wird.

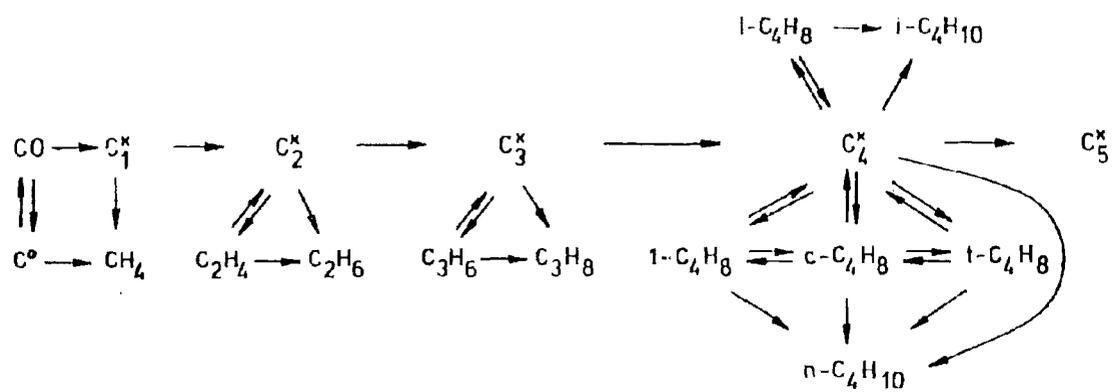


Abbildung 2.3 : Vereinfachtes Reaktionsschema

- Die Kettenfortpflanzung an der Oberfläche geht durch Anfügen von C_1 -Einheiten vor sich.
- Aus der C_1^* -Spezies kann Methan gebildet werden. Für den Weg zum Methan steht möglicherweise eine alternative Reaktionssequenz zur Verfügung, wobei als Zwischenstufe eine kohlenstoffhaltige Einheit auftreten kann, die sich von den Komplexen, die den Kettenaufbau bewirken, unterscheidet /45/. Die Bildung von Methan durch die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe wird hier vernachlässigt.
- Die Desorption eines Oberflächenkomplexes einer bestimmten Kettenlänge führt zu unterschiedlichen Produkten, bei C_2 und C_3 sind das jeweils der ungesättigte und der gesättigte Kohlenwasserstoff.
- Bei C_4 muß die Bildung der verschiedenen Isomeren berücksichtigt werden. Nach dem CO-Insertionsmechanismus werden die geradkettigen und die verzweigten Produkte aus unterschiedlichen Oberflächenkomplexen gebildet, die jedoch ineinander umwandelbar sind. Daher wird im Schema vereinfachend nur eine C_4^* -Spezies aufgeführt. Auch hier können durch Desorption wieder die verschiedenen gesättigten und ungesättigten Isomeren gebildet werden.
- Die Bildung der Olefine wird als reversibel betrachtet, da von verschiedenen Autoren /24, 25, 28, 47/ beobachtet wurde, daß die Olefine am Kettenstart und -wachstum beteiligt sein können. Bei den Paraffinen ist das nicht der Fall, sie können als Endprodukte angesehen werden.
- Die Olefine können unter Synthesebedingungen zu Paraffinen weiter hydriert werden /24, 25/.
- Bei den längerkettigen Olefinen kann eine Doppelbindungsisomerisierung eintreten /24, 25/, eine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts wurde dagegen nicht beobachtet.

Eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese mit dem Ziel, mit hoher Selektivität kurzkettige Olefine zu erzeugen, sollte

auf Grund dieser Überlegungen an einem Katalysator durchgeführt werden, bei dem

- die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit niedrig ist,
- die Olefine leicht desorbieren,
- die Hydrieraktivität gering ist.

Darüber hinaus sollten auch die Betriebsbedingungen der Synthese so gewählt werden, daß das Kettenwachstum und die Hydrierung der Olefine eingeschränkt werden. In der Diskussion der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden geeignete Synthesebedingungen für den hier benutzten Katalysator herausgearbeitet.

2.2 Einfluß der Vorbehandlung auf die Katalysatoreigenschaften

Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Eisenbasis werden im allgemeinen in einer oxidischen Form hergestellt. Bevor sie zur Synthese eingesetzt werden, werden sie einer Vorbehandlung unterworfen, die meist in einer Reduktion mit Wasserstoff und einer "Formierung" oder "Carburierung" mit CO oder dem Synthesegasgemisch besteht. Die zu beobachtenden chemischen und physikalischen Veränderungen der Katalysatoren während dieser Behandlung werden im folgenden zusammengefaßt.

2.2.1 Einfluß der Reduktion auf die Katalysatoreigenschaften

Anderson und Mitarbeiter /49, 50/ stellten fest, daß die vollständige Reduktion eines Schmelzkatalysators auf Eisenbasis zur Bildung einer ausgeprägten Porenstruktur führt. Die Porosität der Katalysatorteilchen erreichte 45 %. Die Autoren stellten weiter fest, daß bei einer Reoxidation die Oberfläche und das Porenvolumen wieder abnehmen. Sie führen ihre Beobachtungen auf eine Glättung der Oberfläche durch die Oxidation zurück. Weiterhin nehmen sie an, daß durch die Ausbildung der Oxidschicht sehr feine Poren verschlossen werden.

Bei einem Fe-Ammoniaksynthesekatalysator, der von seiner Zusammensetzung her einem Fischer-Tropsch-Kontakt vergleichbar ist, wurde beobachtet /51/, daß die spezifische Oberfläche bis zu einem Reduktionsgrad von 96 % mit fortschreitender Reduktion zunimmt. Danach geht die Reduktion nur sehr langsam weiter, wobei die Oberfläche wieder etwas abnimmt.

Die Oberfläche des Katalysators hängt nicht nur vom Reduktionsgrad, sondern auch von der Reduktionstemperatur ab /52/. Bei vollständiger Reduktion geht die Oberfläche mit steigender Reduktionstemperatur zurück. Ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling führte die Reduktion bei 400 °C zu einer Oberfläche von 15.7 m²/g, bei 625 °C erhielten die Autoren einen Kontakt mit einer Oberfläche von 1.6 m²/g.

Vergleichbare Beobachtungen wurden an einem Eisen-Manganoxid-Katalysator gemacht /53/. Die Reduktion bei 300 °C führte zu einer Oberfläche von 13.4 m²/g und einem mittleren Porendurchmesser von 4.6 nm, während die entsprechenden Werte bei 500 °C 10.4 m²/g und 3.8 nm betragen. Außerdem wurde festgestellt, daß die Aktivität des bei 300 °C reduzierten Kontaktes erheblich höher war als die des bei 500 °C reduzierten. Der Aktivitätsunterschied konnte nicht nur auf die unterschiedlichen Oberflächen zurückgeführt werden. Es wurde angenommen, daß die Zahl der aktiven Zentren pro Flächeneinheit bei der höheren Reduktionstemperatur kleiner war. Zwischen den beiden Katalysatortypen wurden auch Unterschiede in der Selektivität beobachtet, es konnte jedoch nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob diese Unterschiede katalysatorbedingt waren oder durch die verschiedenen Betriebsbedingungen verursacht wurden.

2.2.2 "Formierung" von Fe-Katalysatoren

Die Auswertung der Literatur zu diesem Themenbereich erfolgt in zwei Abschnitten. Zunächst wird eine Übersicht über die Arbeiten gegeben, die sich mit Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators (der "bulk-Phase") befassen und zum Teil auch auf damit verbundene physikalische Veränderungen hinweisen. Im zweiten Teil werden vor allem neuere Un-

tersuchungen vorgestellt, die mit Hilfe spektroskopischer Methoden Vorgänge an der Katalysatoroberfläche beschreiben, die zu beobachten sind, wenn Eisen als Katalysator dem Synthesegas ausgesetzt wird.

2.2.2.1 Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Katalysators

Die Literatur zu diesem Bereich ist sehr umfangreich; der Kenntnisstand wird daher anhand einiger ausgewählter Arbeiten dargestellt. Eine gute Übersicht über die verschiedenen auftretenden kristallinen Phasen im System Fe-C-O und deren Eigenschaften findet sich in einer Arbeit von Hofer /54/.

Kölbel und Mitarbeiter /55, 56/ untersuchten die Formierung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren ausgehend von Fe_2O_3 ; die Kontakte wurden vorher keiner Reduktion unterworfen. Die Autoren stellten fest, daß das Fe_2O_3 in ein Gemisch aus Fe, Fe-Carbiden und Fe_3O_4 überführt wird. Eine etwa stationäre Zusammensetzung des Katalysators wurde erst nach ungefähr 400 Stunden erreicht. Wichtig für eine konstante Daueraktivität ist eine relativ hohe Formierungstemperatur. Während der ersten Synthesewoche wurde beobachtet, daß das Katalysatorgefüge erheblich aufgetrieben wurde, das Porenvolumen des Katalysators nahm zu. Die Autoren führten das auf eine Kohlenstoffablagerung und auf die Wirkung von Syntheseprodukten zurück. Der erwartete Einfluß einer Sinterung des Kontaktes wurde durch diesen Effekt überkompensiert.

Shultz, Anderson et al. /49, 50, 57-59/ befassen sich in einer Reihe von Arbeiten mit den chemischen und physikalischen Veränderungen des Katalysators während der Anfahrphase. Ausgehend von $\alpha\text{-Fe}$ /57/ stellten sie während der ersten Tage unter Synthesebedingungen fest, daß auf Kosten des metallischen Eisens zunächst vor allem Hägg-Carbid gebildet wird. Im weiteren Verlauf nimmt dann Magnetit erheblich zu. Der Eisenanteil nimmt weiter leicht ab. Auch die Carbidphase geht nach Durchlaufen eines Maximums wieder zurück. Die Autoren führen außerdem noch eine weitere Phase auf, die sie als nichtmagnetisches Eisen bezeichnen. Möglicherweise ist

dieser Anteil, der sich aus einer Differenzbildung zwischen der Gesamtmenge an Fe und den nachgewiesenen Fe-Anteilen in den verschiedenen Phasen ergibt, auf eine nicht ausreichende Analysenmethodik zurückzuführen (thermomagnetische Messungen mit zu geringen Feldstärken) /57/. Die Verschiebungen in der Phasenzusammensetzung werden folgendermaßen erklärt. Die Carbidbildung aus α -Fe ist gegenüber der Oxidation zu Magnetit kinetisch begünstigt, so daß zu Beginn hohe Carbideanteile auftreten. Magnetit nimmt dann zwar stetig, aber relativ langsam zu, da das Carbid einer Reoxidation gut widersteht. Ähnliche Beobachtungen gelten für zu Nitriden umgesetzte Katalysatoren /58/. In einer weiteren Arbeit /59/ wurde als Hauptphase Magnetit beobachtet. Die starke Oxidation wurde als eine Folge der Porendiffusionshemmung der Reaktion erklärt. Durch die Diffusionslimitierung sind im Inneren des Katalysators die Verhältnisse H_2O/H_2 und CO_2/CO relativ hoch, so daß die Hauptmasse des Katalysators einer stark oxidierenden Umgebung ausgesetzt ist. Weiterhin stellten die Autoren fest, daß unter Synthesebedingungen die Oberfläche des Katalysators erheblich abnimmt ($14.8 \text{ m}^2/\text{g}$ beim reduzierten Kontakt, $0.7-1 \text{ m}^2/\text{g}$ im Betrieb). In weiteren Arbeiten wurde festgestellt /49, 50/, daß die Bildung von Carbiden zu einer Ausdehnung der Katalysatorpellets führt. Außerdem werden das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser größer, die Oberfläche bleibt jedoch praktisch unverändert.

Pichler und Schulz /21/ sowie Maian et al. /60/ beschreiben die Phasenveränderungen ausgehend von α -Eisen ähnlich wie Anderson und Mitarbeiter. Auch sie beobachten eine drastische Abnahme des metallischen Eisens. Neben der Bildung von Hägg-Carbid und Magnetit finden sie zu Beginn eine pseudo-Cementit-Phase, die aber nur vorübergehend auftritt. α -Fe bleibt in geringem Maße neben Magnetit und Hägg-Carbid erhalten.

Verschiedene russische Autoren /61, 62/ beschreiben Untersuchungen an bei extrem hoher Temperatur ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) reduzierten Eisenkontakten. Die frisch reduzierten Katalysatoren sind zunächst inaktiv und entwickeln erst unter Synthesegas allmählich Aktivität. Die Autoren nehmen an, daß die aktive Ober-

fläche aus einem Nebeneinander verschiedener Phasen besteht, die durch Carbidbildung, Hydrierung der Carbide, Oxidation des Eisens mit H_2O , Reduktion der Eisenoxide mit CO und andere Reaktionen gebildet werden.

In einer neueren Arbeit untersuchen Sancier, Isakson und Wise die Vorgänge bei der Carburierung von Fe-Katalysatoren /63/. Im System Fe/CO/ H_2 unterscheiden sie fünf wesentliche Carburierungsreaktionen:

- Bildung von Fe_2C_{hcp} (hexagonal dichtest gepackt)
- Bildung von Fe_2C (Hägg, Curie-Temperatur $\theta = 540$ K)
- Bildung von Fe_2C (Hägg, $\theta = 520$ K)
- Bildung von Fe_3C (Cementit)
- Bildung von Fe_3O_4 (Magnetit)

Zwischen den verschiedenen Phasen sind zum Teil Umwandlungsreaktionen möglich. Die Carburierung des Katalysators kann in vier Phasen unterteilt werden:

- Dissoziative Adsorption von CO
- Diffusion von C in die Katalysatormasse unter Bildung verdünnten Eisencarbides
- Vervollständigung der Carbidbildung
- Aufbau freien Kohlenstoffs

Die Kohlenstoffabscheidung führt zu einem Auftreiben des Kontaktes.

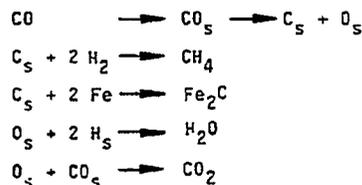
2.2.2.2 Untersuchung der Oberflächenvorgänge

Neuere Arbeitsmethoden, vor allem verschiedene spektroskopische Verfahren /64-66/, erlauben es in zunehmendem Maße, auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche zu untersuchen. Im folgenden sind die Ergebnisse einiger Arbeiten, die Aussagen über die Oberflächenvorgänge während der Formierungs- oder Carburierungsphase zulassen, zusammengestellt.

Weisz und Karn /67/ untersuchten die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit während der Fischer-Tropsch-Synthese an

reinem Eisen. Sie stellten während einer Versuchsdauer von 350 Stunden fest, daß die Austrittsarbeit zunächst mit fortschreitender Zeit kleiner wird und dann etwa konstant bleibt. Zu Beginn des Versuches zeigte das Eisen keinerlei Aktivität, erst nach einiger Zeit konnte über Zeiträume von jeweils 20 h, in denen das System als Satzreaktor betrieben wurde, ein Umsatz festgestellt werden. Die Autoren beobachteten, daß zu Beginn der Untersuchungen die Paraffinbildung mit der Betriebszeit zunahm und dann konstant blieb. Die Olefinbildung durchläuft ein Maximum, gegen Ende der Versuchsdauer sind keine Olefine mehr nachweisbar. Die Kettenlänge der Produkte nimmt mit fortlaufender Zeit ab.

Butt, Schwartz et al. /68, 69/ untersuchten die Carburierung von Fe/SiO₂-Trägerkatalysatoren. Ausgehend von einem zu 94 % reduzierten Kontakt konnte bereits nach 90 min unter Synthesebedingungen durch Mössbauer-Spektroskopie kein metallisches Eisen mehr nachgewiesen werden. Statt dessen trat eine Eisen-carbidphase auf. Parallel zur Carburierung nahm die Aktivität des Katalysators zu, wobei vor allem Methan gebildet wurde. Nach etwa 60 min erreicht das Katalysatorsystem einen stationären Zustand. Der Anteil der C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe und der Paraffingehalt der Produkte ist hier höher als in der Carburierungsphase. Für den Ablauf der Carburierung entwickelten die Autoren das folgende Reaktionsschema:



CO wird zunächst molekular adsorbiert und zerfällt dann zu adsorbiertem Kohlenstoff und adsorbiertem Sauerstoff. Der Kohlenstoff kann mit H₂ zu Methan oder mit Fe zu Fe₂C abreagieren. Der adsorbierte Sauerstoff geht mit adsorbiertem Wasserstoff in H₂O über, mit adsorbiertem CO kann er auch CO₂ bilden.

Bonzel et al. /43-45/ untersuchten die CO-Hydrierung an Fe-Folien und Fe (110)-Flächen mit Hilfe der Auger-Spektroskopie und der Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (XPS). Die Autoren unterscheiden insgesamt zwischen drei kohlenstoffhaltigen Schichten: eine carbidische Schicht, eine graphitische Schicht und eine Schicht, die eine CH_x -Spezies enthält. Die CH_x -Spezies hat ähnliche Eigenschaften wie hydrierter Carbid-Kohlenstoff. Außerdem ist noch molekular adsorbiertes CO nachweisbar.

Der carbidische Kohlenstoff kann durch Hydrieren leicht in die CH_x -Phase überführt werden, CO aus der Gasphase ist dazu nicht erforderlich. Die CH_x -Phase ist relativ instabil und kann durch Hydrieren leicht entfernt werden. Der graphitische Kohlenstoff ist nur schwer hydrierbar. Die Autoren beobachteten, daß zu Beginn der Syntheseveruche die Hydriergeschwindigkeit des CO stark zunimmt. Sie führen das auf die parallel dazu verlaufende Ausbildung der carbidischen Schicht zurück. Eine nachfolgende Desaktivierung wird durch graphitischen Kohlenstoff verursacht. Auch Bennett et al. /48/ beobachteten nach der Synthese auf Fe-Oberflächen Kohlenstoff mit graphitähnlicher Bindungsenergie.

Nach Delgass und Mitarbeitern /70, 71/ treten ausgehend von einem Eisenträgerkatalysator (100 % Reduktionsgrad) während einer Zeit von 6 h unter Synthesebedingungen nacheinander verschiedene Carbidgephasen auf. Die Aktivität des Katalysators entwickelt sich parallel zur Bildung der Carbide. Die Selektivität für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe steigt mit dem Carbidgehalt. Das gleiche gilt für das Paraffin/Olefin-Verhältnis. Diese Effekte müssen nicht unbedingt durch die Eigenschaften des Katalysators bewirkt werden, unter Umständen ist die Erhöhung des Umsatzes mit steigender Aktivität dafür verantwortlich. Die Hydrierung der Oberflächen- und der "Bulkphasen"-Carbide verläuft langsamer als die Fischer-Tropsch-Synthese an diesen Katalysatoren.

Die Hydrierung der Carbide liefert nur Methan. Untersuchungen der Synthese an Fe-Pulver (XPS- und SIMS-Untersuchungen) zeigten, daß gebildeter Kohlenstoff unter Carbidbildung sehr schnell aufgenommen wird. Parallel dazu erfolgt eine Aktivitätssteigerung, außerdem werden gesättigte Kohlenwasserstoffe mit höherer Selektivität gebildet. Wird freier Kohlenstoff auf der Carbidoberfläche abgeschieden, so geht die Aktivität um mehr als 50 % zurück, gleichzeitig wird die Produktverteilung zu kürzeren Kohlenwasserstoffen verschoben.

Dwyer und Somorjai /72/ fanden, daß bei einer Beaufschlagung einer Eisenoberfläche mit Synthesegas unter Kohlenwasserstoffbildung die Oberfläche sehr schnell mit einer Monoschicht einer kohlenstoffhaltigen Spezies belegt wird, die die eigentliche aktive Oberfläche zu sein scheint. Eine stärkere Kohlenstoffbelegung führt zu Aktivitätsverlusten und verstärkter Methanbildung.

Lohrengel /73/ untersuchte unter anderem die Adsorption von CO an Eisen. Er stellte fest, daß CO zunächst molekular adsorbiert wird und dann unter Dissoziation weiterreagiert. Bei höheren Drücken und Temperaturen oberhalb 150 °C werden mit CO und CO/H₂-Gemischen an Eisen oxidische und carbidische Phasen gebildet. Nach einiger Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht. Erst bei Temperaturen oberhalb 300 °C erfolgt eine Abscheidung von Kohlenstoff, die durch eine Wasserstoffbehandlung bei hohen Temperaturen nicht mehr vollständig entfernt werden kann.

2.3 Desaktivierungserscheinungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese und Langzeitstabilität

Im Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese ergeben sich eine Reihe von Vorgängen, die zu einer Desaktivierung des Katalysators beitragen können. Allgemein wird zwischen drei Möglichkeiten der Desaktivierung unterschieden.

- Desaktivierung durch Vergiftung:

Hier werden die aktiven Zentren des Katalysators durch Chemisorption eines Giftes, das häufig als Verunreinigung in geringer Konzentration ins Reaktionssystem eintritt, blockiert.

- Desaktivierung durch Verschmutzung:

Hierunter versteht man häufig die Belegung des Katalysators mit unerwünschten Nebenprodukten der Reaktion. Bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen führt häufig die Koksbildung zur Desaktivierung. Der Kohlenstoff kann dabei entweder einzelne aktive Zentren belegen oder ganze Poren oder Porensysteme verschließen, die dann für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

- Desaktivierung durch Alterung:

Die Alterung von Katalysatoren führt meist zu Oberflächenverlusten, entweder auf Grund von Sinterungsvorgängen oder durch Phasenumwandlungen im Katalysator.

Pichler /74/ stellte eine Reihe von Möglichkeiten zusammen, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese zur Desaktivierung führen können. Er unterscheidet:

- Wachsbildung:

Hochmolekulare Wachse, die im Verlauf der Synthese gebildet werden, können die Poren des Kontaktes füllen und seine Oberfläche belegen, so daß eine zusätzliche Hemmung des Stofftransportes den Ablauf der Reaktion beeinträchtigen kann.

- Kohlenstoffbildung:

Kohlenstoff kann bei der Fischer-Tropsch-Synthese durch das Boudouardgleichgewicht aus CO entstehen.



Außerdem können die Produkte der Synthese zu stark kohlenstoffhaltigen Polymeren weiterreagieren, die ebenfalls zu einer Verschmutzung des Katalysators beitragen. Die Bildung von Oberflächenkohlenstoff wurde teilweise schon unter Kapitel 2.2.2 beschrieben.

- Sinterung:

Hier ist zum einen die Sinterung des Katalysatorgefüges auf Grund der Beanspruchung durch die Synthesebedingungen zu beachten. Weiterhin können die Phasenumwandlungen, die im Verlauf der Synthese im Katalysator ablaufen können, zur Sinterung beitragen (vergl. auch Kapitel 2.2.2).

Ober diese drei wesentlichen Punkte hinaus nennt Pichler die Salzbildung der Katalysatorkomponenten mit Carbonsäuren aus der Synthese und die Bildung flüchtiger Carbonyle als mögliche Ursachen für eine Desaktivierung.

Die Phasenveränderungen während der Synthese können nicht nur eine Sinterung des Kontaktes bewirken, sondern auch durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung zur Desaktivierung beitragen. Im folgenden wird die Literatur in Hinblick auf die oben genannten Punkte ausgewertet. Die Desaktivierung durch Vergiftung wird getrennt in Abschnitt 2.4 behandelt.

2.3.1 Desaktivierung durch Wachsbildung

In einigen älteren Arbeiten /75 - 78/ werden die Auswirkungen einer Abscheidung von Wachsen oder Paraffinen auf Kobaltkatalysatoren beschrieben. Die Poren des Katalysators werden im Verlauf der Synthese mit Wachs gefüllt, wobei mit zunehmender Betriebszeit die mittlere Kettenlänge dieser Produkte ansteigt. Die Ausbildung dieser Wachse führt zu einer Desaktivierung. Es wurde festgestellt, daß durch eine Behandlung der Katalysatoren mit Wasserstoff die hochmolekulare Wachse entfernt werden können.

Kölbel und Mitarbeiter /55/ konnten einen Eisenkatalysator über einen Zeitraum von drei Jahren betreiben. Der Katalysator wurde lediglich von Zeit zu Zeit extrahiert, um hochsiedendes Paraffin zu entfernen und den Katalysator so zu regenerieren.

Bei einem Eisen-Manganoxid-Katalysator wurde nach einer Phase konstanter Aktivität eine allmähliche Desaktivierung beobachtet /53, 79/. Der Katalysator konnte durch eine Extrak-

tion mit Xylol wieder regeneriert werden. Die Desaktivierung wurde daher unter anderem auf eine Füllung der Poren des Katalysators mit hochsiedenden Wachsen zurückgeführt. Im Verlauf der Desaktivierung veränderte sich auch die Produktverteilung. Die Bildung der Paraffine, vor allem des Methans, nahm zu. Die Selektivitäten für die Bildung der Olefine änderten sich nicht oder nur unwesentlich, so daß das Verhältnis Olefin/Paraffin für die verschiedenen Kettenlängen abnahm.

2.3.2 Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Kohlenstoffabscheidung im Verlauf der Fischer-Tropsch-Synthese wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse einiger ausgewählter Arbeiten dargestellt.

Wie bereits erwähnt, ist die Bildung von Kohlenstoff an Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf verschiedenen Wegen möglich. Die Literatur befaßt sich vorwiegend mit der Kohlenstoffabscheidung aus CO (Boudouard-Reaktion). Daneben wurde die Bildung von kohlenstoffähnlichen, wasserstoffarmen Spezies beobachtet. Zum Teil wurden die Arbeiten, die häufig auf den Aufbau einer graphitähnlichen Belegung hinweisen, bereits in Kapitel 2.2.2.2 ausgewertet /43-45, 48, 71-73/.

Pichler und Merkel /80/ untersuchten die Veränderungen in der Zusammensetzung von Fe-Fischer-Tropsch-Katalysatoren und stellten in diesem Zusammenhang fest, daß mit steigender Temperatur und mit steigenden CO-Partialdrücken verstärkt Kohlenstoffabscheidung auftritt. Die Kohlenstoffbelegung führt einerseits zu einer Desaktivierung, andererseits wird die Lebensdauer des Kontaktes gesenkt, da die mechanische Stabilität der Pellets beeinträchtigt wird.

Kölbel und Mitarbeiter /56/ beobachteten, daß im Verlauf der Synthese auf dem Katalysator fein verteilter Kohlenstoff

abgelagert wird. Der Kohlenstoff erhöht zwar die BET-Oberfläche des Kontaktes erheblich, da er aber gleichzeitig aktive Zentren belegt, wird die Aktivität trotz der vergrößerten Oberfläche gesenkt.

Dry und Mitarbeiter /81-84/ untersuchten in einer Reihe von Arbeiten die Kohlenstoffabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Sie stellten fest, daß die Kohlenstoffabscheidung zum einen zur Desaktivierung beiträgt, und zum anderen zum Zerfall von Katalysatorpellets führt, so daß zum Beispiel der Druckabfall über einen Festbettreaktor unzulässig hoch wird, oder der Reaktor verstopft. Die Zerfallsgeschwindigkeit des CO hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Wird ausgehend von Eisen die Katalysatorbasizität durch Zugabe von Alkalipromotoren gesteigert, so nimmt die Neigung zur Kohlenstoffbildung zunächst etwas ab, nimmt aber dann mit wachsender Basizität deutlich zu. Die Gegenwart von geringen Mengen an H_2 , H_2O , Carbonsäuren, Alkoholen oder Ketonen in einer CO-Atmosphäre erhöht die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion. Die Autoren führen diese Beobachtung in allen Fällen auf die Gegenwart freien Wasserstoffs zurück, der die CO-Adsorptionsstärke erhöht und so die Dissoziation beschleunigt. Weiterhin stellten sie fest, daß mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung erheblich ansteigt (E_a : ca 113 kJ/mol). Bei üblichen Synthesegaszusammensetzungen fand Dry zunächst eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs von $P_{CO}/P_{H_2}^2$ /83/. In einer neueren Arbeit /84/ wird aus einem vereinfachten Reaktionsschema der Fischer-Tropsch-Synthese für die Kohlenstoffbildung eine Abhängigkeit von $P_{CO}/P_{H_2}^2$ abgeleitet. In beiden Fällen ergibt sich, daß bei höheren Synthesedrücken die Kohlenstoffbildung zurückgedrängt wird.

Kishi und Roberts /85/ beobachteten die CO-Dissoziation an Eisen bei Drücken von 5×10^{-7} Torr durch UPS- und XPS-Untersuchungen. Sie zeigten, daß bei 295 K adsorbiertes CO nur langsam dissoziiert, bei 350 K ist die Dissoziation schnell. Die üblichen Temperaturen, bei denen die Fischer-Tropsch-Synthese abläuft, begünstigen die dissoziative Adsorption von CO.

Miyazaki /86/ leitete aus berechneten Potentialkurven für auf Eisen adsorbiertes CO ab, daß bei Raumtemperatur sowohl molekulare als auch dissoziative Adsorption möglich ist.

2.3.3 Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Eine Reihe der bereits vorgestellten Arbeiten /80-84/ zeigten, daß die Kohlenstoffabscheidungen die mechanische Stabilität der Katalysatoren beeinträchtigen. In welcher Weise sich dabei die Porenstruktur verändert und ob mögliche Veränderungen auch Auswirkungen auf die Produktverteilung zeigen, wurde in diesen Arbeiten nicht untersucht.

Kölbel und Mitarbeiter /56/ haben diese Problemstellung bearbeitet. Sie stellten fest, daß im Verlauf der Synthese Oberflächenverluste durch Sinterung möglich sind. Häufig wird dieser Effekt durch ein Auftreiben des Katalysatorgefüges (durch Kohlenstoffbildung und durch Syntheseprodukte) überdeckt, so daß die Oberfläche vergrößert wird und auch der mittlere Porenradius zunimmt. Die Gefügeänderungen sollten sich vor allem auf das Makroporensystem auswirken, das System der Mikroporen ist meist sehr stabil. Die Autoren vermuten einen Zusammenhang zwischen dem mittleren Porenradius und der Kettenlänge der Produkte. Diese Vermutung kann jedoch experimentell nicht mit Sicherheit bestätigt werden (wahrscheinlich sind diese Effekte gering). Die Autoren bieten zwei Erklärungsmöglichkeiten für einen solchen Einfluß an. Die Kettenlänge der gebildeten Hartparaffine liegt in der Größenordnung der Porendurchmesser. Weite Poren können die Bildung langkettiger Produkte bevorzugen, während in den engen Poren eine sterische Hinderung für die Bildung solcher Produkte wirksam werden kann. Eine weitere mögliche Erklärung liegt in einer verstärkten Transportlimitierung der Reaktion an Katalysatoren mit engen Poren. Die Diffusionshemmung behindert den Antransport der Reaktanden für die Kettenverlängerung, so daß in engen Poren bevorzugt kurzkettige Produkte gebildet werden sollten.

2.3.4 Veränderungen der Aktivität durch Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Auch hier ist die zur Verfügung stehende Literatur sehr umfangreich. Mit den im folgenden dargestellten ausgewählten Arbeiten soll versucht werden, den Kenntnisstand zu dieser Problemstellung zu umreißen.

Pichler und Merkel /80/ stellten fest, daß Eisenkatalysatoren mit hohem Carbidgehalt lange Lebensdauern und eine konstante Langzeitaktivität aufweisen. Desaktivierte Kontakte werden durch einen hohen Sauerstoffgehalt und niedrigen Carbidgehalt charakterisiert.

Pichler und Schulz /21/, sowie Malan et al. /60/ beschreiben die chemischen Veränderungen eines Eisenkatalysators mit der Betriebszeit in einem Phasendiagramm. Mit fortschreitender Zeit nimmt der Magnetitanteil zu, die kleine Menge an freiem Eisen bleibt etwa erhalten. Zu Lasten des Hägg-Carbides wird die Bildung einer FeC-Phase beschrieben, die kennzeichnend für gealterte Katalysatoren ist.

Anderson und Mitarbeiter /52, 57/ beschreiben die Phasenveränderungen in einem ähnlichen Diagramm. Neben einer nicht magnetischen Eisenphase (vergl. Kapitel 2.2.2.1) werden als Komponenten des Katalysators Magnetit, Hägg-Carbid und freies Eisen beobachtet. Der Anteil an freiem Eisen nimmt schneller als der des Hägg-Carbides zugunsten des Magnetits ab. Die Autoren schließen daraus, daß das Carbid einer Reoxidation (zum Beispiel durch Wasser) besser widersteht als das metallische Eisen. Der Anteil des Hägg-Carbides scheint die Aktivität des Katalysators mit zu bestimmen; je höher der Anteil des Carbides ist, desto höher ist die Aktivität. Die Autoren beobachteten weiter, daß über längere Zeitdauer ein erhebliches Ansteigen des Magnetitanteils die Aktivität nur unwesentlich mindert. Sie führen diese Beobachtung auf eine Transporthemmung der Reaktion zurück. Bei einer Transportlimitierung sind

im Inneren des Kontaktes die Konzentrationen an CO_2 und H_2O , die eine Oxidation bewirken können, hoch, während an der äußeren Oberfläche, an der die Synthese dann im wesentlichen abläuft, reduzierende Bedingungen vorherrschen, so daß hier die Verschiebung der Phasenzusammensetzung nicht so schnell verläuft.

Kölbel und Engelhardt /87/ untersuchten den Einfluß des Wasserpartialdruckes auf die Katalysatoraktivität. Sie gehen davon aus, daß Wasser die Katalysatoroberfläche durch Oxidation desaktiviert. CO kann die Oberfläche reduzieren, so daß die Aktivität vom Verhältnis von Reduktion und Oxidation abhängt.

Bennett und Mitarbeiter /48/ beobachteten ebenfalls den Einfluß von Wasser auf die Synthese. Sie führen die Behinderung der Reaktion durch Wasser auf die konkurrierende Adsorption von H_2O und CO an den aktiven Zentren des Katalysators zurück.

Schechter und Wise /88/ führten thermodynamische Berechnungen im System C-H-O-Fe durch und stellten fest, daß die Bildung von Fe_3O_4 thermodynamisch bevorzugt ist. Für die Aktivität des Katalysators ist die Reduktion und die Carburierung wichtig, die Desaktivierung scheint mit der Fe_3O_4 -Bildung zusammenzuhängen. Nach Aussage der Autoren scheint die Desaktivierung einzutreten, wenn sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht nähert.

2.4 Selektive Vergiftung

Die Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Schwefel oder Schwefelbindungen ist lange als Problem bekannt. Die Herstellung des Synthesegases aus Kohle oder Erdöl führt in der Regel zu schwefelhaltigen Gasen, aus denen der Schwefelanteil vor dem Einsatz in ein nachgeschaltetes katalytisches Verfahren, wie zum Beispiel die Fischer-Tropsch-Synthese, entfernt werden muß. In einer Reihe von Übersichtsartikeln wird die Vergiftung von Katalysatoren für die CO-Hydrierung durch Schwefel behandelt /10, 20, 74, 89/. Der Aspekt der selektiven oder partiellen Vergiftung, die die Bildung gewünschter Produkte bevorzugt oder unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt, wurde von Madon und Shaw /20/ behandelt.

Im folgenden soll die Literatur zur selektiven Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide, vor allem durch Chlor, ausgewertet werden. Neben der Beschreibung der Auswirkungen der Vergiftung sollen auch die von verschiedenen Autoren gelieferten Ansätze zur Erklärung der Wirkungsweise des Katalysatorgiftes behandelt werden.

2.4.1 Auswirkungen einer Vergiftung auf Aktivität und Selektivität

Die im folgenden dargestellten Arbeiten befassen sich mit den Veränderungen der Aktivität und der Selektivität bei einer Vergiftung des Katalysators mit Chlorid beziehungsweise anderen Halogeniden. Darüber hinaus werden auch einige Arbeiten ausgewertet, die die Vergiftung durch Schwefel untersuchen. Diese Arbeiten haben Bedeutung für die Aufklärung des möglichen Mechanismus' der Vergiftung (vgl. auch Kapitel 2.4.2).

Fischer und Tropsch /90/ untersuchten den Einfluß eines KCl-Zusatzes und der Imprägnierung mit HCl auf die Aktivität eines Eisenkatalysators. Der KCl-Zusatz hatte zwar keine schädliche Wirkung, er führte aber auch nicht zu einer zusätzlichen Aktivierung. Durch HCl wurde ein erheblicher Aktivitätsverlust verursacht, der aber durch die Zugabe von K_2CO_3 wieder ausgeglichen werden konnte.

Hofer und Mitarbeiter /91, 92/ stellten Eisenfällungskatalysatoren aus chloridhaltigen Lösungen her und verglichen sie mit Katalysatoren, die durch Fällung aus Nitratlösungen erhalten werden. Einige der Katalysatoren aus Chloridlösung enthielten in frischem Zustand $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$, während aus nitrathaltigen Lösungen $\alpha-Fe_2O_3$ oder $\alpha-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ gefällt wurde. Bei der Verarbeitung der $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ -Fällung wurden für die Fischer-Tropsch-Synthese inaktive Katalysatoren erhalten. Die Autoren führten die verminderte Aktivität auf eine Mitfällung von Chlorid zurück. Der Gehalt dieser Katalysatoren an Chlor lag bei 1 Gew.%. Neben der Aktivität wird auch die Produktverteilung beeinflusst. Tabelle 2.1 vergleicht Syntheseer-

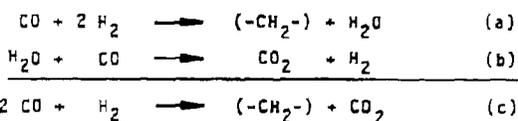
gebnisse eines Katalysators, der aus einer Nitratlösung gewonnen wurde, mit denen eines chloridhaltigen Kontaktes.

Tabelle 2.1: Synthesergebnisse an chlorfreien und chlorhaltigen Katalysatoren nach Hofer /92/

	Cl-freier Kat.	Cl-haltiger Kat.
T [°C]	ca. 230	270 - 300
Kontraktion [%] *	ca. 66	ca. 30 - 45
Raumgeschw. [NI/Th]	100	100
CH ₄ [g/m ³ Syn.gas]	9 - 10	5 - 12
C ₂ [g/m ³ Syn.gas]	5 - 7.6	7 - 18.6
C ₃ + C ₄ [g/m ³ Syn.gas]	17 - 20	15.5 - 17
C ₅ [g/m ³ Syn.gas]	ca. 90	Spuren - 25
H ₂ -/CO-Verbrauch	ca. 0.65	1.29 - 1.74

* Verbrauch an CO + H₂

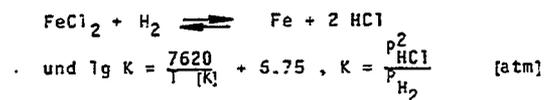
Die Tabelle zeigt deutlich, daß die Bildung kurzkettiger Produkte am chloridhaltigen Katalysator bevorzugt erfolgt. Der chloridfreie Kontakt liefert dagegen größere Mengen an höher-siedenden Produkten. Auch das H₂-/CO-Verbrauchsverhältnis wird beeinflusst. Bei dem Cl-freien Kontakt liegt der Wert bei 0.65, während sich am Cl-haltigen Kontakt ein Wert von 1.29 bis 1.74 einstellt. Offenbar wird durch den Chloridgehalt das primär gebildete Reaktionswasser nicht weiter umgesetzt.



Die Konvertierung (b) wird unterdrückt, so daß die Synthese vorwiegend unter Wasserbildung (a) verläuft und nicht wie sonst an Eisenkatalysatoren üblich unter CO₂-Bildung (c). Entsprechend den angegebenen vereinfachten Reaktionsgleichungen sollte bei der Synthese unter Wasserbildung ein CO/H₂-Ver-

brauchsverhältnis von etwa 0.5 auftreten, bei der Synthese unter CO_2 -Bildung wird das Verhältnis maximal gleich 2.

In einer Reihe von Patenten /93-95/ beschreiben Davis et al. eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese, die an halogenidhaltigen Eisenkontakten verstärkt C_2 - bis C_4 -Olefine liefert. Die Vergiftung der Eisenkatalysatoren mit Halogeniden erfolgt durch Aufgabe von Cl_2 oder HCl direkt oder durch organische Substanzen, die unter Synthesebedingungen Halogene oder Wasserstoffhalogenide freisetzen. Der Katalysator wird meist durch eine Beimischung im Synthesegas mit einem Gift beaufschlagt. Die Giftaufgabe kann aber auch in einem reinen H_2 - oder CO -Strom erfolgen. Eine weitere Möglichkeit der Giftaufgabe ist die Adsorption der halogenidhaltigen Substanz bei Raumtemperatur auf dem Katalysator, der dann erhitzt wird, um das organische Halogenid zu zersetzen. Die Autoren beobachteten, daß das Kontaktgift mit dem Produktgasstrom langsam ausgetragen wird und die Verschiebung der Selektivität sowie der Aktivitätsverlust allmählich abgebaut werden. Um die "Inhibierung" aufrecht zu erhalten, muß das Halogenid während der Synthese mit dem Frischgas nachgeliefert werden. Die Halogenidmenge im Katalysator wird dabei durch ein Gleichgewicht bestimmt. Für Chlor gilt zum Beispiel:



Für brom- und jodhaltige Kontakte gelten ähnliche Beziehungen.

Tabelle 2.2 stellt zwei typische Produktverteilungen, die an einem vergifteten und einem giftfreien Kontakt gemessen wurden, gegenüber. Die Methanbildung nimmt durch die Vergiftung ab, wobei die Autoren weiter feststellten, daß im Gegensatz zur Synthese an giftfreien Katalysatoren die Methanmenge mit steigender Temperatur nur unwesentlich zunimmt. Die C_2 - bis C_4 -Olefine werden verstärkt gebildet, die entsprechenden Paraffine nehmen bei Vergiftung ab. Die C_{5+} -Fraktion wird kleiner, außerdem ist der Olefinanteil in den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen größer als am giftfreien Katalysator. Die

Tabelle 2.2 Syntheseergebnisse bei giftfreien und vergifteten Kontakten nach Davis /95/

Synthesebedingungen	vor Inhibierung	nach Inhibierung (mit C ₂ H ₄ Cl ₂)
H ₂ /CO-Verhältnis	1 : 1	1 : 1
Druck [bar]	17.2	17.2
Katalysatoralter [Tage]	2	9
Temperatur [°C]	288	336
Raumgeschw. [Nl/h]	420	420
Ergebnisse		
Gesamtumsatz * [%]	40	37
CO ₂ /(CO ₂ + H ₂ O) (molar- res Verhältnis)	0.31	0.06
C-Atom-Verteilung in den gebildeten Kohlenwasser- stoffen [%]		
CH ₄	22.5	20.7
C ₂ H ₄	2.1	12.5
C ₃ H ₆	12	18.5
C ₄ H ₈		
C ₂ -C ₄ - Dlefine		23.1
C ₂ H ₆	7.9	3.7
C ₃ H ₈	3.8	1.5
C ₄ H ₁₀		
C ₂ -C ₄ - Paraffine		6.9
C ₅ +	38	30

* Umsatz an CO + H₂

Kohlenstoff- und Wachsbiidung wird verringert. Wie bei Hofer et al. /92/ wird auch hier die Konvertierung unterdrückt, so daß nur geringe Mengen an CO₂ gebildet werden.

Hammer und Bittner /97/ beschreiten einen anderen Weg, um Halogenide in den Katalysator einzubringen. Sie ersetzen das sonst als Promotor übliche K₂CO₃ durch KCl oder KBr. Die so hergestellten Katalysatoren hatten, im Gegensatz zu den vergifteten Kontakten der bisher zitierten Autoren /91-96/, etwa gleiche Aktivität wie K₂CO₃-haltige Kontakte, die Produkt-

verteilung wird aber wie bei den vergifteten Katalysatoren zugunsten der C_2 - bis C_4 -Olefine verschoben. Außerdem geht auch hier der Methananteil zurück.

In einer anderen Arbeit wird der Einfluß von Chlor auf einen Kobalt-Mangan-Katalysator untersucht /19/, dabei wurde der Manganoxidanteil des Katalysators durch Manganchlorid ersetzt. Die Autoren stellten einen Aktivitätsverlust und Änderungen in der Produktverteilung fest. Die Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, vor allem des Methans, wird benachteiligt. Kurzketten Olefine werden verstärkt gebildet, die CO_2 -Selektivität wird erheblich kleiner.

Zwei japanische Autorengruppen /98, 99/ benutzen Graphitkatalysatoren, die als Einlagerungsverbindungen Übergangsmetallchloride, unter anderem auch Eisenchlorid, enthalten. Die Katalysatoren lieferten C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe zum Teil mit Selektivitäten von über 90 %, der Olefinanteil der Produkte liegt ebenfalls bei 90 %, die CO_2 -Bildung wird weitgehend unterdrückt.

Bei einer reduktiven Behandlung eines $FeCl_3$ /Graphit-Katalysators wurde beobachtet /99/, daß die Aktivität mit steigendem Reduktionsgrad höher wurde. Bei nur kurz reduzierten Kontakten nahm die Aktivität mit der Synthesedauer zu. Die Autoren nehmen an, daß die Aktivität wesentlich von der Menge freien Eisens mitbestimmt wird, das unter reduzierenden Bedingungen aus $FeCl_3$ über $FeCl_2$ als Zwischenstufe entstehen kann.

In einigen neueren Arbeiten /89, 100, 101/ wird die Schwefelvergiftung von Nickel- und Eisenträgerkatalysatoren für die Methanisierung untersucht. Es wurde beobachtet, daß bereits kleinste Mengen an H_2S (im ppb-Bereich) zu einer Senkung der Methanisierungsaktivität auf 1 % führen kann. Der Anteil längerer Produkte (C_{2+}) wird im Verhältnis zur Methanbildung gesteigert. Bei vergifteten Eisenkatalysatoren wurde auf der Oberfläche eine Mehrschichtenbelegung durch graphitischen Kohlenstoff gefunden. Bei Nickel-Kontakten wurde beobachtet,

daß bei tiefen Temperaturen (> 650 K) die Kohlenstoffabscheidung durch eine Vergiftung vermindert wird, bei hohen Temperaturen (< 650 K) wird sie dagegen verstärkt. Diese Ergebnisse werden im Abschnitt 2.4.2 zur Diskussion der Wirkungsweise der Vergiftung genutzt.

2.4.2 Erklärungsansätze zur vergiftenden Wirkung von Schwefel und Halogeniden bei Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Untersuchungen, die den Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide betreffen, sind in der Literatur nicht bekannt. In einigen Arbeiten /19, 97/ wird vermutet, daß die hohe Selektivität für die Bildung der kurz-kettigen Olefine durch eine erleichterte Desorption dieser Produkte zu erklären ist. Barrault et al. /19/ schlossen aus einem Vergleich der Synthesergebnisse eines vergifteten Katalysators mit denen von Katalysatoren unterschiedlicher Acidität, daß die Wirkung des Chlors auf die Produktverteilung nicht durch eine gesteigerte Acidität des Katalysators erklärt werden kann.

Ausführlicher wird in der Literatur die vergiftende Wirkung von Schwefel diskutiert.

Enikeev und Krylova /102/ stellten fest, daß die Vergiftung eines Eisenkatalysators durch Schwefel eine Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit mit sich bringt. Dieser Effekt entspricht einer Verringerung der Donorwirkung des Katalysators, so daß nach Dry et al. /103/ der Kettenabbruch erleichtert werden sollte, da die Adsorptionsfähigkeit des Metalls so verringert wird.

In einer Reihe von Arbeiten wird der Adsorptionszustand des CO am Katalysator in Gegenwart und bei Abwesenheit von Schwefel untersucht. Im allgemeinen wird die CO-Adsorption nach einem Hückel-MO-Modell von Blyholder /104/ beschrieben. Danach ist das CO-Molekül linear über den Kohlenstoff an das Metall gebunden. Ein freies Elektronenpaar des Kohlenstoffs bildet eine

σ -Bindung mit dem Metall aus. Verfügbare $d\pi$ -Elektronen des Metalls füllen teilweise ein π -Molekülorbital auf, das die Metall-Kohlenstoff-Bindung stärkt und für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung antibindend wirkt. Die σ -Bindungen sollen dabei unbeeinflusst bleiben.

Rhodin und Bruckner stellten bei UPS-Untersuchungen einen Einfluß einer Schwefel- oder Phosphorvergiftung an Eisen auf die CO-Chemisorption fest /105/. Die Adsorption erfolgt entsprechend dem von Blyholder aufgestellten Modell. Bei Temperaturen unterhalb von 223 K wurde die CO-Bindungslänge im adsorbierten Zustand stark vergrößert. Bei höheren Temperaturen ($T > 300$ K) erfolgt die Dissoziation. Die Chemisorption von CO an vergifteten Eisenoberflächen führte zu keiner wesentlichen Verlängerung der Bindung bei 98 K, beim Erwärmen tritt keine CO-Dissoziation ein, sondern CO desorbiert. Die Autoren nehmen an, daß die Schwefelatome auf der Eisenoberfläche hochliegende besetzte d-Orbitale leeren, so daß die Auffüllung des antibindenden Orbitals im CO durch diese Elektronen nur in geringem Maße möglich ist, die Dissoziation wird dann unterdrückt.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Kishi und Roberts /85/ bei UPS- und XPS-Untersuchungen der CO-Adsorption bei 295 K an Eisen und an mit K_2S belegtem Eisen. Auch hier konnten an der vergifteten Oberfläche keine Hinweise auf eine dissoziative Adsorption von CO gefunden werden. Die Untersuchungen wurden bei CO-Drücken um 1×10^{-6} Torr durchgeführt.

Ponec /40/ versucht unter Berücksichtigung eines Carbidmechanismus' (vergl. Kapitel 2.1.3 und Abbildung 2.1) Veränderungen in der Produktverteilung, die an mit Schwefel vergifteten Katalysatoren gemessen wurden, zu erklären. Schwefelvergiftung senkt die Aktivität und erhöht die mittlere Kettenlänge der Produkte. Es wird angenommen, daß Schwefel die CO-Dissoziation unterdrückt, so daß die zum Kettenstart erforderlichen Carbide nur in geringer Konzentration gebildet werden. Die Konzentration an nicht dissoziiertem CO ist dagegen hoch, dadurch wird der Kettenaufbau durch CO-Insertion gegenüber dem Start neuer Ketten begünstigt.

In einigen neueren Arbeiten /89, 100, 101/ wird die wesentliche Wirkung einer Vergiftung durch Schwefel nicht in der Unterdrückung der CO-Dissoziation gesehen:

Bei einem Eisenträgerkatalysator für die Methanisierung, der mit Schwefel vergiftet war, wurde eine mehrere Schichten starke Belegung mit graphitischem Kohlenstoff gefunden /100/. Danach ist die Adsorption des Kohlenmonoxides an vergifteten Eisenkatalysatoren so stark, daß eine Dissoziation des CO eintreten kann. Nach Aussage der Autoren ist die Vergiftung durch Schwefel im wesentlichen auf eine geometrische Blockierung der für die Methanisierung aktiven Zentren zurückzuführen, elektronische Effekte sind sekundär. Bei vergifteten Nickelkatalysatoren /89, 101/ wurde beobachtet, daß bei Temperaturen unterhalb 650 K die Kohlenstoffabscheidung verringert wird, während bei höheren Temperaturen die Kohlenstoffabscheidung verstärkt auftrat. Auch hier ist offensichtlich am vergifteten Katalysator die CO-Dissoziation möglich. Die Autoren beobachteten weiter, daß die C_{2+} -Selektivität gegenüber giftfreien Kontakten gesteigert wird. Sie folgern daraus, daß die dissoziative H_2 -Adsorption stärker als die CO-Adsorption gehemmt wird. Bei höheren Temperaturen, bei denen die Kohlenstoffbildung schnell verläuft, steht dann nicht mehr genug adsorbierter Wasserstoff zur Verfügung, um den Oberflächenkohlenstoff zu hydrieren. Außerdem wird so die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen begünstigt, so daß längerkettige Produkte verstärkt gebildet werden.

2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturlauswertung

Der folgende kurze Überblick über die Ergebnisse der Literaturlauswertung wird dazu genutzt, die sich ergebenden Ansatzpunkte für die vorgelegte Arbeit aufzuzeigen.

Mechanismus

Es wurden drei wesentliche heute diskutierte Modelle zum

Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese vorgestellt, die vor allem in der Beschreibung der Oberflächenspezies, die den Kettenstart und die Kettenfortpflanzung bewirken, voneinander abweichen. Die Mechanismen stimmen in einer Reihe von Annahmen über den Reaktionsablauf überein:

- das Kettenwachstum erfolgt durch C_1 -Einheiten
- die gebildeten Olefine können durch Hydrierung, Doppelbindungsisomerisierung und Einbau bei der Kettenverlängerung weiter umgesetzt werden
- die Paraffine werden nicht weiter umgesetzt
- Methan wird möglicherweise auf zwei unterschiedlichen Wegen gebildet, die alternativ oder gleichzeitig zur Methan-erzeugung beitragen können.

Aus diesen Annahmen wurde ein stark vereinfachtes Reaktionsschema hergeleitet, das später zur Interpretation der Messergebnisse benutzt wird.

Vorbehandlung

Die Vorbehandlung eines Fischer-Tropsch-Katalysators kann eine Reduktion mit Wasserstoff und eine "Formierung" oder "Carburierung" genannte Einfahrphase unter Synthesegas oder reinem CO umfassen.

Die Reduktion wirkt sich vor allem auf die Oberfläche des Katalysators aus. Mit fortschreitendem Reduktionsgrad nimmt die Oberfläche zu, bei steigender Reduktionstemperatur und gleich Reduktionsgraden nimmt die Oberfläche ab - wobei auch die Zahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit gesenkt werden kann-, so daß auch die Aktivität, ausgedrückt als umgesetzte Mole pro Zeiteinheit und Masseneinheit des Katalysators, kleiner wird. Der Einfluß anderer Parameter, wie zum Beispiel des Reduktionsdruckes, wurde noch nicht untersucht. Der Literatur sind keine gesicherten Angaben zur Abhängigkeit der Selektivität eines Fischer-Tropsch-Katalysators von den Reduktionsbedingungen zu entnehmen.

Während der Formierung des Katalysators ändern sich seine chemische Zusammensetzung, seine physikalischen Eigenschaften und die Beschaffenheit seiner Oberfläche.

Ausgehend von reduziertem Eisen oder von Fe_2O_3 wird unter Synthesegas ein Gemisch verschiedener Phasen gebildet; die wichtigsten Komponenten sind metallisches Eisen, Hägg-Carbid und Magnetit. In einigen Arbeiten wird die Entwicklung oxidischer und carbidischer Phasen mit einer Zunahme der Aktivität korreliert. Darüber hinaus finden sich keine Hinweise auf Zusammenhänge zwischen zeitlichen Veränderungen der Phasenzusammensetzung der Katalysatoren und der Entwicklung der Aktivität und der Selektivität.

Die Aussagen der Literatur zur Entwicklung der Oberfläche und der Porenstruktur des Katalysators während der Anfahrphase sind sehr uneinheitlich. Neben dem Katalysatortyp (Fällungs-, Sinter-, Schmelzkatalysator) kommt vor allem den Betriebsbedingungen Bedeutung zu, da diese den Einfluß verschiedener oberflächenverändernder Prozesse wie Kohlenstoffabscheidung, Oxidation oder Reduktion und Sinterung bestimmen. Es scheint daher erforderlich, für jeden Katalysator und die zugehörigen Betriebsbedingungen die Veränderungen der Oberfläche in der Anfahrphase neu zu diskutieren und in diesem Zusammenhang auch Auswirkungen auf die Aktivität und Selektivität zu untersuchen.

Veränderungen der Oberflächeneigenschaften ausgehend von reinem Eisen wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Die Elektronenaustrittsarbeit nimmt unter Synthesegas mit fortschreitender Zeit ab, gleichzeitig steigt die Syntheseaktivität an. Unter Synthesebedingungen bilden sich innerhalb kurzer Zeit (Minuten bis einige Stunden) auf Eisenoberflächen verschiedene kohlenstoffhaltige Phasen aus. Es wird unterschieden zwischen:

- carbidischen Phasen (leicht hydrierbar)
- CH_x -Spezies (leicht hydrierbar)
- graphitähnlichem Kohlenstoff (schwer hydrierbar)

Oberflächencarbide und CH_x -Strukturen bewirken eine Aktivitätssteigerung, während graphitischer Kohlenstoff zur Desaktivierung führt. Es wurden teilweise Veränderungen in der Produktverteilung beobachtet, dabei konnte auf Grund der experimentellen Vorgehensweise nicht zwischen umsatzbedingten und katalysatorbedingten Effekten unterschieden werden.

Desaktivierung, Kohlenstoffabscheidung, Langzeitstabilität

An Fischer-Tropsch-Katalysatoren können eine Reihe unterschiedlicher Prozesse zur Desaktivierung beitragen. Die Literaturübersicht berücksichtigte Arbeiten zur Desaktivierung durch Wachsbildung, durch Kohlenstoffabscheidung, durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften und durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Katalysators.

Die Bildung von hochmolekularen Wachsen in den Poren des Katalysators kann zu einer Desaktivierung führen. Ein so bedingter Aktivitätsverlust wird durch eine hydrierende Entfernung des Wachses oder eine extraktive Behandlung rückgängig gemacht. Während der Desaktivierung wurde eine Zunahme der Selektivitäten für die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe beobachtet.

Adsorptionsmessungen mit CO zeigen, daß unter Synthesebedingungen an Eisen mit einer Kohlenstoffabscheidung gerechnet werden muß. Die Bildung von Kohlenstoff kann zur Desaktivierung und zur Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität des Katalysators führen. Die Geschwindigkeit der Kohlenstoffabscheidung nimmt mit steigender Temperatur zu, weiterhin hängt sie vom Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} ab, wobei P_{H_2} mit einem Exponenten zwischen 2 und 3 eingeht. Hinweise auf Veränderungen der Selektivität bei der Desaktivierung durch Kohlenstoff liegen nicht vor.

Veränderungen der Porenradialverteilung und der Oberfläche der Katalysatoren während der Synthese sind auf ähnliche Einflüsse zurückzuführen wie in der Anfahrphase. Im Zusammenhang mit einer Verengung der Poren wird ein möglicher Einfluß auf die Kettenlänge der Produkte diskutiert. Durch sterische Hinderung oder Transportlimitierung soll in engen Poren die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe benachteiligt werden. Ein exakter experimenteller Nachweis hierfür wurde nicht erbracht.

Die in der Anfahrphase zu beobachtende Veränderung der Phasenzusammensetzung des Katalysators setzt sich in der Synthesephase langsam fort. Eine allmähliche Desaktivierung wird von verschiedenen Arbeitsgruppen Veränderungen in unterschiedlichen Phasen zugeordnet (z.B. Fe_3O_4 -Zunahme, FeC-Bildung,

Fe- oder Fe_2C -Abnahme). Wesentlich für eine lange Lebensdauer der Katalysatoren ist ein hoher Anteil an Carbiden, da diese einer Reoxidation, die zu einem Aktivitätsverlust führt, am besten widerstehen.

Thermodynamisch ist die Bildung von Fe_3O_4 bevorzugt, so daß sich die Aussagen verschiedener Autoren dahingehend zusammenfassen lassen, daß die Desaktivierung parallel zu einer Annäherung der Katalysatorzusammensetzung an die Gleichgewichtskonzentrationen verläuft. Veränderungen der Selektivität werden in diesem Zusammenhang in der Literatur nicht beschrieben.

Selektive Vergiftung

Die Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch Halogenide führt zu einer Senkung der Aktivität und darüber hinaus zu Verschiebungen in der Produktverteilung. Das Halogenid kann auf unterschiedlichen Wegen auf den Katalysator gebracht werden, in der Literatur sind die Fällung der Katalysatoren aus halogenidhaltigen Lösungen, die Oberleitung halogen- oder halogenidhaltiger Gasströme über den Katalysator und die Benutzung halogenidhaltiger Promotoren oder Aktivatoren (wie z.B. KCl , MnCl_2) beschrieben. Alle Methoden, außer der Verwendung von KCl oder KBr , führen zu Aktivitätsverlusten. Die Verschiebungen in der Produktverteilung äußern sich vor allem durch die

- Steigerung des Anteils der C_2 - bis C_4 -Olefine
- Senkung der Selektivität für die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe
- Verringerung des C_5 -Anteils
- Verringerung der CO_2 -Bildung.

Untersuchungen zur Wirkungsweise der selektiven Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren durch zum Beispiel Chlor liegen in der Literatur nicht vor. Es wird vermutet, daß die Desorption der Olefine durch die Vergiftung erleichtert wird. Die Vergiftung durch Schwefel und Schwefelverbindungen, die möglicherweise Parallelen zur Vergiftung durch Halogenide aufweist, wird in der Literatur eingehender diskutiert. Die Beeinflussung der Produktverteilung wurde nicht näher untersucht.

Vor dem Hintergrund der Problemstellung und der Literaturlauswertung ergeben sich für die vorliegende Arbeit die folgenden Untersuchungsziele:

- Überprüfung der Gültigkeit des aufgestellten Reaktionsschemas für die Synthese an dem benutzten Katalysatorsystem: Von Interesse ist dabei unter anderem, inwieweit die Olefine als wichtige Produkte einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese die Rolle von Zwischenprodukten einnehmen, da hiervon wesentlich der Einfluß der Betriebsbedingungen (zum Beispiel Umsatz) auf die Produktverteilung abhängt.
- Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators auf Aktivität, Selektivität und Stabilität: Nach den Aussagen der Literatur werden die physikalischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung und die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators während der Vorbehandlung stark verändert. Es ist zu untersuchen, welchen Einfluß die Bedingungen der Vorbehandlung auf diese Größen und die Syntheseigenschaften des Katalysators haben.
- Langzeitverhalten des Katalysators: Die Entwicklung von Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators mit der Betriebszeit ist zu untersuchen, wobei auch zu klären ist, in welcher Beziehung diese Größen zueinander und zu den Katalysatoreigenschaften stehen.
- Selektive Vergiftung des Kontaktes: Es soll untersucht werden, in welcher Weise Aktivität und Selektivität sowie die Eigenschaften des Katalysators durch eine Vergiftung beeinflusst werden. Es ist zu prüfen, ob zwischen den Veränderungen der genannten Größen Beziehungen feststellbar sind, die Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Vergiftung zulassen.

3. Untersuchungsmethodik

Die Bearbeitung der in Kapitel 1 dargelegten Problemstellung der Arbeit erfordert zum einen die Durchführung kontinuierlicher Syntheseveruche mit unterschiedlichen Katalysatortypen, zum anderen müssen, um Verbindungen zwischen den physikalischen und den Adsorptionseigenschaften des Katalysators und den Synthesergebnissen aufzufinden, entsprechende Katalysatorproben untersucht werden. Zu beiden Bereichen werden in den folgenden Abschnitten die Untersuchungsmethodik und die theoretischen Grundlagen der Auswertung vorgestellt.

3.1 Syntheseveruche

Zunächst wird eine Übersicht über die erforderlichen Syntheseveruche entwickelt, wobei auch auf die aus den einzelnen Versuchen zu erwartenden Informationen im Hinblick auf die Problemstellung eingegangen wird. Weiterhin werden die Überlegungen, die zur Wahl eines geeigneten Reaktors führten und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Auswertung der Versuche dargelegt.

Drei Gruppen von Syntheseuntersuchungen waren erforderlich. Neben der Entwicklung von Aktivität und Selektivität mit der Zeit war es ein Ziel der Arbeit, unterschiedliche Katalysatortypen, die durch verschiedenartige Vorbehandlungsprozeduren oder durch Vergiftung ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling erhalten wurden, hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu vergleichen.

Als Grundlage für den Vergleich war es notwendig, einen Katalysatortyp, der im folgenden als Standardkatalysator oder Katalysatortyp A bezeichnet wird, in seinem Syntheseverhalten genau zu charakterisieren. Der Standardkatalysator wurde durch Einhalten definierter Betriebsbedingungen während der Reduktion und der Formierung erhalten (Betriebsbedingungen vgl. Kapitel 5). Die Formierung bestand in einer Behandlung des Katalysators mit Synthesegas unter Synthesedruck, wobei die Temperatur ausgehend von 200 °C allmählich gesteigert wurde.

3.1.1 Untersuchungen am Standardkatalysator

Am Standardkatalysator wie auch an den anderen Katalysatortypen wurden Syntheseversuchsreihen mit jeweils einheitlichen Bedingungen durchgeführt, die nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen wurden. Mit den so erhaltenen Katalysatorproben wurde die zeitliche Entwicklung der Katalysatoreigenschaften in Anfahr- und Synthesephase verfolgt. Für die Katalysatoruntersuchungen wurden eine nur reduzierte Probe sowie weitere Proben aus der Anfahr- und der Synthesephase benötigt. Die Betriebsbedingungen und -dauern sind Kapitel 5 zu entnehmen.

Aus den Syntheseversuchen selbst wurden Informationen über den Verlauf von Aktivität und Selektivität während der Anfahrprozedur (Formierung) und in der Synthesephase gewonnen. Weiterhin wurde die Langzeitstabilität des Standardkatalysators untersucht.

Es war zu erwarten, daß nicht alle Katalysatortypen gleiche Aktivität aufweisen. Daher können zum Teil bei gleichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit) an verschiedenen Katalysatoren unterschiedliche Umsätze gemessen werden, auch innerhalb einer Meßreihe kann sich die Katalysatoraktivität verändern. Eine drastische Senkung der Aktivität, wie sie bei vergifteten Katalysatoren auftritt, muß durch eine erhebliche Temperatursteigerung kompensiert werden, um weiterhin in einem technisch interessanten Bereich der Gasdurchsätze und Umsätze messen zu können. Um die Syntheseergebnisse, die bei unterschiedlichen Umsätzen und Temperaturen erhalten werden, diskutieren zu können, ist es erforderlich, zwischen Effekten auf die Produktverteilung, die aus den Betriebsbedingungen zu erklären sind, und solchen, die durch die Eigenschaften des Katalysators bedingt sind, zu unterscheiden. Daher wurde unter Verwendung des Standardkatalysators der Einfluß der genannten Betriebsbedingungen auf die Selektivität untersucht. Es mußte dabei sichergestellt sein, daß die Messungen in einem Bereich konstanter Aktivität des Kontaktes durchgeführt wurden.

3.1.2 Einfluß der Vorbehandlung

Wie bereits erwähnt, umfaßte die Vorbehandlung meist eine Reduktion mit Wasserstoff und eine anschließende Formierung mit Synthesegas oder CO. Zunächst wurde der Einfluß des Reduktionsdruckes auf das Syntheseverhalten des Katalysators untersucht. Dazu wurde, wie beim Standardkatalysator beschrieben, die Reduktion durchgeführt, jedoch bei erhöhtem Wasserstoffdruck (genaue Bedingungen vergl. Kapitel 5). Es folgte die Anfahrphase mit den üblichen Betriebsbedingungen. Auch hier waren Versuche unterschiedlicher Dauer erforderlich, um entsprechend zur Vorgehensweise beim Standardkontakt geeignete Katalysatorproben zur Verfügung zu haben und Informationen zum Syntheseverhalten und zur Langzeitstabilität dieses Katalysatortyps (Typ B) zu sammeln. Anschließend erfolgte ein Vergleich mit den Daten des Standardkatalysators.

Zur Untersuchung des Einflusses der Anfahrphase wurden wieder Versuche unterschiedlicher Dauer durchgeführt, wobei auf die Anfahrphase verzichtet wurde (Katalysatortyp C(1)). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit den Daten, die an normal vorbehandelten Katalysatoren gewonnen wurden, verglichen. Der Verlauf der Synthese während der ersten Betriebsstunden war von besonderem Interesse, da starke Veränderungen der Katalysatoroberfläche zu erwarten waren, die mit Verschiebungen in Aktivität und Selektivität verbunden sein konnten (vergl. Literaturübersicht). Die Untersuchungen wurden durch einen Versuch mit verkürzter Anfahrphase (Katalysatortyp C(2)) ergänzt. Auch hier wurde das Syntheseverhalten mit den Eigenschaften des Standardkatalysators verglichen.

3.1.3 Synthese an vergifteten Katalysatoren

Als vergiftende Substanz wurde Chloroform benutzt. In Anlehnung an die Literatur /93 - 96/ war zu erwarten, daß Chloroform, wie auch andere Chlorkohlenwasserstoffe, unter Synthese- oder Reduktionsbedingungen am Katalysator Chlor oder HCl freisetzt, die mit der katalytischen Oberfläche in Wechselwirkung treten.

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Vergiftung des Katalysators benutzt. Der Katalysator wurde zum einen bei Beginn der Reduktion mit Chloroform beaufschlagt, zum anderen wurde die Vergiftung durch einen geeigneten Partialdruck an Chloroform im Synthesegas während der Synthese bewirkt.

Durch Vorversuche wurde eine geeignete Giftdosis für die Syntheseuntersuchungen festgelegt.

Die Konzeption zur Durchführung der eigentlichen Syntheseversuche war vergleichbar zu den vorher beschriebenen Versuchsreihen. Es war wieder erforderlich, Versuche unterschiedlicher Dauer zu fahren, um entsprechende Katalysatorproben zu erhalten. Die Syntheseergebnisse wurden mit den Ergebnissen des Standardkatalysators verglichen. In der Literatur wurde beobachtet, daß die Vergiftung mit Halogeniden zumindest teilweise reversibel ist. Auch dieser Effekt wurde in einem Versuch längerer Dauer überprüft.

In Abbildung 3.1 ist das Programm der durchgeführten Syntheseuntersuchungen zusammengestellt.

Bei den Katalysatoren A, B und D wurden zunächst nur reduzierte Proben der verschiedenen Typen hergestellt. Der reduzierte Katalysatortyp A entsprach dem bei den Katalysatortypen C(1) und C(2) zur Synthese eingesetzten Kontakt. Bei A, B und D wurden Proben aus der Anfahrphase genommen, um eventuelle Veränderungen des Kontaktes während dieser Zeit festzustellen.

Bei allen Katalysatoren war noch ein Einsatz unter Synthesebedingungen erforderlich. Einige Besonderheiten waren zu beachten. Bei Katalysatortyp A waren ein oder mehrere zusätzliche Syntheseversuche zur Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf die Syntheseergebnisse notwendig. Bei Typ C(1) wurde neben längeren Synthesenzeiten auch der Syntheseverlauf bei sehr kurzen Zeiten (einige Stunden) genauer untersucht, um die in diesem Bereich zu erwartenden Verschiebungen in den Katalysatoreigenschaften bewerten zu können. Bei Typ D wurde in einem Versuch das Gift erst nach Beginn der Synthesephase aufgegeben.

Katalysatorartyp	Dauer der Syntheseuntersuchungen			Bemerkungen
	Reduktion	Anfahrphase	Synthesephase	
A (Standardkat)	_____	_____	_____	} Versuche unterschiedlicher Dauer
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	} Synthese bei variierenden Bedingungen
	_____	_____	_____	
B (veränderter Reduktionsdruck)	_____	_____	_____	} Versuche unterschiedlicher Dauer
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
C(1) (keine Anfahrphase)	_____	_____	_____	} u.a mehrere Versuche mit kurzen Syntheszeiten
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
C(2)	_____	_____	_____	} verkürzte Anfahrphase
D (vergiftete Kontakte)*	_____	_____	_____	} Ermittlung der Dosis
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	
	_____	_____	_____	} veränderte Giftaufgabe

*der Pfeil bezeichnet den Zeitpunkt der Giftaufgabe

Abbildung 3.1 Schematische Aufstellung der erforderlichen Syntheseversuche

3.1.4 Anforderungen an die Versuchsanlage

Zur Durchführung der Synthesversuche wurde eine geeignete Versuchsanlage erstellt, die insbesondere den folgenden Anforderungen genügen mußte:

- Die Anlage mußte kontinuierlich über einige hundert Stunden betreibbar sein
- Die Analytik (gaschromatographisch) mußte automatisiert sein, um während der Versuchsdauer regelmäßig Proben ziehen zu können
- Die Analytik mußte die Permanentgase CO, H₂ und Ar (als innerer Standard) und die Produkte CO₂, sowie die vor allem interessierenden Kohlenwasserstoffe im Bereich C₁ bis C₄ erfassen (die höheren Kohlenwasserstoffe wurden als Summe C₅₊ indirekt über eine Bilanzierung ermittelt).

Der eigentliche Reaktor mußte darüber hinaus noch einige weitere Bedingungen erfüllen:

- Wegen der erforderlichen Untersuchungen des Katalysators durften entlang der Kontaktschüttung nur geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten, um die Ausbildung von Gradienten in den Eigenschaften des Katalysators zu verhindern. Ein integral arbeitender Reaktor konnte daher nicht benutzt werden.
- Der gewählte Reaktortyp mußte es erlauben, in einem Bereich technisch interessanter Umsätze zu fahren, so daß ein Differentialreaktor, der nur kleine Umsätze zuläßt, nicht geeignet war.
- Der Reaktor mußte von seiner Konstruktion her zulassen, daß der Katalysator ohne Zutritt von Sauerstoff (Luft) entnommen werden konnte.

Zur Durchführung der Messungen wurde ein Kreislaufreaktor mit äußerem Gaskreislauf erstellt (Aufbau vergl. Kapitel 4), der bei hohen Kreislaufverhältnissen die erwähnten Anforderungen erfüllt. Reaktionstechnisch entspricht sein Verhalten dem eines idealen Rührkessels. Entlang der Katalysatorschüttung treten nur geringe Konzentrations- oder Temperaturgradienten auf. Außerdem konnten wegen der hohen Gasgeschwindigkeit (durch die Gasumwälzung) äußere Transporteinflüsse vernachlässigt werden.

Bei einem idealen Rührkessel wird die Auswertung der Synthesversuche vereinfacht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten können aus den Versuchsdaten direkt ermittelt und bestimmten Betriebsbedingungen (Temperatur, Konzentrationen) zugeordnet werden. Ähnliches gilt für weitere Größen wie Umsatz und Selektivität.

Da die Reaktion unter Volumenkontraktion verläuft, ist es sinnvoll, die oben genannten Größen aus Eingangs- und Ausgangsmolenströmen zu ermitteln.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente i gilt:

$$-r_i = \frac{\dot{n}_i^e - \dot{n}_i^o}{V_{\text{Kat}}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{hg}_{\text{Kat}}} \right]$$

Der Umsatz kann ebenfalls aus den Molenströmen berechnet werden:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^o - \dot{n}_i^e}{\dot{n}_i^o} \times 100 \quad [\%]$$

Die Selektivitäten sollen in C-Atom-% angegeben werden. Auf Grund des Rührkesselverhaltens ist keine Unterscheidung zwischen "differenzieller Selektivität" und "Selektivität" erforderlich. Es gilt:

$$d_i = \frac{\dot{n}_i^e}{\dot{n}_{\text{CO}}^o \times X_{\text{CO}}} \times 100 \quad [\%]$$

Bei der Betrachtung der Kohlenwasserstoffe wird deren Selektivität im folgenden nicht auf den gesamten CO-Umsatz bezogen, sondern auf den CO-Umsatz zu Kohlenwasserstoffen, der dadurch erhalten wird, daß der Umsatz zu CO_2 vom Gesamtumsatz abgezogen wird. Lediglich die CO_2 -Selektivität bezieht sich auf den Gesamtumsatz an CO.

3.2 Charakterisierung der Katalysatorproben

Die Auswertung der Literatur (vergl. Kapitel 2) ergab, daß wegen der zahlreichen unterschiedlichen Belastungen, denen der Katalysator ausgesetzt ist, Veränderungen sowohl der physikalischen Eigenschaften als auch der chemischen Beschaffen-

heit der Oberfläche zu erwarten sind. Daher wurden ausgewählte Proben der verschiedenen Katalysatortypen aus unterschiedlichen Stadien der Vorbehandlung und der Synthese weiteren Untersuchungen unterworfen.

Zur physikalischen Charakterisierung der Kontakte wurden das Porensystem und die Oberfläche der Katalysatoren vermessen.

Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche wurden durch Chemisorptionsmessungen mit CO und μ_2 als Reaktanden und C_2H_2 als wichtigem Produkt charakterisiert.

Im folgenden werden die benutzten Untersuchungsmethoden und deren Grundlagen vorgestellt. Eine Übersicht hierzu geben Gregg und Sing /106/.

3.2.1 Oberfläche und Porenradienverteilung

Porenradienverteilung und Oberfläche wurden für den Makroporenbereich (Porenradien zwischen 50 und 7500 nm) und den Mesoporenbereich (Raden zwischen 1.5 und 50 nm) bestimmt.

Die BET-Oberfläche der Kontakte wurde nach einer von Haul und Dünbgen /107/ beschriebenen Methode ermittelt. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die BET-Gerade durch den Koordinatenursprung verläuft, das heißt, daß entsprechend der BET-Gleichung die Konstante C groß gegen 1 sein muß.

BET-Gleichung:

$$\frac{X}{n_a (1-X)} = \frac{1}{C n_m} - \frac{C-1}{C n_m} \cdot X$$

$X = P/P_S =$ reduzierter Druck

$n_a =$ adsorbierte Menge [mol]

$n_m =$ Monoschichtkapazität [mol]

C = Konstante

Mit $C \gg 1$ folgt:

$$\frac{X}{n_a (1-X)} = \frac{X}{n_m}$$

oder

$$n_m = n_a (1-X) = n_a \frac{P_S - P}{P_S}$$

Bei der Tieftemperaturstickstoffadsorption gerügt dann die Bestimmung eines Punktes der Isotherme, um die Monoschichtkapazität n_m zu ermitteln und über den Platzbedarf des Stickstoffs die Oberfläche zu berechnen.

Der Makroporenbereich wurde durch Quecksilberdruckporosimetrie vermessen. Bei der Auswertung wurde für die Geometrie der einzelnen Poren Zylinderform angenommen. Für den Zusammenhang zwischen Druck und Porenradius gilt:

$$p = \frac{2 \sigma \cos W}{r_p}$$

Die Oberflächenspannung σ für Quecksilber bei 20 °C wird mit 480 dyn/cm angegeben, der Kontaktwinkel W zwischen Quecksilber und typischen Feststoffen beträgt etwa 140°. Der Porenradius ist so direkt zu berechnen, das Porenvolumen erhält man aus dem Quecksilberverbrauch beim Füllen der Poren. Für einen Porenbereich mit dem mittleren Porenradius \bar{r}_p und dem Porenvolumen V_p kann dann auch die Oberfläche O_p berechnet werden.

Es gilt:

$$O_p = \frac{2 V_p}{\bar{r}_p}$$

Der Mesoporenbereich wurde durch Stickstoffadsorption bei tiefen Temperaturen vermessen. Die Messungen wurden in einer Vakuummikrowaage durchgeführt (vergl. Kapitel 4). Für die Auswertung wird vorausgesetzt, daß zylindrische Poren vorliegen, weiter wird angenommen, daß die Kelvin-Gleichung, die den Dampfdruck P einer Flüssigkeit in einer Kapillare mit dem Radius r_p beschreibt, anwendbar ist. Der Kontaktwinkel W wird gleich 0 gesetzt, so daß $\cos W = 1$ ist. Die Gleichung lautet in dieser vereinfachten Form dann:

$$\ln (P/P_S) = - 2 V \sigma / r_p R T$$

V = Molvolumen des flüssigen Stickstoffs

σ = Oberflächenspannung

P_S = Sättigungsdampfdruck

Bei einem bestimmten Druck P sind alle Poren mit einem Radius kleiner oder gleich dem zugehörigen Radius r_p mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Aus der Isotherme kann dann die zugehörige adsorbierte Menge Stickstoff ermittelt werden, aus der ein entsprechendes Volumen an flüssigem Stickstoff und damit das Porenvolumen und die Oberfläche berechnet werden kann. Das Volumen an flüssigem Stickstoff muß noch korrigiert werden. Schon vor der Kondensation in der Pore ist eine adsorbierte Schicht vorhanden, deren Dicke sich folgendermaßen berechnen läßt.

$$t_w = 3.5 \left(5 / \ln (P_s/P) \right)^{1/3}$$

Aus Volumen und Oberfläche der Poren läßt sich für den untersuchten Radienbereich ein mittlerer Porenradius definieren:

$$\bar{r}_p = 2 V_p / O_p$$

Die Porenradienverteilung wurde jeweils aus dem Desorptionszweig der Isotherme ermittelt.

3.2.2 Chemisorptionsmessungen

Mit CO und H₂ als den wesentlichen Reaktionspartnern wurden Chemisorptionsmessungen durchgeführt, um Informationen über die Zahl der für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Zentren zu erhalten. Als wichtiges Syntheseprodukt wurde Xthylen zu den Adsorptionsmessungen eingesetzt, da die C₂-Zwischenstufe auf dem Katalysator sowohl für die Bildung von Xthylen und Xthan als auch für den weiteren Kettenaufbau von Bedeutung ist. Aus diesen Messungen wurden Ansätze zur Erklärung von Veränderungen in der Produktverteilung erwartet. Die Adsorptionsisothermen wurden in einer Vakuummikrowaage gemessen.

Die Adsorptionsisothermen wurden rein formal nach einem Langmuir-Einzentrenmechanismus ausgewertet, ohne daß damit eine Aussage über den Adsorptionsmechanismus getroffen werden sollte. Auf der Basis der so formal ermittelten Adsorptionszentrenzahlen pro Oberflächeneinheit wurde das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Katalysatorproben für die eingesetzten Gase miteinander verglichen.

Die Monoschichtkapazität wurde mit den Daten der Adsorptionsisothermen aus der linearisierten Form der Langmuir-Gleichung ermittelt.

Langmuir-Gleichung:

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{b P}{1 + b P} \quad b = \text{Adsorptionskoeffizient}$$

Linearisierte Form:

$$\frac{P}{n_a} = \frac{1}{b n_m} + \frac{P}{n_m}$$

3.3 Zusammenfassung der Untersuchungsmethodik

Entsprechend den obigen Ausführungen kann der Ablauf der Untersuchungen in die folgenden vier Abschnitte unterteilt werden.

- Es wurden Syntheseversuche mit unterschiedlichen Katalysatortypen durchgeführt, die ausgehend vom gleichen Katalysatorrohling durch Veränderungen in der Vorbehandlungsprozedur oder durch Vergiftung erhalten wurden. Dabei wurde das Syntheseverhalten der verschiedenen Kontakte beobachtet (das heißt Aktivität und Selektivität, sowie das Langzeitverhalten der Katalysatoren). Die durchgeführten Experimente mußten eine Unterscheidung der Katalysatorbedingten und der durch die Betriebsbedingungen verursachten Effekte auf Aktivität, Selektivität und Langzeitverhalten zulassen.
- Mit den verschiedenen Katalysatortypen wurden Syntheseversuche unterschiedlicher Betriebsdauer durchgeführt, um Katalysatorproben aus verschiedenen Phasen der Synthese (Reduktion, Anfahrphase, Synthese) zu erhalten, die einer weiteren Untersuchung zugeführt wurden.

- Die Katalysatorproben wurden durch physikalische Größen
 - Oberflächen, Porenradialverteilung - und die Adsorptionseigenschaften für Reaktanten und Produkte charakterisiert.
- Aus dem zeitlichen Verlauf der Veränderung der Katalysatoreigenschaften und der Syntheseergebnisse einerseits und den sich ergebenden Unterschieden zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Kontakttypen und deren Syntheseverhalten andererseits, wurde versucht, Korrelationen zwischen den Katalysatoreigenschaften und dem Verhalten unter Synthesebedingungen aufzufinden.

4. Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung

Im folgenden werden die zur Durchführung der Synthesever-
suche und zur Untersuchung der Katalysatorproben verwen-
deten Apparaturen beschrieben und die experimentelle Vorge-
hensweise dargestellt.

4.1. Syntheseanlage

Ein Fließbild der Syntheseapparatur findet sich in Abbil-
dung 4.1. Die Anlage ist für Drücke bis 20 bar und Tem-
peraturen bis 400 °C ausgelegt. Die Spezifikationen der ver-
wendeten Geräte finden sich in Anhang E.

Der Aufbau der Anlage ergibt sich aus den in Kapitel 3 for-
mulierten Anforderungen an die Versuchsapparatur.

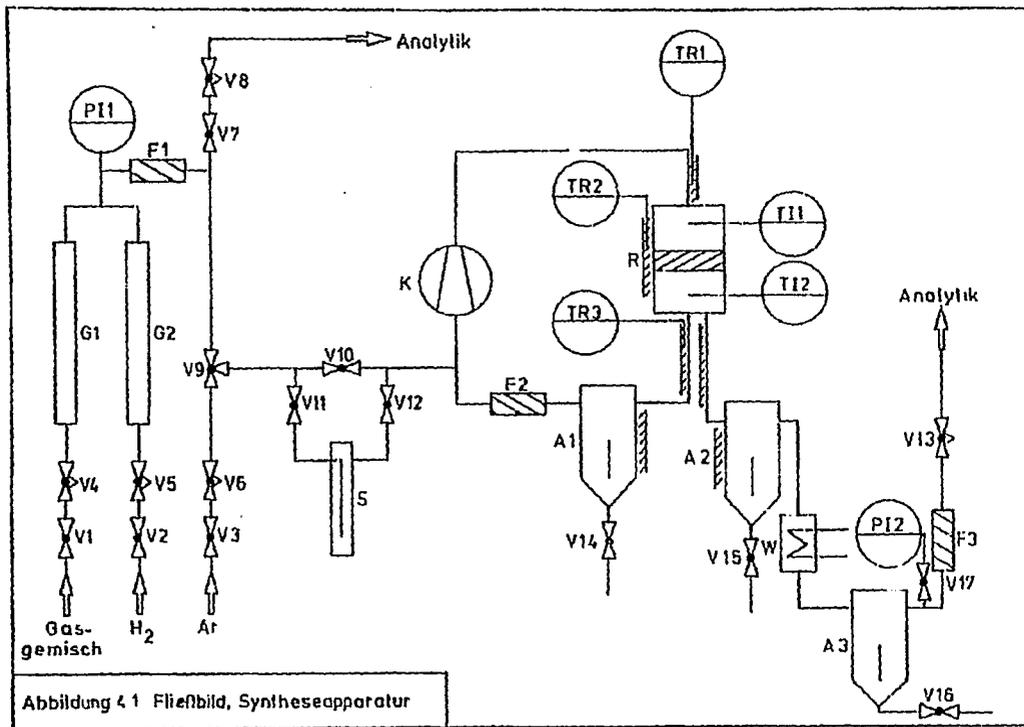
Die Anlage gliedert sich in die Teile:

- Gasdosierung
- Reaktionssystem
- Abscheidung fester und flüssiger Produkte
- gaschromatographische Analytik

Auf die Analytik wird unter 4.2 noch näher eingegangen.

Gasdosierung

Die Apparatur wird aus Gasdruckflaschen über Druckminderer
mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Ar-
gon als Synthesegas, mit Wasserstoff zur Reduktion oder zum
Erhöhen des H_2 -Partialdruckes im Synthesegas, sowie mit Ar-
gon als Inertgas zum Spülen und Abdrücken der Anlage versorgt.
Die Gase treten über die Absperrventile V 1 - V 3 in die Ap-
paratur ein. Die Volumenströme an Synthesegas und Wasserstoff
werden über die Nadelventile V 4 beziehungsweise V 5 und die
Schwäbekörperdurchflußmesser G 1 und G 2 eingeregelt. Die
Regelung des Argonstromes erfolgt mit dem Nadelventil V 6.
Der Gesamtdruck in der Gasversorgung wird mit dem Manometer
P I 1 überwacht. Zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem
Synthesegas oder dem Wasserstoff wird der Gasstrom durch eine
Schüttung von Molekularsieb 5 Å geführt. Zur Analyse des
Frischgases kann ein Teilstrom über das Absperrventil V 7
und das Nadelventil V 8 zur Analytik geleitet werden. Ober



den Dreiwegehahn V 9 können alternativ Synthesegas und Wasserstoff oder Argon zum Reaktionssystem geführt werden. Ober die Absperrventile V 10 bis V 12 kann das Gas entweder direkt zum Reaktionssystem gelangen oder erst nach einem Durchtritt durch den Sättiger S, in dem das Gas bei vorgegebener Temperatur entsprechend dem Dampfdruck der dort enthaltenen Flüssigkeit (z.B. Chloroform) mit dieser Komponente gesättigt wird.

Reaktor

Das Reaktionssystem stellt einen Kreislaufreaktor mit äußerer Gasrückführung dar. Das Gas wird im Kreislauf durch den Membrankompressor K gefördert. In der Vorheizung (T₂ 1) wird es auf Synthesetemperatur vorgeheizt und tritt dann von oben in die Katalysatorzelle R (vergl. Abbildung 4.2) ein.

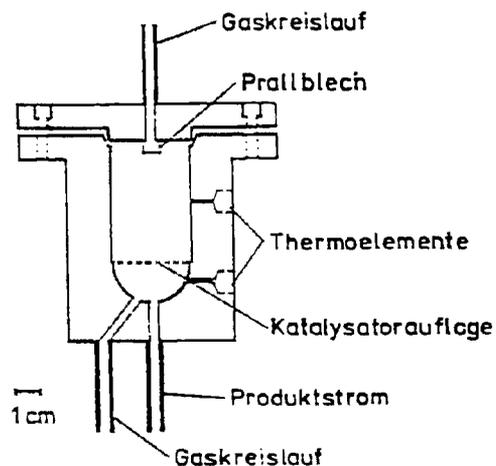


Abbildung 4.2: Katalysatorzelle

Der Gasstrom trifft hier zunächst ein Prallblech, um die Strömung zu brechen und so die Ausbildung von Totvolumina zu vermeiden. Die Katalysatorschüttung ist zwischen zwei Sieben angeordnet. Es können maximal 24 ml Katalysator eingefüllt werden. Oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung sind Temperaturmeßstellen (T I 1, T I 2, NiCrNi-Thermoelemente) angeordnet. Im Betrieb war die Temperaturdifferenz zwischen den Meßstellen meist kleiner 5°C. Die Katalysatorzelle wird von außen beheizt (TR 2). Das Gas kann die Katalysatorzelle auf zwei Wegen verlassen, der Hauptteil wird als Kreislaufgas umgepumpt, ein Teil wird als Produktstrom ausgeschleust und zur Abscheidung und Analytik geführt. Das Kreislaufgas tritt in den beheizten Abscheider A 1 ein, dessen Temperatur durch TR 3 auf etwa 120 °C geregelt wird. Hier werden gebildete wachsförmige Produkte aus dem Gasstrom entfernt, um die Pumpe K vor Verschmutzung zu schützen. Über V 14 kann das Wachs, falls erforderlich, während des Betriebes ausgeschleust werden. Der Metallsinterfilter F 2 fängt eventuell auftretenden Katalysatorabrieb auf. Vor dem Erreichen der Pumpe wird dem Kreislaufgas ein dem entnommenen Produktstrom entsprechender Frischgasanteil zugesetzt. Dadurch und durch die niedrige Temperatur in der Nachheizung (TR 3) wird die Gastemperatur so weit gesenkt ($T < 200$ °C), daß der Kompressor keinen Schaden nimmt.

Abscheidesystem

Der Produktstrom wird zunächst in den ebenfalls durch TR 3 beheizten Abscheider A 2 geführt. Hier werden die wachsartigen Produkte abgetrennt, die über V 15 entnommen werden können. Der Gasstrom wird dann in einem Kühler W auf Kühlwassertemperatur abgekühlt (ca. 10 - 15 °C). Im ebenfalls gekühlten Abscheider A 3 wird der unter diesen Bedingungen kondensierbare Anteil des Reaktionswassers und der flüssigen Syntheseprodukte abgetrennt. Die Produkte können über V 16 entnommen werden. Nach dem Abscheider ist die Druckmeßstelle P I 2 angeordnet, die den Druck im Reaktionssystem anzeigt. Über den Metallsinterfilter F 3 gelangt der Gasstrom zum Vordruckregler V 13, mit dem der Betriebsdruck eingestellt wird. Über

V 13 wird der Gasstrom entspannt und zur Analytik geführt.

Der im Gaskreislauf eingesetzte Membrankompressor K ist mit einer Teflonmembran ausgerüstet und daher zunächst nur für den Betrieb bei Normaldruck geeignet. Die Pumpe wurde deshalb in ein Druckgefäß eingebaut, das es ermöglichte, den Betriebsdruck an der Membran von außen durch einen etwa gleich hohen Druck zu kompensieren, so daß die Membran entlastet wird und die Pumpe nur den Druckabfall im Kreislauf selbst überwinden muß.

Zur Durchführung der Versuche wurden zwei der beschriebenen Reaktionssysteme parallel betrieben.

Die Gesamtanlage wurde von einem Gaswarngerät, das auf brennbare Gase anspricht (Meßprinzip: Messung der Verbrennungswärme der an einem Kontakt adsorbierten Gase) überwacht. Das Warngerät war mit einer automatischen Abschalteneinrichtung gekoppelt, die bei Gasausbruch den Zufluß der brennbaren Gase (Synthesegas, H_2) durch Schließen von Magnetventilen unterbrach und die Stromversorgung der Heizungen ausschaltete.

Versuchsdurchführung

Zunächst wurde die benötigte Katalysatormenge in die Katalysatorzelle eingewogen. Der Kontakt wurde dann im Reaktionssystem über Nacht bei 200 °C im Argonstrom ausgeheizt.

Nach der Ausheizperiode wurde die Reduktion des Katalysators eingeleitet. Dazu wurde zunächst die Temperatur der Katalysatorzelle auf 350 °C gesteigert. In einigen Fällen wurde unmittelbar vor Beginn der Reduktion 0.5 bis 1.5 ml Chloroform in flüssiger Form in die Vorheizung als Katalysatorgift eingespritzt. Die Menge wurde von den zunächst benutzten 0.5 ml auf 1.5 ml erhöht, um sicherzustellen, daß eine ausreichende Giftmenge den Katalysator erreicht (in einigen Fällen traten beim Injizieren kleinere Verluste an $CHCl_3$ auf). Nach Erreichen der Temperatur wurden im Reaktionssystem der gewünschte Wasserstoffdruck und -durchfluß eingeregelt. Danach wurde der Kreislaufkompressor eingeschaltet. Die Temperatur wurde bis zur gewünschten Reduktionstemperatur nachgeregelt. Das

Reduktionswasser wurde im Abscheidesystem aufgefangen, das Abgas wurde zusätzlich durch eine mit P_2O_5 gefüllte Falle geleitet und getrocknet, um das Reduktionswasser quantitativ zu erfassen.

Nach Abschluß der Reduktion wurde die Katalysatorzelle unter Argon je nach Ziel des Versuches auf die gewünschte Synthesetemperatur oder die Starttemperatur der Anfahrprozedur abgekühlt. Bei zunächst ausgeschaltetem Kompressor wurde das System dann auf Synthesedruck gebracht und der gewünschte Synthesegasdurchfluß eingestellt. Danach wurde der Kompressor eingeschaltet und die Temperatur, falls erforderlich, nachgeregelt.

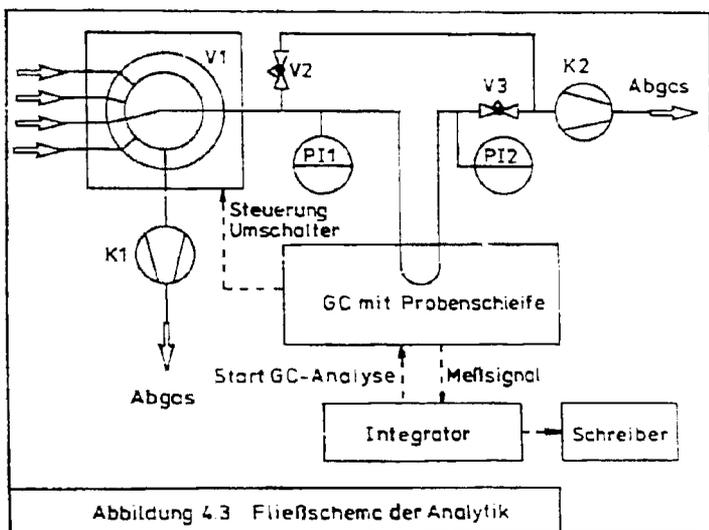
Während der Anfahrphase wurde die Temperatur in Stufen von etwa 5 °C um rund 15 °C pro Tag gesteigert, wobei möglichst auf allen eingestellten Temperaturniveaus gaschromatographische Analysen gezogen wurden, um die Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase zu verfolgen. Die stufenweise Erhöhung der Temperatur konnte nicht immer in gleichzeitlichen Abständen erfolgen, außerdem erwies es sich als schwierig, die Höhe der Temperatursprünge genau zu reproduzieren.

Die Bedingungen der Anfahrphase und der sich daran anschließenden Synthese für die einzelnen Versuche sind in Kapitel 5 enthalten. Auch während der Synthesephase wurden regelmäßig Analysen gezogen. Meist wurden während der Synthese Druck, Temperatur und Durchfluß konstant gehalten, in einigen Fällen wurden die Betriebsbedingungen auch geändert.

Zur Beendigung eines Versuches wurde zunächst die Reaktorheizung abgestellt. Anschließend wurden noch unter Druck die Abscheider jeweils in ein Druckgefäß entleert. Danach wurde das System auf Normaldruck entspannt und das Synthesegas durch einen Argonstrom verdrängt. Nach Abkühlen des Reaktors wurde die Katalysatorzelle ausgebaut und der Kontakt in einer inerten Atmosphäre entnommen. Zur Vorbereitung der Katalysatorproben auf die weiteren Untersuchungen wurden diese dann bei Drücken unter 1 Torr und etwa 300 °C ausgeheizt, um in den Poren enthaltenes Wachs abzudestillieren. Der Gewichtsverlust aller Proben betrug dabei zwischen 0.7 und 1 %.

4.2 Analytik

Entsprechend der Aufgabenstellung der Arbeit mußte die Analytik die Permanentgase CO, H₂, Ar sowie CO₂ und die C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe erfassen. Außerdem war es erforderlich, die Analytik weitgehend zu automatisieren, wobei die beiden parallel betriebenen Reaktionssysteme gleichwertig berücksichtigt werden mußten. In Abbildung 4.3 findet sich ein vereinfachtes Schaltbild des hierzu erstellten analytischen Systems.



Die Analyse der oben genannten Substanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs AGC 111 H der Firma Carle durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Säulenschaltung (Application 157 A, Refinery Gas Analysis) ausgerüstet, die es erlaubt, in

einem Analysendurchgang bei zweimaliger Aufgabe einer Probe die gewünschten Komponenten zu trennen und zu bestimmen. Die zur Trennung benutzten Säulen und die Betriebsbedingungen der Analyse sind im Anhang D tabellarisch erfaßt. Dort findet sich auch ein typisches Chromatogramm. Das Gerät ist weiterhin mit einem HTS (Hydrogen Transfer System) ausgerüstet, das mit Hilfe einer Palladium-Permeationszelle den Wasserstoffanteil der Probe aus einem He- in einen H_2 -Trägergasstrom überträgt und so eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs in einer mit Stickstoff betriebenen Wärmeleitfähigkeitszelle erlaubt. Die Bestimmung der übrigen Komponenten erfolgt im Heliumträgergasstrom ebenfalls mit einem WLD. Beide Wärmeleitfähigkeitszellen sind mit Thermistoren ausgerüstet. Höhere Kohlenwasserstoffe, die nicht bestimmt werden, werden durch eine "Backflush-Schaltung" aus den Säulen zurückgespült, so daß die Verschmutzung der Säulen gering bleibt.

Für alle Komponenten wurden relativ zu Methan als Bezugs-substanz Eichfaktoren gemessen. Durch Variation der einzelnen Konzentrationen wurde für die verschiedenen Komponenten festgestellt, daß im Bereich der unter Synthesebedingungen zu erwartenden Konzentrationen die Wärmeleitfähigkeitszellen linear arbeiten. Die Eichfaktoren sind in Anhang D zusammengestellt und werden dort auch mit Literaturdaten [108] verglichen. Die Faktoren für die Kohlenwasserstoffe und CO_2 wurden täglich durch eine Eichmessung mit einem CH_4/Ar -Gemisch (9.66 % CH_4) überprüft und, falls erforderlich, korrigiert. Zusätzlich wurden ebenfalls täglich die Faktoren für CO , H_2 und Ar durch Vermessung des Frischgases bekannter Zusammensetzung überprüft.

Das gesamte automatisierte Analysensystem umfaßt die folgenden Einheiten:

- Umschalter für die Probenahmevorrichtung mit einer Druckregelung für die Gasprobenahme
- automatischer Gaschromatograph
- Integrator, Schreiber.

Der Gaschromatograph ist jeweils nach dem vorprogrammierten Durchlauf der Säulenschaltsequenz vom Eingeben der ersten Probe bis zum Abschluß der Analyse nach dem Backflush-Vorgang automatisch für den Start eines erneuten Analysenganges bereit. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, wird der Zeitpunkt, in dem Analysen neu gestartet werden, durch eine elektronische Uhr des Integrators, die zu programmierbaren Zeiten einen elektrischen Schaltvorgang auslösen kann (zum Beispiel Ansteuerung eines Relais') festgelegt.

Eine Zeitfunktion des Gaschromatographen steuert den Probenwähler V 1 an. Die vier in Abbildung 4.3 gezeigten Probenströme zu V 1 sind die Produktgase der Reaktionssysteme 1 und 2, das Synthesegas und das oben erwähnte Eichgas. Das pneumatisch betätigte Ventil V 1 kann entweder manuell oder durch ein elektrisches Signal vom aktuell eingestellten Probenstrom zum nächsten weitergestellt werden, wobei nach Abfragen der letzten Probenstelle automatisch wieder die erste angewählt wird. Der Probenstrom aus dem Abscheidesystem liegt nach dem Entspannen noch mit leichtem Überdruck vor, so daß mit dem Vordruckregler V 2 der Vordruck vor der Gasprobenschleife konstant gehalten wird. Der Kompressor K 2 saugt den Gasstrom durch die Probenschleife, wobei der Druckregler V 3 den Druck nach der Probenschleife konstant hält. Damit ist das Druckgefälle über die Probenschleife und der Gasstrom festgelegt. Der Füllgrad der Gasschleife wird so konstant gehalten, um eine hohe Reproduzierbarkeit der Analysen zu ermöglichen.

Die Probenströme, die jeweils nicht zur Schleife gehen, werden ständig vom Kompressor K 1 zum Abgas geführt, so daß die Leitungen bis zum Umschalter immer mit den zu analysierenden Gasen gespült werden.

Wie bereits erwähnt, wurden das Eichgas und das Synthesegas nur einmal täglich vermessen. Die Produktströme wurden je nach Anforderungen der Versuchsreihe in Abständen zwischen 1 und 2 1/2 h abgefragt. Bei parallelem Betrieb der Reaktionssysteme betrug der Abstand zwischen zwei Produktanalysen aus einem Reaktor dann maximal 5 h.

4.3 Apparaturen zur Untersuchung der Katalysatoren

Eine detaillierte Beschreibung der nachstehend aufgeführten Apparaturen und ihrer experimentellen Handhabung findet sich bei Lohrengel /73/. Im folgenden wird in den wesentlichen Punkten die Durchführung der verschiedenen Untersuchungen vorgestellt.

Hg-Druckporosimetrie

Für die Messungen wurde ein Druckporosimeter vom Typ 1500 der Firma Carlo Erba eingesetzt. Das Gerät kann Poren zwischen etwa 5 und 7500 nm erfassen. Der Meßdruck liegt zwischen 0 und 1500 bar. Das Porosimeter ist mit einem Prozeßrechner gekoppelt, der die Meßwerterfassung übernimmt.

Der Druck wird stufenweise erhöht, bei jeder Druckerhöhung wird abgewartet, bis das Quecksilber die entsprechenden Poren vollständig gefüllt hat. Die verbrauchte Quecksilbermenge wird zusammen mit dem zugehörigen Druck registriert.

Areameter

Der theoretische Hintergrund der Messungen wurde bereits in Abschnitt 3 dargestellt.

Die Meßapparatur besteht im wesentlichen aus zwei volumengleichen Adsorptionsgefäßen, die über ein Differenzdruckmanometer miteinander verbunden sind. In einem der beiden Gefäße befindet sich die zu vermessende Probe, zur Untersuchung wurde jeweils etwa 1 g Katalysator eingewogen. Beide Gefäße werden bei Raumtemperatur mit Stickstoff gefüllt (Atmosphärendruck). Dann werden die Gefäße auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Durch die Adsorption von Stickstoff an der Probe tritt ein Druckunterschied zwischen den Probekolben auf, der am Differenzdruckmanometer angezeigt wird. Aus dem Differenzdruck kann die adsorbierte Menge und damit die Oberfläche der Probe ermittelt werden.

Zur Vorbereitung der Messung wurden die Proben von adsorbierten Fremdgasen befreit. Dazu wurden die Katalysatoren 5 h in einem trockenen Argonstrom bei 300 °C ausgeheizt.

Vakuummikrowaage

Die Vakuummikrowaage wurde benutzt, um gravimetrisch Adsorptionsisothermen aufzunehmen. Es wurden Physisorptionsmessungen mit Stickstoff vorgenommen, um die Porenradienverteilung im Bereich 1.5 - 50 nm zu bestimmen und um aus der Adsorptionsisotherme die BET-Oberfläche zu ermitteln. Weiterhin wurden Chemisorptionsmessungen mit Reaktanden und Produkten durchgeführt.

Die Gesamtapparatur besteht im wesentlichen aus den folgenden Einheiten (vergl. auch /73/):

- Mikrowaage mit Regel- und Meßeinrichtungen
- Ul-Diffusionspumpstand
- Gasversorgung

Die Mikrowaage des Typs 4433 der Firma Sartorius ist mit einem Regelverstärker und mit einem Digitalvoltmeter ausgerüstet. Es handelt sich hierbei um eine Balkenwaage, bei der die Auslenkung des Waagebalkens elektronisch kompensiert wird. Die Waage ist mit drei Meßbereichen ausgestattet:

Bereich	Empfindlichkeit	maximale Gewichts-differenz
1	0.01 mg	100 mg
2	0.001 mg	10 mg
3	0.0001 mg	1 mg

Vor Beginn der Messungen muß die Waage umso genauer austariert werden, je genauer man messen will. Die Messungen wurden im Bereich 2 durchgeführt. Die Gewichtsänderungen werden digital angezeigt und können außerdem über einen Schreiber mit der Zeit verfolgt werden. Probe- und Gegengewichtsstutzen der Waage können auf gleiche Temperatur geheizt werden. Neben dem Betrieb bei konstanter Temperatur ist auch die Aufgabe eines Temperaturprogrammes möglich.

Die Vakuummikrowaage konnte mit einem Ul-Diffusionspumpstand auf Drücke zwischen 10^{-6} und 10^{-7} Torr evakuiert werden. Das Vorvakuum für die Diffusionspumpe wurde mit einer Drehschieberpumpe erzeugt. Die Druckmessung im Hochvakuumteil erfolgte mit einem Penning-Vakuummeter im Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-7} Torr. Während der Adsorptionsmessungen wurde ein mechanischer

Absolutdruckmesser benutzt, der im Bereich zwischen 0 und 760 Torr auf ± 0.5 Torr genau arbeitet. Ober ein Differenzdruckmanometer, das den Differenzdruck zwischen dem Druck in der Apparatur und dem Umgebungsdruck mißt, kann die Waage zur Aufnahme von N_2 -Adsorptionsisothermen an einen Prozeßrechner angeschlossen werden, der über Magnetventile die Apparatur evakuieren oder mit N_2 belüften kann und so den Adsorptions- und den Desorptionszweig der Isothermen vermißt und auswertet.

Ober die Gasversorgung der Apparatur kann die Probe mit N_2 , CO, H_2 sowie mit weiteren Gasen (z.B. Kohlenwasserstoffen) beaufschlagt werden.

Zur Durchführung sowohl der Physisorptions- wie auch der Chemisorptionsmessungen wurde die jeweilige Katalysatorprobe unter Luftausschluß eingewogen und die Waage austariert. Danach wurden die Proben im Vakuum (10^{-6} - 10^{-7} Torr) ausgeheizt, um eventuell vorhandene Wachsreste aus der Synthese zu entfernen und die Proben von adsorbierten Fremdgasen zu befreien. Auf die Bedingungen beim Ausheizen, wie Temperatur und Dauer, wird im Zusammenhang mit der Darstellung der Ergebnisse näher eingegangen.

Vor Beginn jeder Messung wurde mit Ar eine Untersuchung zur Auftriebskorrektur durchgeführt, da Probe und Gegengewicht meist unterschiedliche Dichte haben. Dazu wird die Änderung der Gewichtsanzeige bei einer stufenweisen Druckerhöhung mit einem Inertgas (N_2 oder Ar) bei Raumtemperatur verfolgt. Anschließend wird die Apparatur wieder evakuiert.

Die Aufnahme der N_2 -Isotherme erfolgte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Der N_2 -Druck in der Apparatur wurde stufenweise erhöht. Auf jeder Stufe wurde gewartet, bis die Probe gewichtskonstant war. Die Gewichtszunahme entspricht jeweils der adsorbierten N_2 -Menge. Bei Erreichen von etwa 1 atm wurde die Adsorptionsmessung beendet und der Druck dann wieder stufenweise gesenkt, um in gleicher Weise den Desorptionszweig der Isotherme zu vermessen. Aus den Messungen wurde wie in Kapitel 3 beschrieben die Porenradialenverteilung sowie die BET-Oberfläche ermittelt.

Die Chemisorptionsmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde jeweils nur der Adsorptionszweig vermessen. Die Vorgehensweise entspricht der der Messung der N_2 -Isotherme. Als Meßgas wurden CO , H_2 und C_2H_4 eingesetzt. Die Adsorption ist bei der Aufnahme der Isothermen häufig von einem langsameren Prozeß überlagert, der ebenfalls zur Gewichtszunahme führt. Je nach Art des Meßgases ist eine Kohlenstoffabscheidung, Carbidbildung, Oxidbildung oder eine Hydridbildung denkbar. Diese Prozesse können über lange Zeiten (bis zu einigen Tagen) zu einer ständigen Gewichtszunahme führen /73/. Der eigentliche Adsorptionsvorgang ist meist erheblich schneller beendet.

Da die durchgeführten Adsorptionsmessungen nicht ausreichen, um die Ergebnisse auf das Auftreten solcher langsamen Prozesse zu überprüfen, wurde beim Aufnehmen der Isothermen eine einheitliche Vorgehensweise benutzt, um so eine Basis für einen Vergleich der Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Katalysatorproben zu schaffen.

In die evakuierte Apparatur wurde das Meßgas zunächst jeweils bis zu einem Druck von 50 Torr eingelassen. Die Gewichtszunahme der Probe mit der Zeit wurde verfolgt und der nach 10 min erreichte Wert als erster Punkt der Isotherme notiert. Danach wurde der Druck in Stufen von 100 Torr weiter erhöht bis zum Enddruck von 750 Torr. Nach jeder Druckerhöhung wurde wie beim ersten Punkt 10 min gewartet und das dann erreichte Gewicht in die Auswertung aufgenommen. Im allgemeinen war das Gewicht der Probe zu diesem Zeitpunkt konstant, in einigen Fällen war die Gewichtszunahme noch nicht abgeschlossen. Anschließend wurde die nächste Druckstufe eingestellt. Wie bereits erwähnt, wurden die so erhaltenen Wertepaare (Druck - Gewicht der adsorbierten Menge) zur formalen Auswertung nach dem Langmuir-Ansatz genutzt. Die bei dieser Auswertung für die linearisierte Auftragung erhaltenen Regressionskoeffizienten lagen in der Regel zwischen 0,99 und 1.

Nach Abschluß einer Adsorptionsmessung wurde die Waage zunächst bei Raumtemperatur evakuiert, um den auf diese Weise desorbierbaren Anteil der adsorbierten Menge zu bestimmen, danach wurde der Katalysator aufgeheizt, um eine weitere Desorption der Oberflächenbelegung zu erreichen. Vor allem bei CO und H_2 war

die Desorption nicht reproduzierbar, so daß für jede einzelne Messung wieder eine neue Probe in die Waage eingesetzt werden mußte.

4.4 Fehlerbetrachtung:

Im folgenden werden zunächst die abgeschätzten Fehler der einzustellenden Betriebsparameter und der direkten Meßwerte bei der Synthese zusammengestellt. Dann wird die Methode zur näherungsweise Berechnung der Standardabweichung abgeleiteter Größen /109/ aus den Standardabweichungen der eingehenden Meßgrößen in etwas modifizierter Form benutzt, um den Fehler einiger wichtiger Größen abzuschätzen. Der Fehler soll mit der Reproduzierbarkeit der Messungen verglichen werden.

Die Betriebsparameter bei der Synthese sind die Reaktionstemperatur, der Synthesedruck, der Eingangsvolumenstrom des Synthesegases und die Katalysatormenge. Da mit einem vorgemischtem Gas gearbeitet wurde, konnten die Konzentrationen der Reaktanden am Eingang nicht variiert werden, so daß diese Werte nicht unter den Betriebsparametern aufgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur wird als Mittelwert zwischen der oberen und der unteren Meßstelle im Reaktor festgelegt. Geht man davon aus, daß der Temperaturgradient nicht größer als 5 °C ist, so sollte der Fehler der mittleren Temperatur maximal ± 2.5 °C betragen. In einigen Fällen traten auch etwas höhere Temperaturgradienten auf.

Der Fehler des Gesamtdruckes P ist neben der Ungenauigkeit des Manometers (vergl. Spezifikationsliste) durch einen Ablesefehler mitbestimmt, der durch die Vibration der Anzeige wegen der Druckstöße des Kompressors verursacht wird. Der Fehler ist mit etwa ± 0.3 bar anzugeben, was bei einem Synthesedruck von 10 bar ± 3 % entspricht.

Der Ablesefehler der Schwebekörperdurchflußmesser ist mit etwa ± 0.4 Nl/h anzugeben. Da die eingeregelteten Durchflüsse meist im Bereich zwischen 10 und 20 Nl/h lagen, muß mit

einem Fehler von 2 bis 4 % gerechnet werden, der bei höheren Volumenströmen kleiner wird.

Die eingesetzte Katalysatormenge konnte auf ± 0.1 g genau eingewogen werden. Bei einer Menge von 30 g entspricht das ± 0.3 %.

Die direkten Meßgrößen bei der Versuchsdurchführung ergeben sich aus den gaschromatographischen Analysen des Eingangs- und des Produktgases. Konzentrationsbestimmungen durch Gaschromatographie sind im allgemeinen mit einem Fehler von ± 3 % behaftet.

Die wichtigsten aus den genannten Betriebs- und Meßgrößen abgeleiteten Werte sind:

- Umsätze X_j
- Reaktionsgeschwindigkeiten r_j
- Selektivitäten σ_j

Hat eine Größe h eine funktionelle Abhängigkeit der Form

$$h = f(x, y, \dots)$$

von den Meßgrößen oder Betriebsvariablen x, y, \dots , so gilt näherungsweise für die Standardabweichung von h :

$$s \approx \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \cdot s_x^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2 \cdot s_y^2 + \dots}$$

wobei s_x, s_y, \dots die Standardabweichungen der Meßgrößen oder der Betriebsvariablen sind /109/.

Anstelle der einzelnen Standardabweichungen werden zur Abschätzung des Fehlers der abgeleiteten Größen die oben aufgeführten Fehlergrenzen eingesetzt.

Tabelle 4.1 enthält die Ergebnisse der Abschätzungen. Als Berechnungsbeispiele werden einige Werte aus Versuch 19 (vergl. Kapitel 5 und Tabelle A3) ausgewählt. Hier stehen in einigen Fällen Wiederholungsmessungen zur Verfügung, so daß der Fehler mit der Reproduzierbarkeit verglichen werden kann.

Für die CO- und H₂-Umsätze sowie die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit wurden je zwei Versuchspunkte ausgewählt, wobei der eine den Bereich hoher Umsätze (große Konzentrationsänderung) repräsentiert, während der andere ein Beispiel für den Bereich kleiner Umsätze ist.

Wichtige Produkte der Synthese sind unter anderem CO₂, CH₄ und C₂H₄. Für diese Substanzen wurde für den Meßpunkt bei hohem Umsatz der Fehler der Selektivität (angegeben in C-Atom %) berechnet.

In Versuch 19 wurde der Punkt bei hohem Umsatz wiederholt eingestellt, so daß hier die Reproduzierbarkeit überprüft werden kann.

Tabelle 4.1: Fehlerabschätzung

abgeleitete Größe	Wert	absoluter Fehler	relativer Fehler	Wiederholungsmessungen *
X _{CO} ⁺	63.54 %	2.2 %	3.5 %	63.37/63.54/65.8
X _{CO} ^o	26.28 %	4.4 %	16.7 %	-
X _{H₂} ⁺	46.55 %	3.2 %	6.9 %	48.81/46.55/50.28
X _{H₂} ^o	20.34 %	4.8 %	23.7 %	-
r _{CO} x10 ³⁺ mol/gh	4.02	0.24	6.0 %	3.99/4.02/4.17
r _{CO} x10 ^{3o}	3.17	0.54	17.0 %	-
CO ₂ ⁺	51.08 %	3.54 %	6.9 %	50.55/51.08/50.55
CH ₄ ⁺	16.88 %	1.16 %	6.9 %	17.43/16.88/17.15
C ₂ H ₄ ⁺	2.17 %	0.14 %	6.5 %	1.68/2.17/2.08

* Versuch 19, Referenzpunkte, vergl. Tabelle A3

+ Versuch 19, Betriebszeit 153.75 h, vergl. Tabelle A3

o Versuch 19, Betriebszeit 163.45 h, vergl. Tabelle A3

Meist ist die Reproduzierbarkeit gleich groß oder besser als der abgeschätzte Fehler. Vor allem bei kleinen Umsätzen ist die Reproduzierbarkeit besser als der hohe berechnete Fehler, lediglich bei CO-Umsätzen unter 5 bis 10 % traten größere Streuungen in den abgeleiteten Größen auf.

5. Bedingungen und Ergebnisse der Untersuchungen

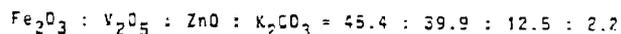
Die Darstellung der Untersuchungsergebnisse wird in die beiden Abschnitte

- Syntheseuntersuchungen
 - Charakterisierung der Katalysatoren
- unterteilt.

5.1 Bedingungen und Ergebnisse der Syntheseversuche

Durch Voruntersuchungen wurde sichergestellt, daß das System mit guter Näherung als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden kann. Weiterhin wurde durch einen Leerraumversuch nachgewiesen, daß das Reaktionssystem selbst keine katalytische Aktivität für die Synthese besitzt (Anhang B).

Für die Syntheseversuche wurde ein Sinterkatalysator auf Basis Fe/V eingesetzt, der als Rohling in der oxidischen Form die folgende Zusammensetzung besitzt (Angaben in Mol%):



Vor der Darstellung der Ergebnisse der Syntheseuntersuchungen werden im folgenden die Bedingungen dieser Messungen zusammengefaßt.

5.1.1 Überblick über die Betriebsbedingungen

Die Untersuchungen wurden in dem nachstehend beschriebenen Bereich der Versuchsbedingungen durchgeführt.

Synthesedruck: Alle Syntheseversuche wurden bei einem einheitlichen Druck von 10 bar durchgeführt.

Synthesetemperatur: Der Temperaturbereich, in dem Messungen durchgeführt wurden, reicht von etwa 200 °C bis etwa 340 °C.

Die Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen stammen vornehmlich aus der Anfahrprozedur, bei hohen Temperaturen wurde vor allem an vergifteten und deaktivierten Katalysatoren gemessen.

Synthesegaszusammensetzung: Es wurde ein vorgemischtes Synthesegas verwendet, dessen Zusammensetzung CO : H₂ : Ar etwa 40 : 40 : 20 Volumen-% entsprach. Die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Komponenten waren:

- 70 -

CO	38.2	-	40.5	%
H ₂	37.1	-	42.1	%
Ar	19.7	-	22.4	%

In einem Fall wurde die Zusammensetzung durch Zumischen von H₂ zum Synthesegas gezielt verändert (vergl. Tabelle A10). Es wurde die Synthesegaszusammensetzung CO : H₂ : Ar = 14.96 : 76.79 : 8.25 eingestellt.

Raumgeschwindigkeit: Es wurde bei Raumgeschwindigkeiten zwischen etwa 300 und 4000 Nl/lh gemessen. Im allgemeinen betrug die Raumgeschwindigkeit 500 bis 1000 Nl/lh.

Umsätze: Es wurden CO-Umsätze bis zu 90 % und H₂-Umsätze bis etwa 65 % erreicht.

Katalysatormenge: Für die Versuche wurden 15 bis 35 g Katalysator eingesetzt, in den meisten Fällen lag die Menge bei 30 g.

Versuchsdauer: Entsprechend der Untersuchungsmethodik wurden Versuche mit sehr unterschiedlichen Dauern durchgeführt, dabei wurde eine maximale Betriebszeit von 676 h erreicht.

Entsprechend der in Kapitel 3 dargelegten Untersuchungsmethodik wurden durch Variation der Bedingungen der Vorbehandlung und durch Vergiftung unterschiedliche Katalysatortypen erzeugt die dann zur Synthese eingesetzt wurden. Im folgenden werden die kennzeichnenden Unterschiede zwischen den Bedingungen der Behandlung der Katalysatortypen herausgestellt. Die mit den verschiedenen Typen durchgeführten Reduktions- und Synthesearchivierungen werden tabellarisch erfaßt (Tabellen 5.1 bis 5.4).

Katalysatortyp A (Standardkatalysator)

Die Ergebnisse des Katalysatortyps A bilden die Basis für den Vergleich der verschiedenen Kontakte.

Der Katalysator wurde bei 2 bar H₂-Druck und 400 °C für 5 h reduziert. Anschließend wurde er einer Anfahrphase unter Synthesegas unterworfen, wobei ausgehend von 200 °C die Temperatur mit einem Temperaturprogramm von 15 °C/d bis auf 280 °C g

steigert wurde. Die genauen Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche mit diesem Kontakt sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Katalysatortyp B

Katalysatortyp B wurde durch Reduktion bei 4 bar unter sonst gleichen Bedingungen wie Katalysatortyp A erhalten. Die Syntheseversuche mit diesem Katalysator dienten der Untersuchung des Einflusses des Reduktionsdruckes auf Aktivität und Selektivität des Kontaktes. Die Bedingungen der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.2 enthalten.

Katalysatortyp C

Mit Hilfe der Versuchsreihe mit Katalysatortyp C wurde der Einfluß der Anfahrprozedur auf das Syntheseverhalten des Kontaktes untersucht. Es wurden zwei modifizierte Katalysatortypen C eingesetzt:

Typ C(1): Hierbei wurde auf die Durchführung der Anfahrphase verzichtet, der Kontakt wurde nach der Reduktion direkt zur Synthese eingesetzt.

Typ C(2): Hier wurde die Anfahrphase mit einem beschleunigten Temperaturprogramm von 30 °C/d durchgeführt. Start- und Endtemperatur lagen wie bei Typ A bei 200 beziehungsweise 280 °C.

Die genauen Bedingungen der mit diesen Katalysatoren durchgeführten Versuche finden sich in Tabelle 5.3.

Katalysatortyp D

Dieser Katalysatortyp wurde durch Vergiftung des Kontaktes mit Chloroform erhalten. Das Gift wurde im allgemeinen zu Beginn der Reduktion aufgegeben. In einem Fall wurde der Katalysator durch einen Chloroformpartialdruck im Frischgas in der Synthesephase vergiftet. Durch Vorversuche wurde zunächst eine geeignete Giftdosis ermittelt. Die im einzelnen angewandten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die für Versuch 35 unter b) und c) angegebenen Giftmengen berechnen sich aus dem Sättigungsdampfdruck des CHCl_3 , dem Volumenstrom und der Dauer des Vergiftungsvorganges.

Tabelle 5.1: Bedingungen der Reduktion und der Syntheseveruche, Standardkatalysator (Typ A)

Nr.	Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
		T-Programm ca. 15 °C/d			t (h)	T (°C)	RG (Nl/lh)	X _{CO} (%)	
		t (h)	T (°C)	RG (Nl/lh)					
28	Einheitlich bei allen Versuchen 5 h bei 2 bar H ₂ und 350 - 400 °C								Herstellung einer unter Standardbedingungen reduzierten Probe für die Katalysatorcharakterisierung
23		0-43	198-230	500					Herstellung von Katalysatorproben aus der Anfahrphase, Synthesergebnisse der Anfahrphase
20		0-120	214-280	500	120-152	200	500	-	Wegen Betriebsstörung keine Ergebnisse aus der Synthesephase
21 8		0-120	202-280,5	500	120-167	280	410-500	50-60	Katalysatorproben aus der Synthesephase, Langzeitverhalten unter Synthesebedingungen
		0-126	201-280	1000	126-676	280	1000-1396	26-60	
19		0-120	197-281	547	120-193	245-341	391-2604	9-66	Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung
25		0-118	198-280	502	118-175	247-322	317-1697	6-70	
26	0-118	195-279	1000	118-175	247-293	1000-3913	10-65		

11e 5.2: Bedingungen der Reduktion und der Syntheseversuche, Katalysatortyp B

Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
	T-Programm ca. 15 °C/d			t [h]	T [°C]	RG [Nl/h]	X _{CO} [%]	
	t [h]	T [°C]	RG [Nl/h]					
Erreicht bei allen Versuchen 5 h bei 4 bar N ₂ und 350 - 400 °C								Herstellung einer reduzierten Probe für die Katalysatorcharakterisierung
	0-48 0-120	200-231,5 201-276	500 500					Herstellung von Katalysatorproben aus der Anfahrphase, Syntheseresultate der Anfahrphase, bei V 15 durch Störung keine Analyseergebnisse
	0-120	203-280	500	120-168	279	500	81-82	Katalysatorprobe aus der Synthesephase, Produktverteilung unter Synthesebedingungen

Tabelle 5.3: Bedingungen der Synthesversuche an Katalysatoren mit verkürzter bzw. ohne Anfahphase

Nr.	Redukt.	Anfahrphase			Synthesephase				Bemerkungen und Untersuchungsziele
		T-Programm ca. 30 °C/d			t h	T °C	RG Nl/h	X _{CO} %	
		t h	T °C	RG Nl/h					
6	Einheitlich bei allen Versuchen, 5 h bei 2 bar H ₂ und 350 - 400 °C	0-57,5	202-283	1000	57,5-221	280	1000	55-73	Synthesversuch mit verkürzter Anfahphase
32					0 - 3	260-265	500	60-62	Herstellung von Katalysatorproben mit verschiedenen Syntheszeiten, Veränderungen in Aktivität und Selektivität mit fortschreitender Synthesedauer
31					0 - 24	277-281	500	48-55	
29					0 - 97	280	500	49-64	
4					0 - 224	298	499	56-79	
5					0 - 362	300	513	54-78	

Redukt.	Giftdosis		Anfahrphase T-Programm ca. 15 °C/d				Synthesephase				Bemerkungen und Zielsetzung der Versuche	
	CNCl ₃ [ml/g]	[mol Cl/g]	t[h]	T[°C]	RG	X _{CO} [%]	t[h]	T[°C]	RG	X _{CO} [%]		
Einheitlich bei allen Versuchen 5 h bei 2 bar H ₂ und 350 - 400 °C	0.33	1.2x10 ⁻²	0-101	201- 274	500	0-5					Versuch zum Auffinden einer geeigneten Giftdosis (Dosis zu hoch)	
	0.02	7.5x10 ⁻⁴	0-172	200- 315	500	0-24	172- 239	316	500- 1064	22.44	Zielsetzung wie bei Nr. 12 (Dosis geeignet), Verhalten in Anfahr- und Synthesephase, Katalysatorprobe zur Charakterisierung	
	a) 0.02	7.5x10 ⁻⁴	0- 139.5	199.5	500	0-55	139.5	280-	500- 1228	3-55		erste Vergiftung erfolglos, in der Synthesephase 2 mal mit Gift beaufschlagt (t ₁ = 141 h, t ₂ = 350 h)
	b)	6.1x10 ⁻⁴		-280			-414	343.5				
	c)	1.8x10 ⁻⁴										
	0.05	1.9x10 ⁻³										nur Reduktion (Probe für Katalysatoruntersuchung)
	0.05	1.9x10 ⁻³	0- 66.5	192- 220.5	500	0-2						Proben aus verschiedenen Zeiten der Anfahrphase, Syntheseverhalten
0.05	1.9x10 ⁻³	0-143	192- 281	500	0-12							

Für die verschiedenen Katalysatortypen werden jeweils die Ergebnisse der Reduktion, der Anfahrphase (außer bei Katalysatortyp C(1)) und der Synthesephase dargestellt. Die Syntheserisultate der Anfahr- und Synthesephasen werden tabellarisch im Anhang A erfaßt.

5.1.2 Ergebnisse der Reduktion der giftfreien Kontakte

In die folgende Betrachtung werden die Ergebnisse der Reduktion aller nicht vergifteten Kontakte einbezogen. Die Bedingungen und Ergebnisse der Reduktion sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Reduktion giftfreier Kontakte (Raumgeschwindigkeit 2000 Nl/h, Dauer 5 h)

Methode	P_{H_2} [bar]	$T_{red.}$ [°C]	Reduktionsgrad [%]
im Reaktor		350-380	44
im Reaktor	2	350-400	66
Mikrowaage		400	77
im Reaktor	4	350-400	61
Mikrowaage		400	84

Die Reduktion wurde bei einer Temperatur von 350 °C im Reaktor eingeleitet, dann wurde die Temperatur innerhalb von einer Stunde auf 400 °C nachgeregelt. Bei einigen Versuchen (4, 5, 6) wurde die Temperatur nur auf 360 - 380 °C gesteigert.

Die Bestimmung des Reduktionsgrades im Reaktor erfolgte über das gebildete Reduktionswasser. Da eine vollständige Entnahme des Reduktionswassers aus dem Abscheidsystem nicht gesichert ist, wurden die Versuche durch eine Bestimmung des Reduktionsgrades in einer Druckmikrowaage ergänzt. Die Bedingungen entsprachen denen entsprechender Versuche im Reaktor.

Der angegebene Reduktionsgrad bezieht sich auf den Fe_2O_3 -Gehalt des Katalysators. Eine vollständige Reduktion des Fe_2O_3 entspricht einem Reduktionsgrad von 100 %. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da V_2O_5 im allgemeinen erst bei Temperaturen oberhalb 460 °C merklich reduziert wird [11].

Die im Reaktor bestimmten Werte für den Reduktionsgrad liegen jeweils unter den in der Mikrowaage gemessenen, dessen Bestimmung mit größerer Genauigkeit möglich ist, darüber hinaus konnte die Temperatur in der Mikrowaage exakt auf 400 °C eingeregelt werden. Die Reduktionsbedingungen reichen aus, um einen Großteil des Eisenoxides in metallisches Eisen zu überführen. Der höhere Reduktionsdruck bewirkt einen etwas gesteigerten Reduktionsgrad.

5.1.3 Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung

Die Ergebnisse der Versuche bei variierenden Betriebsbedingungen am Standardkatalysator sind im Anhang in Tabelle A 3 zusammengestellt.

Der Umsatz wurde durch Veränderung der Raumgeschwindigkeit auf drei Temperaturniveaus zwischen 245 und 280 °C variiert. Die Betriebsbedingungen können Tabelle 5.1 entnommen werden. Durch wiederholte Einstellung eines Referenzpunktes wurde bei jeder Meßreihe sichergestellt, daß die Aktivität des Katalysators während der Messungen etwa konstant blieb.

Einige Messungen wurden bei stark erhöhten Temperaturen durchgeführt (bis zu 341 °C), hierbei traten jedoch starke Aktivitätsverluste auf.

Auf den verschiedenen Temperaturniveaus wurden Punkte etwa gleichen Umsatzes realisiert, um den Temperatureinfluß auf die Produktverteilung unbeeinflußt von den Konzentrationsverhältnissen im Reaktor verfolgen zu können.

Die wesentlichen Punkte, die sich aus den in Tabelle A 3 enthaltenen Ergebnissen ableiten, werden im folgenden zusammengefaßt.

Die CO₂-Selektivität liegt auf den eingestellten Temperaturniveaus im allgemeinen bei etwa 50 %, nur bei kleineren Umsätzen treten niedrigere Werte auf.

Für die Selektivität der Methanbildung zeigt sich keine systematische Abhängigkeit von X_{CO}. Mit steigender Temperatur nimmt der Methananteil im Produktspektrum stark zu.

Die 1-Olefine gehen bei steigenden Umsätzen zurück. Die Temperaturabhängigkeit der 1-Olefinbildung ist für die C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe unterschiedlich, sie wird in der Diskussion näher erläutert.

Die Bildung der 2-Olefine hängt nur schwach vom Umsatz ab, mit steigendem X_{CG} durchläuft ihre Selektivität ein flaches Maximum. Ihr Anteil steigt mit der Temperatur an. Das Verhältnis von t-/c-Buten verschiebt sich bei kleinen Umsätzen zugunsten des c-Butens.

Der Anteil der Paraffine im Produktspektrum nimmt mit dem CG-Umsatz und der Temperatur zu.

Eine eindeutige Abhängigkeit der C_{5+} -Fraktion oder der einzelnen Produktfraktionen einheitlicher Kohlenstoffzahl im Bereich C_1 bis C_4 vom Umsatz ist nicht zu erkennen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Selektivität der C_{5+} -Produkte deutlich ab. Eine ausführliche Behandlung dieser Ergebnisse erfolgt in der Diskussion.

5.1.4 Ergebnisse der Anfahrphasen giftfreier Kontakte

Die Ergebnisse der Anfahrphasen der Katalysatortypen A, B und C(2) werden gemeinsam behandelt, da die beobachteten Entwicklungen in Aktivität und Selektivität einander qualitativ entsprechen. Die Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang erfaßt:

Typ A	Tabelle A 1
Typ B	Tabelle A 4
Typ C(2)	Tabelle A 6

Die dort angegebenen Daten für Umsätze, Selektivitäten sowie Partialdrücke und Reaktionsgeschwindigkeiten sind für jeweils eine Temperatur Einzelwerte oder Mittelwerte aus bis zu fünf Analysen. Die unterschiedliche Zahl von Analysen, die pro Temperatur zur Auswertung verfügbar ist, liegt im zeitlichen Ablauf der Temperaturerhöhungen begründet. Die in den Tabellen angegebenen Zeiten beziehen sich jeweils auf die letzte bei einer Temperatur gezogene Analyse.

Die genauen Betriebsbedingungen sind den Tabellen 5.1 bis 5.3 zu entnehmen.

Bei den drei Katalysatortypen nehmen die Umsätze an CO und H₂ im Verlauf der Anfahrphase mit steigender Temperatur zu. Entsprechend nehmen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten für den CO- und H₂-Verbrauch zu. Die Ergebnisse zeigen, daß Katalysatortyp B die höchste Aktivität, gemessen als Verbrauchsgeschwindigkeit für CO bei 280 °C am Ende der Anfahrphase, besitzt.

Bei kleinen CO-Umsätzen (<10-15 %) sind die H₂-Umsätze meist gleich groß oder größer als die Werte für CO. Da das Synthesegas etwa gleiche Konzentrationen an CO und H₂ enthält, gilt entsprechend, daß der H₂-Verbrauch größer oder etwa gleich dem CO-Verbrauch ist. Bei weiter steigenden CO-Umsätzen ist der H₂-Umsatz dann stets kleiner als der Wert für CO.

Da im Verlauf der Anfahrphase Umsatz und Temperatur gleichzeitig variieren, ist es zunächst schwierig, Veränderungen in der Produktverteilung dem Einfluß einer der beiden Größen oder veränderten Katalysatoreigenschaften zuzuordnen. Auf diesen Aspekt der Untersuchungen wird in der Diskussion näher eingegangen. Daher wird hier nur kurz die qualitative Entwicklung der Produktverteilung mit der Betriebszeit in der Anfahrphase beschrieben.

Die CO₂-Selektivität nimmt im Verlauf der Anfahrphase zu und erreicht Werte von etwa 50 %.

Die Methanselektivität steigt im allgemeinen während der Anfahrphase deutlich an. Wegen der zu Beginn der Anfahrphase niedrigen CO-Umsätze und geringen Methankonzentration streuen die Werte in diesem Bereich sehr stark. Die gaschromatographische Bestimmung des Methans ist, bedingt durch die benutzte Analysemethode (vergl. Kapitel 4.2), bei kleinen Konzentrationen anfällig für Integrationsfehler.

Die Selektivitäten für die Bildung der 1-Olefine durchlaufen bei den C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen während der Anfahrphase jeweils ein Maximum, wobei die Lage der drei Maxima zeitlich gegeneinander verschoben ist.

Die Bildung der 2-Olefine und der Paraffine nimmt im Verlauf der Einfahrprozedur zu. Die t-Buten-Selektivitäten sind zunächst kleiner als die Werte für c-Buten. Bei steigenden Umsätzen kehrt sich das Verhältnis um.

Die Selektivität der Bildung längerer Produkte (C_{5+} -Fraktion) nimmt während der Anfahrphase ab.

Auf eine exakte analytische Erfassung der höhersiedenden Syntheseprodukte wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Der Anteil dieser Produkte wird aus dem Fehlbetrag der Kohlenstoffbilanz ermittelt und in der Größe " C_{5+} " zusammengefaßt. Neben den Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge größer 5 sind darin auch die eventuell auftretenden sauerstoffhaltigen Produkte (vor allem Alkohole) sowie der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff (freier Kohlenstoff, carbidischer Kohlenstoff, koksähnliche Produkte) enthalten.

5.1.5 Synthesephase bei giftfreien Kontakten

Wie bei der Anfahrphase werden die Ergebnisse der Katalysatortypen A, B und C gemeinsam behandelt. Eine Ausnahme bilden die Daten der ersten 20 Synthesestunden an Katalysatortyp C(1) (ohne Anfahrphase). Die hier beobachteten starken Veränderungen in der Produktverteilung werden getrennt vorgestellt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Anhang A tabellarisch erfaßt:

Typ A	Tabelle A 2
Typ B	Tabelle A 5
Typ C(1)	Tabelle A 8
Typ C(2)	Tabelle A 7

Die Betriebsbedingungen der Versuche sind in den Tabellen 5.1 bis 5.3 zusammengestellt. Im allgemeinen wurden die Bedingungen während der Synthese konstant gehalten, in einigen Fällen wurde die Raumgeschwindigkeit mehrmals verändert, um Aktivitätsverschiebungen, die sich auf den Umsatz auswirkten, auszugleichen.

Im folgenden wird zunächst das Verhalten des Katalysatortyps C(1) während der ersten 20 Synthesestunden charakterisiert. Die Entwicklung der Verbrauchsgeschwindigkeit für CO weist trotz einiger Unregelmäßigkeiten auf einen leichten Aktivitätsverlust während der ersten Synthesestunden hin.

In der Entwicklung der CO_2 - und CH_4 -Selektivitäten ist während der ersten Stunden kein systematischer Gang erkennbar. Erheblich beeinflusst wird zu Beginn die Bildung der Olefine und der Paraffine. Ausgehend von hohen Selektivitäten nimmt die Bildung der Paraffine deutlich ab. Die Olefinbildung wird dagegen während der ersten Betriebsstunden verstärkt.

Dieser Effekt wird in der Diskussion der Ergebnisse noch genauer untersucht.

Die bisher getroffenen Aussagen bezogen sich auf die ersten Synthesestunden, im folgenden soll das Verhalten des Katalysators bei längeren Versuchsdauern dargestellt werden. Hierzu werden die Ergebnisse der Versuche 4,5 und 29 herangezogen.

Die Entwicklung von Aktivität und Selektivität mit der Zeit erfolgte im allgemeinen ohne größere Unregelmäßigkeiten. In Versuch 4 trat im Bereich von etwa 140 bis 160 h ein Einbruch im CO-Umsatz ein, der mit Veränderungen in der Produktverteilung verbunden war. Die CO_2 - und CH_4 -Selektivitäten waren niedriger als vor und nach dem Aktivitätseinbruch, auch bei den anderen Produkten waren Verschiebungen zu beobachten. Nach dem angegebenen Zeitraum normalisierten sich die Werte. Der Effekt konnte nicht reproduziert werden, aus den Versuchsunterlagen ergibt sich keine Möglichkeit zur Deutung dieser

Beobachtungen. Da die Entwicklung der Daten im übrigen Bereich den Untersuchungen bei ähnlichen Betriebsbedingungen entspricht, werden die Ergebnisse aus Versuch 4 mit Ausnahme des angesprochenen Zeitbereichs berücksichtigt.

Entwicklung der Aktivität mit der Betriebszeit

Abgesehen von Katalysatortyp B, dessen Aktivität während der untersuchten Synthesedauer (48 h) völlig konstant blieb, geht die Aktivität bei den giftfreien Kontakten nach Beginn der Synthesephase zunächst zurück. Daran schließt sich eine Phase an, in der die Aktivität auf einem etwa konstanten Niveau bleibt. Die Werte der Verbrauchsgeschwindigkeit für CO schwanken in diesem Bereich unregelmäßig um einen Mittelwert. Bei längeren Betriebszeiten steigt die Aktivität der Kontakte dann wieder an. Bei Katalysatortyp C(1) wurde danach ein erneuter Aktivitätsverlust beobachtet.

Dieser Verlauf der Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit wird in der Diskussion der Ergebnisse eingehend untersucht.

Entwicklung der Selektivitäten mit der Betriebszeit

Die Methanselectivität steigt bei allen giftfreien Kontakten mit der Betriebszeit langsam an. Bei Katalysatortyp C(1) ging die Selektivität bei langen Betriebszeiten im Bereich sinkender Aktivität wieder zurück.

Eine Beurteilung der Selektivitätsentwicklung für die übrigen Produkte ist zunächst schwierig, da die beschriebenen Veränderungen in der Aktivität auch Verschiebungen der Umsatzwerte bewirken. Die Veränderungen des Umsatzes wirken sich wiederum auf die Produktverteilung aus. Daher wird die Entwicklung der Selektivitäten im einzelnen erst in der Diskussion untersucht. Dort kann nach einer Diskussion der Umsatzeinflüsse auf die Produktverteilung eine Unterscheidung zu katalysatorbedingten Veränderungen der Selektivitäten erfolgen.

Bei Katalysatortyp B ist eine Darstellung wegen der konstanten Aktivität schon hier möglich. Die Selektivitäten bleiben während der untersuchten Betriebsdauer unverändert. Lediglich der Methanwert steigt, wie schon beschrieben, an. Entsprechend geht die Selektivität der C₅-Fraktion etwas zurück.

5.1.6 Reduktion vergifteter Kontakte

Die Ergebnisse der Reduktion bei unterschiedlichen zu Beginn der Reduktion aufgegebenen Giftmengen sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Reduktion in Gegenwart von Chloroform
($P_{H_2} = 2$ bar, RG = 2000 Nl/h, Dauer 5 h)

Giftmenge [mol_{Cl}/g_{Kat}]	$T_{red.}$ [$^{\circ}C$]	Reduktionsgrad [%]
1.2×10^{-2}	350 - 400	15
7.5×10^{-4}	350 - 400	77
1.9×10^{-3}	350 - 400	77

Der Reduktionsgrad der mit einer zu hohen Giftdosis belasteten Probe (Versuch 12) liegt bei 15 %. Im Abgasstrom waren Cl_2 und HCl zu beobachten. Bei den geringeren Chlorbelastungen unterscheiden sich die Werte nicht signifikant von den Reduktionsgraden der giftfreien Kontakte.

5.1.7 Ergebnisse aus der Anfahrphase vergifteter Kontakte

Nach der Reduktion wurden die Kontakte der üblichen Anfahrprozedur unterworfen, die allerdings bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt wurde (vergl. Tabelle 5.4).

Die zunächst benutzte Giftdosis von $1.2 \times 10^{-2} mol_{Cl}/g_{Kat}$ erwies sich als zu hoch. Im Verlauf der nachfolgenden Anfahrphase konnten nur sehr kleine Umsätze an CO gemessen werden, als Produkte traten nur geringe Mengen an CO_2 und CH_4 auf.

Die Syntheseergebnisse der mit geringeren Chlormengen beaufschlagten Katalysatoren aus der Anfahrphase finden sich in Tabelle A 9.

Aufgrund der in Kapitel 4.1 erwähnten Chloroformverluste bei der Giftaufgabe und der Probleme bei der Regelung des Temperaturprogramms in der Anfahrphase zeigten die verschiedenen Kontakte unterschiedliche Aktivitäten und in den Absolutwerten voneinander abweichende Selektivitäten. Die Darstellung der Ergebnisse orientiert sich daher an gemeinsamen Tendenzen und

Veränderungen in der Entwicklung der Produktverteilungen mit der Betriebszeit in der Anfahrphase.

Während der Anfahrphase liegt das Verhältnis X_{CO}/X_{H_2} meist bei 0.5.

Die CO_2 -Selektivität nimmt ausgehend von Werten zwischen 0 und 5 % im Verlauf der Anfahrphase zu. Die bei giftfreien Kontakten festgestellten Selektivitäten von 50 % werden bei weitem nicht erreicht.

Die Methanselektivität liegt meist unter 10 bis 11 %. Die sonst zu beobachtende deutliche Zunahme während der Anfahrphase bleibt hier aus.

Im Bereich gut meßbarer Umsätze ($X_{CO} > 5$ %) nehmen die Selektivitäten für die Bildung der verschiedenen Paraffine ab.

Die Selektivitäten der 1-Olefine nehmen ständig zu.

Die 2-Olefine werden in relativ kleinen Mengen gebildet, so daß sie erst gegen Ende der Anfahrphase bei höheren Umsätzen nachweisbar sind. Dort bleibt ihr Anteil etwa konstant.

5.1.8 Ergebnisse aus der Synthesephase vergifteter Katalysatoren

Die Meßergebnisse zu diesem Bereich sind im Anhang in Tabelle A 10 enthalten.

Es zeigt sich zunächst, daß die Wirkung der Vergiftung unabhängig ist von der Methode der Giftaufgabe. Aktivität und Selektivität werden bei einer Vergiftung zu Beginn der Reduktion und bei einer vorübergehenden (0.5 - 1.5 h) Chloroformaufgabe in der Synthesephase durch einen $CHCl_3$ -Partialdruck im Frischgas in gleicher Weise beeinflußt.

Entwicklung der Aktivität

Die Aktivität ist verglichen mit der giftfreier Kontakte erheblich geringer. Um die Auswirkungen auf den Umsatz auszugleichen, wurde bei erhöhten Synthesetemperaturen gearbeitet (vergl. Tabelle 5.4).

Abgesehen von einem kurzzeitigen Aktivitätseinbruch (Ergebnisse aus diesem Bereich werden nicht in die Diskussion einbezogen) bei Versuch 14, für den aus den Versuchsunterlagen keine Erklärung möglich ist, nimmt die Aktivität der vergifteten Kontakte mit der Betriebszeit zunächst zu. Bei langen Versuchszeiten ist dann jedoch eine Desaktivierung beobachtbar.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Vergiftung zumindest teilweise reversibel ist. Höhere Temperaturen und H_2 -Partialdrücke beschleunigen die Reaktivierung. Der Einfluß des H_2 -Druckes wurde nach einem zwischenzeitlichen Zumischen von Wasserstoff zum Synthesegas (siehe Tabelle 5.7) festgestellt. Nach einer Reaktivierung kann die Aktivität durch eine erneute Beaufschlagung mit Chloroform wieder gesenkt werden.

Tabelle 5.7: Variation der Frischgaszusammensetzung in Versuch 35

Betriebszeit [h]	V % CO	V % H_2	V % Ar
kleiner 409	40.52	37.21	22.27
409 - 412.5	12.96	76.79	8.25
größer 412.5	40.52	37.21	22.27

Auswirkungen auf die Selektivität

Die Vergiftung verursacht starke Veränderungen im Produktspektrum gegenüber dem Standardkatalysator.

Zunächst fällt auf, daß das CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis bei vergifteten Kontakten meist unter 1 liegt. Die CO_2 -Selektivitäten liegen deutlich unter 50 %.

Bei den Kohlenwasserstoffen werden die gesättigten Produkte und die 2-Olefine mit deutlich geringerer Selektivität gebildet. Der Anteil der 1-Olefine im Produktspektrum nimmt dagegen erheblich zu.

Wie in Kapitel 5.1.5 wird auf eine Beschreibung der Entwicklung der Selektivitäten mit der Betriebszeit an dieser Stelle verzichtet, da auch hier Umsatzeinflüsse eventuell vorhandene katalysatorbedingte Verschiebungen im Produktspektrum überdecken.

Auch der Einfluß der Frischgaszusammensetzung auf die Produktverteilung wird hier noch nicht untersucht. Beide Aspekte können erst im Rahmen der Diskussion sinnvoll weiter verfolgt werden.

5.2 Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen

Mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Charakterisierung ausgewählter Katalysatorproben wurde untersucht, ob deren Vorbehandlung (Reduktion und Einfahrbedingungen) und Betriebszeiten Einfluß auf ihre physikalischen (Oberfläche, Porengröße, mechanische Stabilität) und ihre Oberflächeneigenschaften (Adsorptionsvermögen für F_2 , CO und C_2H_4) haben. Die Proben wurden zur Vorbereitung auf die hierzu erforderlichen Untersuchungen im Vakuum ausgeheizt, um das auf dem Kontakt und in seinen Poren haftende Wachs zu entfernen, da sonst nicht die gesamte Katalysatorfläche für die Adsorptionsuntersuchungen zugänglich wäre.

In den folgenden Abschnitten sind die erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

5.2.1 Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorproben

Eine Beschreibung des äußeren Erscheinungsbildes der Proben enthält Tabelle 5.8.

Bei allen Katalysatortypen nimmt die mechanische Stabilität mit der Betriebszeit ab.

Beim Standardkatalysator bleiben die Pellets über die Anfahrphase hinaus stabil und zerfallen erst bei langen Betriebszeiten ($t > 500-600$ h). Stark wechselnde Betriebsbedingungen, wie sie bei den Versuchen 19, 25 und 26 gegeben waren, führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatoren.

Im untersuchten Bereich der Betriebszeiten zeigen die bei 4 bar H_2 -Druck reduzierten Kontakte vergleichbare mechanische Festigkeit wie die Standardkatalysatoren.

Katalysatoren, die bei Betriebstemperatur mit Synthesegas beaufschlagt wurden, ohne daß eine Anfahrphase vorausgeht oder diese verhältnismäßig kurz ist, weisen eine verringerte mechanische Stabilität auf. Die Kontakte zerfallen bereits zwischen

Tabelle 5.8: Mechanische Stabilität der Katalysatoren

Typ	Vers.Nr.	Betr.zeit[h]	Beschreibung d.Probe	Bemerkungen
A	28	-	feste Pellets	nur reduziert
	23	43	feste Pellets	Anfahrphase
	18	113	feste Pellets	Anfahrphase
	20	152	feste Pellets	Synthesephase,
	21	167	feste Pellets	unterschiedliche
	8	676	zerfallen, zum Teil verbacken	Betriebszeiten
	19	193	Pellets, zum Teil zerfallen, großer Staubanteil	Synthese bei stark wechselnden Bedingungen
	25	175		
B	27	-	feste Pellets	nur reduziert
	15	48	feste Pellets	Anfahrphase
	10	120	feste Pellets	Anfahrphase
	11	168	feste Pellets	Synthesephase
C(1)	32	3	feste Pellets	unterschiedliche
	31	24	feste Pellets	Syntheszeiten,
	29	97	Staubanteil	ohne Anfahrphase
	4	224	zerfallen	
	5	262	zerfallen	
C(2)	6	221	zum großen Teil zerfallen	Synthese nach verkürzter Anfahrphase
D	12	101	Pellets und Bruchstücke, Farbe: braun	Cl-Dosis zu hoch
	39	-	feste Pellets	nur reduziert
	38	66,5	feste Pellets	Anfahrphase
	37	143	feste Pellets	Anfahrphase
	14	239	feste Pellets, zum Teil verbacken, etwas Staub	Synthesephase
	35	414	feste Pellets, etwas Staub	

100 und 200 Betriebsstunden.

Eine starke Beaufschlagung mit Chloroform, die - wie bereits gezeigt - bei der Reduktion nur zu einem geringen Reduktionsgrad führt, verhindert offensichtlich, daß der Katalysator die normale Zusammensetzung während der Synthese annimmt. Der Kontakt hat eine rotbraune Färbung, während die reduzierten und die gebrauchten Proben sonst grauschwarz gefärbt sind. Bei den vergifteten Proben zeigen sich keine nachteiligen Folgen für die mechanische Festigkeit, selbst nach über 400 h und relativ hohen Synthesetemperaturen lagen noch feste Pellets mit einem kleinen Staubanteil vor.

Die Ergebnisse zeigen, daß vor allem die Bedingungen der Anfahrprozedur die mechanische Festigkeit des Kontaktes bestimmen. Außerdem führen stark wechselnde Betriebsbedingungen zu einer Beeinträchtigung der Stabilität des Katalysators.

5.2.2 Vermessung der Oberfläche und des Porensystems

Der Radienbereich zwischen 50 und 7500 nm ("Makroporen") wurde durch Quecksilberdruckporosimetrie vermessen. Die BET-Oberfläche und der Porenradienbereich von 1,5 bis 50 nm wurden durch Tieftemperaturstickstoffadsorption erfaßt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Alle Proben wurden zur Vorbereitung auf die Adsorptionsmessungen in der Mikrowaage in der Apparatur unter Diffusionspumpenvakuum ausgeheizt. Die Temperatur betrug dabei meist 300 °C. Die Dauer der Ausheizperioden war unterschiedlich. Im allgemeinen wurde dabei Gewichtskonstanz erreicht. Nur bei den vergifteten Kontakten nahm auch nach mehrtägigem Ausheizen das Probengewicht stetig weiter ab. In Kapitel 5.1.6 wurde bereits darauf hingewiesen, daß CHCl_3 bei erhöhter Temperatur am Katalysator Cl_2 und HCl freisetzt. Die Umsetzung zwischen metallischem Eisen und Cl_2 sowie HCl führt zu Bildung von FeCl_2 und FeCl_3 . Unter den oben genannten Bedingungen ist eine Zersetzung des FeCl_3 zu FeCl_2 und Chlor möglich (121/). Außerdem lassen Schmelz- und Siedepunkt des FeCl_3 (Fp 303,9 °C, Kp 319 °C /122/) auch die Möglichkeit eines langsamen Austrags

Tabelle 5.9: BET-Oberflächen und Auswertung der Radienverteilung im Bereich 1.5-7500 nm

Kat.typ	Vers.Nr.	t(h)	BET-Oberfl. [m ² /g]		50-7500 nm			1.5-50 nm	
			Areom. Mikrowaage		Oberfl. [m ² /g]	Porenvol. [cm ³ /g]	\bar{r}_p [nm]	Porenvol. [cm ³ /g]	\bar{r}_p [nm]
	Rohkontakt	-	6.0	5.9	1.6	0.06	75	0.006	4.5
A	28	0	17.8	13.2	2.2	0.10	90	0.018	3.8
	23	43	13.1	11.4	2.2	0.08	73	0.013	4.1
	21	167	16.4	17.5	1.7	0.07	76	0.015	3.3
D	27	0	17.2	-	1.4	0.06	79	-	-
	10	120	-	-	1.8	0.07	83	-	-
	11	168	22.5	-	1.3	0.05	75	-	-
C(1)	32	2	15.4	16.2	1.6	0.06	73	0.019	4.1
	31	24	14.4	-	1.5	0.05	69	-	-
	29	97	20.8	14.4	1.6	0.06	76	0.018	3.8
D	39	0	8.7	7.5	3.4	0.12	70	0.008	4.1
	38	66.5	11.4	9.1	1.0	0.07	79	0.009	4.0
	37	143	12.7	9.5	2.0	0.08	77	0.011	4.3
	14	239	15.6	-	3.1	0.12	78	-	-
	35	414	10.3	-	1.5	0.08	101	-	-
A*	-	0	-	14.1	-	-	-	-	3.7
B*	-	0	-	13.6	-	-	-	-	3.8

* In der Druckmikrowaage reduzierte Proben

68

ges von FeCl_3 durch Verdampfung zu. Entsprechende Beobachtungen machten Kikuchi et al. /99/ bei einer thermischen Belastung von in Graphit eingelagertem FeCl_3 . Sie stellten bei thermogravimetrischen Untersuchungen fest, daß ab 300°C FeCl_3 ausgetragen wird und außerdem Cl_2 durch die Zersetzung von FeCl_3 entsteht. Die mit Gift beaufschlagten Kontakte wurden daher bei mildereren Bedingungen ausgeheizt (280°C , 8 h).

Aus den in Tabelle 5.9 dargestellten Daten ergeben sich die folgenden Feststellungen:

Im Bereich der großen Poren (50-7500 nm) sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben sehr gering. Sie liegen zum großen Teil im Bereich der Meßstreuung, die zum Beispiel bei den Werten für die Oberfläche mit $\pm 1\text{m}^2/\text{g}$ angesetzt werden muß. Prozentual ist der Fehler des Porenvolumens und des mittleren Porenradius' etwa gleich groß anzusetzen.

Die in diesem Bereich gemessenen Porenvolumina liegen zwischen 0.05 und $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$, die mittleren Radien zwischen 70 und 100 nm und die Oberfläche zwischen 1.5 und $3.5\text{ m}^2/\text{g}$.

Im Radienbereich von 1.5 bis 50 nm liegen die mittleren Porenradien zwischen 3.3 und 4.5 nm. Es sind deutliche Verschiebungen der Werte mit der Betriebszeit und Unterschiede zwischen den Katalysatorproben zu erkennen. Die Porenvolumina liegen hier zwischen 0.006 und $0.019\text{ cm}^3/\text{g}$.

Die gemessenen BET-Oberflächen liegen zwischen 6 und $24\text{ m}^2/\text{g}$. Es fällt auf, daß die im Areameter und die in der Mikrowaage ermittelten Werte nicht immer übereinstimmen. Die in der Mikrowaage gemessenen Werte sind als zuverlässiger zu betrachten, da festgestellt wurde, daß die Katalysatorproben N_2 bei Raumtemperatur chemisorbieren und dadurch die Ergebnisse der Messungen im Areameter verfälscht werden können.

5.2.3 Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen

Die Chemisorptionsmessungen mit CO , H_2 und C_2H_4 wurden bei Raumtemperatur nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode in der Mikrowaage durchgeführt. Die erhaltenen Isothermen wurden formal unter Zugrundelegung eines 1-Zentren-Mechanismus nach Langmuir ausgewertet, um auf die Belegung zu extrapolie-

ren. In Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen zusammengefaßt.

Das CO-Adsorptionsvermögen, ausgedrückt als Zahl der Adsorptionszentren pro Flächeneinheit, ist bei den verschiedenen Katalysatortypen beim Vergleich einander entsprechender Proben (gleiche Betriebszeit) nur gering. Die vergifteten Katalysatoren weisen etwas kleinere Zentrenzahlen/m² auf. Mit fortschreitender Betriebszeit ist bei den untersuchten Katalysatortypen eine Abnahme des Adsorptionsvermögens für CO festzustellen. Bei der H₂-Adsorption treten größere Unterschiede zwischen den Katalysatortypen auf, außerdem ist die Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit, die für CO bei 10¹⁷ bis 10¹⁸ Zentren/m² liegt, für H₂ etwa 10¹⁸ bis 10¹⁹, also um eine Größenordnung höher. Die H₂-Adsorption geht, wie auch die CO-Adsorption, mit steigender Betriebszeit der Katalysatoren zurück. Bei den vergifteten Kontakten nimmt das Adsorptionsvermögen bei langen Synthesenzeiten wieder etwas zu.

Bei der C₂H₄-Adsorption weist die Zentrenzahl pro Oberfläche zwischen den verschiedenen Katalysatortypen keine signifikanten Unterschiede auf, die Werte liegen im Bereich von 1 x 10¹⁸ bis 2 x 10¹⁸ Zentren pro m². Die Werte nehmen mit fortschreitender Betriebszeit etwas ab.

Eine eingehendere Untersuchung der Adsorptionsmessungen erfolgt im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß beim Ausheizen vergifteter Proben bei 300 °C vermutlich Cl₂ und FeCl₃ ausgetragen werden. Diese Giftverluste schlagen sich auch in den Ergebnissen der Chemisorptionsmessungen nieder.

Tabelle 5.11 faßt die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen zusammen. Es zeigt sich, daß das Adsorptionsvermögen sowohl für H₂ als auch für CO bei den länger und bei höherer Temperatur ausgeheizten Proben erheblich größer ist als bei den unter milderer Bedingungen ausgeheizten.

Tabelle 5.10: Adsorptionsvermögen (extrapolierte Maximalbelegung) ausgewählter Katalysatorproben für CO, H₂ und C₂H₄

Kat.typ	Vers.Nr.	Betr.zeit [h]	CO-Adsorption		H ₂ -Adsorption		C ₂ H ₄ -Adsorption	
			[mg/g]	[Zentren/m ²]*	[mg/g]	[Zentren/m ²]*	[mg/g]	[Zentren/m ²]*
	Rohkontakt	-	0.077	0.28x10 ¹⁸	0.005	0.30x10 ¹⁸	-	-
A	28	0	1.124	1.35x10 ¹⁸	0.811	13.7x10 ¹⁸	1.504	1.82x10 ¹⁸
	23	13	0.549	0.90x10 ¹⁸	0.667	15.2x10 ¹⁸	1.208	2.00x10 ¹⁸
	21	167	0.458	0.60x10 ¹⁸	0.494	8.96x10 ¹⁸	0.809	1.05x10 ¹⁸
B	27	0	1.017	1.27x10 ¹⁸	0.715	12.5x10 ¹⁸	-	-
	11	168	0.475	0.49x10 ¹⁸	0.143	2.09x10 ¹⁸	-	-
C	32	2	0.514	0.71x10 ¹⁸	0.056	1.19x10 ¹⁸	1.538	2.15x10 ¹⁸
	31	24	0.305	0.45x10 ¹⁸	0.106	2.69x10 ¹⁸	-	-
	29	97	0.503	0.52x10 ¹⁸	0.122	1.79x10 ¹⁸	1.423	1.48x10 ¹⁸
D	39	0	0.419	1.03x10 ¹⁸	0.148	5.08x10 ¹⁸	0.822	2.04x10 ¹⁸
	38	66.5	0.259	0.49x10 ¹⁸	0.156	4.18x10 ¹⁷	0.843	1.59x10 ¹⁸
	37	143	0.223	0.39x10 ¹⁸	0.050	1.19x10 ¹⁸	0.859	1.46x10 ¹⁸
	14	239	0.441	0.60x10 ¹⁸	0.144	2.69x10 ¹⁸	-	-
	35	414	0.254	0.54x10 ¹⁸	0.103	2.99x10 ¹⁸	-	-

* Zentren/m² = mg/g x N_L / (M x BET-F1. x 1000)
(bezogen auf die im Areamter gemessenen Flächen)

Tabelle 5.11: Einfluß der Ausheizbedingungen auf das Adsorptionsverhalten vergifteter Katalysatoren (Katalysatortyp D)

Vers.Nr.	t [h]	Ausheizbeding.	Adsorbens	Maximalbelegung	
				[mg/g]	[Zentren/m ²]
39	0	16 h/300 °C	H ₂	0.785	27.2x10 ¹⁸
39	3	3 h/280 °C	H ₂	0.148	5.08x10 ¹⁸
38	66.5	20 h/300 °C	H ₂	0.499	13.1x10 ¹⁸
38	66.5	3 h/280 °C	H ₂	0.156	4.2x10 ¹⁸
38	66.5	45 h/300 °C	CO	1.579	2.99x10 ¹⁸
38	66.5	8 h/280 °C	CO	0.259	0.49x10 ¹⁸

Außer dem Verhalten der Proben bei der Adsorption der Gase wurde auch die Desorption untersucht. Dazu wurde nach der Adsorption zunächst bei Raumtemperatur auf Diffusionspumpenvakuum evakuiert. Sobald das Gewicht konstant war, wurde langsam (ausgehend von ca. 100 °C mit 2 °C/min) auf 300 °C aufgeheizt. Die weitere Gewichtsveränderung der Probe wurde beobachtet.

Bei der Desorption von CO und H₂ traten nicht reproduzierbare Effekte auf.

Nach der Äthylenadsorption kann beim Evakuieren bei Raumtemperatur bis zu 80 % des Äthylens desorbieren. Dabei fällt auf, daß bei Katalysatortyp D der prozentuale Anteil der adsorbiert bleibenden Menge größer ist als bei den Proben der Typen A und C. Beim Ausheizen geht das Gewicht weiter zurück. Im allgemeinen bleibt eine Restbelegung erhalten, nur in Ausnahmefällen geht das Gewicht der Probe unter den ursprünglichen Wert vor der Adsorption zurück.

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen werden in die Diskussion der Syntheseigenschaften der verschiedenen Katalysatortypen einbezogen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Einleitend werden die Ergebnisse, die in Kapitel 5 ausführlich dargestellt wurden, zusammengefaßt. Danach werden die einzelnen aufgefundenen Abhängigkeiten und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen eingehend diskutiert. Die Diskussion umfaßt die folgenden Gesichtspunkte:

- Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung

Bei der Darstellung der Ergebnisse zur Selektivität der verschiedenen Katalysatortypen in Anfahrphase und Synthese wurde bereits darauf hingewiesen, daß es zur Diskussion erforderlich ist, zwischen katalysatorbedingten und durch veränderte Betriebsbedingungen verursachten Verschiebungen in der Produktverteilung unterscheiden zu können. Zu Beginn der Diskussion wird daher der Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Produktspektrum eingehend untersucht.

- Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen

Die unterschiedlich vorbehandelten, jedoch nicht mit Chloroform beaufschlagten Katalysatoren werden bezüglich ihrer Aktivität, Selektivität, physikalischen Eigenschaften und Adsorptionseigenschaften miteinander verglichen.

- Synthese an vergifteten Katalysatoren

Zunächst werden die Syntheseergebnisse bei partieller Vergiftung mit denen des Standardkatalysators verglichen, wobei versucht wird, aufzuzeigen, welche Reaktionsschritte der Fischer-Tropsch-Synthese durch die Vergiftung besonders betroffen sind (vergl. Reaktionsschema, Kapitel 2). Unter Berücksichtigung der Katalysatoruntersuchungen und der Syntheseergebnisse wird die mögliche Wirkungsweise des Giftes diskutiert.

- Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen der Diskussion werden Schlußfolgerungen zum Einfluß der Bedingungen der Vorbehandlung (Reduktion, Anfahrphase) und einer selektiven Vergiftung auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Katalysators gezogen. Hintergrund dieser Diskussion ist die in der Einleitung

beschriebene Entwicklung einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung kurzkettiger Olefine. Darüber hinaus werden mögliche weitere Untersuchungsziele herausgearbeitet, die sich aus dem Stand der vorliegenden Arbeit ergeben.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse der in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen zusammengefaßt.

6.1.1 Syntheseveruche

Zunächst werden die Ergebnisse der Syntheseveruche zusammengestellt, unter 6.1.2 wird auf die Untersuchung der Katalysatoren eingegangen.

Abhängigkeit der Produktverteilung von Umsatz und Temperatur

Zur Überprüfung dieser Abhängigkeiten wurden unter Verwendung eines Standardkatalysators im Bereich nahezu konstanter Aktivität der CO-Umsatz durch Veränderung der Raumgeschwindigkeit und die Temperatur variiert. Mit steigendem CO-Umsatz wird das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der Paraffine zu denen der Olefine größer. Mit steigender Temperatur nehmen die Selektivitäten der Paraffine, vor allem des Methans, bei konstant gehaltenem Umsatz deutlich zu. Die C_{5+} -Fraktion nimmt bei steigender Temperatur ab.

Entwicklung von Aktivität und Selektivität giftfreier Kontakte während der Anfahrphase

Der qualitative Verlauf der Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase hängt nicht vom angewandten H_2 -Druck bei der Reduktion und der Aufheizrate während der Formierung ab.

Während der Steigerung der Temperatur mit 15 °C/d (bzw. 30 °C/d bei Katalysatortyp C(2)) bis zur Endtemperatur von 280 °C steigt der CO-Umsatz an. Es wurde festgestellt, daß der bei 4 bar reduzierte Kontakt eine höhere Aktivität als die übrigen benutzten Katalysatoren besitzt.

Temperatur- und umsatzbedingte Einflüsse auf die Produktverteilung sind einander überlagert. Außerdem sind in der Anfahrphase auch katalysatorbedingte Veränderungen der Produktverteilung denkbar, da bekannt ist, daß zu Beginn der Synthese, ausgehend vom reduzierten Kontakt, eine Reihe von Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Carbiddbildung, C-Abscheidung die Zusammensetzung und damit die Wirkungsweise des Katalysators verändern können.

Mit Fortschreiten der Anfahrphase wird das Verhältnis der Verbrauchsgeschwindigkeiten von CO und H₂ höher, das heißt, die CO₂-Selektivität steigt an und stellt sich schließlich auf einen etwa konstanten Wert von 50 % ein.

Die Olefinselektivitäten durchlaufen ein Maximum, die Paraffinwerte steigen ständig an. Die Kettenlänge der Produkte geht erheblich zurück. Daraus ergibt sich, daß zu Beginn der Anfahrphase mehr CO verbraucht wird als es der Bildung der Produkte (CO₂, Kohlenwasserstoffe) entspricht. Eine Aufsummierung des Fehlbetrages in der Bilanz über einen Zeitraum von 45 h (Beispiel: Versuch 11) ergibt eine Menge von 0.2 mol Kohlenstoff bei einer Katalysatormasse von 30 g. Neben dem Analysefehler kann der Fehlbetrag in der Bilanz auch durch Abscheidung freien Kohlenstoffs, durch die Bildung carbidischen Kohlenstoffs und von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die auf dem Katalysator verbleiben, bewirkt werden.

Entwicklung von Aktivität und Selektivität giftfreier Kontakte in der Synthesephase

In der Synthesephase, das heißt nach Abschluß der Anfahrprozedur, wurde die Temperatur konstant gehalten. Die Reduktion bei 4 bar H₂-Druck führte zu einem Katalysator, der unter Synthesebedingungen konstante Aktivität behielt. Bei den Katalysatoren, die sich durch eine modifizierte Anfahrphase unterscheiden oder bei denen die Anfahrphase weggelassen wurde, geht die Aktivität nach Beginn der Synthesephase zunächst zurück, es folgt ein Bereich etwa konstanter Aktivität. Danach steigt die Aktivität wieder an. Bei den Kontakten, die keiner Anfahrphase unterworfen waren, fällt die Aktivität dann wieder ab.

Der bei 4 bar reduzierte Kontakt erzeugt die C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe im untersuchten Bereich der Betriebsdauern mit konstanter Selektivität. Nur die Methanselectivität nimmt wie bei den anderen giftfreien Katalysatoren ständig zu.

Die Selektivitätsentwicklung des Standardkatalysators und der Kontakte mit modifizierter oder ohne Anfahrphase kann hier noch nicht dargestellt werden, da die Ergebnisse offensichtlich stark von Umsatzeinflüssen überlagert sind. Die Entwicklung der Werte wird weiter unten eingehend untersucht.

Bei kurzen Betriebszeiten ohne eine vorgeschaltete Anfahrphase bilden die Katalysatoren bevorzugt Paraffine. Während eines Zeitraumes von 20 h geht die Paraffinselectivität deutlich zurück, im gleichen Zeitraum nimmt die Bildung der Olefine zu.

Syntheseergebnisse an vergifteten Katalysatoren

Sowohl in der Anfahrphase als auch unter Synthesebedingungen zeigen sich erhebliche Abweichungen in Aktivität und Selektivität zwischen dem Standardkatalysator und den mit Chloroform vergifteten Kontakten. Die Aktivität wird durch die Vergiftung erheblich gemindert, daher wurden höhere Synthesetemperaturen angewandt.

Im Produktspektrum fällt auf, daß verglichen mit dem Standardkatalysator nur geringe CO₂-Mengen auftreten. Die Vergiftung begünstigt weiterhin die Bildung der 1-Olefine.

6.1.2 Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen

Die verschiedenen Katalysatorproben wurden anhand der

- mechanischen Festigkeit
- Oberfläche und Porenradienverteilung (Radienbereich 1,5 bis 7500 nm)
- Adsorptionsfähigkeit für CO, H₂, C₂H₄

charakterisiert.

Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren nimmt mit steigender Betriebszeit ab. Sie wird weiterhin durch stark wechselnde Betriebsbedingungen und ein Verkürzen oder Weglassen der Anfahrprozedur beeinträchtigt.

Die BET-Oberfläche und die Porenradienverteilung hängen sowohl vom Katalysatortyp als auch von der Betriebszeit ab. Dabei weisen die vergifteten Kontakte neben dem Katalysatorrohling die kleinsten Oberflächen auf. Eine weitergehende Diskussion der Veränderungen mit der Betriebszeit folgt im Zusammenhang mit der Untersuchung der Syntheseergebnisse der entsprechenden Katalysatortypen.

Auch hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften treten Veränderungen mit der Betriebszeit und Unterschiede zwischen den Katalysatortypen auf.

Die adsorbierbare CO-Menge je Flächeneinheit geht mit steigender Betriebszeit zurück. Die Maximalbelegung ist beim vergifteten Kontakt kleiner als beim Standardkatalysator, wenn man Proben etwa gleicher Betriebszeiten vergleicht.

Die Zahl der Adsorptionszentren für H_2 ist bei allen Proben höher als für CO. Wie die CO-Adsorption geht auch die H_2 -Adsorptionsfähigkeit mit der Betriebszeit zurück. Die Proben der vergifteten Kontakte weisen auch für die H_2 -Adsorption niedrigere Zentrenzahlen pro Oberflächeneinheit auf als der Standardkatalysator.

Bei der Adsorption von C_2H_4 sind keine wesentlichen Unterschiede in der Zahl der Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit zwischen den einzelnen Katalysatortypen feststellbar. Die Werte gehen mit steigender Betriebszeit etwas zurück.

C_2H_4 wird gegenüber CO und H_2 schwächer adsorbiert. Ein großer Teil kann bereits durch einfaches Evakuieren desorbiert werden, was bei den beiden anderen Gasen nicht möglich ist. Beim Ausheizen geht das Gewicht weiter zurück, eine Restbelegung bleibt aber im allgemeinen erhalten.

6.2 Einfluß von Umsatz und Temperatur auf die Produktverteilung

Die Abhängigkeiten des Produktspektrums von den Betriebsbedingungen werden im folgenden graphisch dargestellt, wobei die Ergebnisse des Versuchs 19 aufgetragen werden. Die dabei zu beobachtenden Tendenzen werden durch die Ergebnisse der Versuche 25 und 26 bestätigt (vergl. Tabelle A 3).

Die im folgenden diskutierten Daten wurden in Bereichen etwa konstanter Aktivität der Katalysatoren gemessen. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die zeitliche Veränderung des Umsatzes für einen Referenzpunkt bei vorgegebenen Bedingungen in Versuch 19. Die Aktivität bleibt zwischen 120 und 180 h konstant, wobei bei etwa 180 h ein leichter Aktivitätsgewinn auftritt, danach geht der Umsatz erheblich zurück. Entsprechende Bereiche konstanter Aktivität können auch in den Versuchen 25 und 26 festgelegt werden.

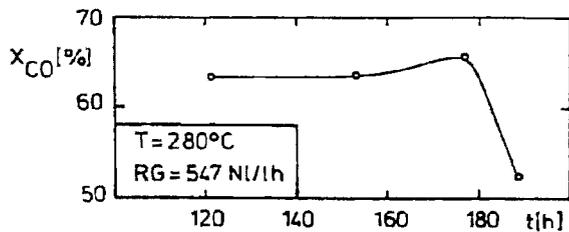
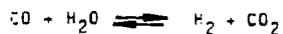


Abbildung 6.1: Verlauf der Aktivität,
Referenzpunkt, Versuch 19

6.2.1 Abhängigkeit des Verbrauchsverhältnisses CO/H₂ von den Betriebsbedingungen

Bereits in Kapitel 2.4.1 wurde gezeigt, daß das Verbrauchsverhältnis von CO/H₂ wesentlich vom Ablauf der Konvertierungsreaktion mit bestimmt wird.



Bei Unterdrückung der Konvertierung kann das Verbrauchsverhältnis einen Wert von 0.5 annehmen, bei vollständiger Konvertierung kann das Verhältnis auf 2 ansteigen. Aus der obigen Reaktionsgleichung folgt, daß die CO₂-Selektivität ein Maß für den Anteil der Konvertierung in der Synthese ist. Es kann eine maximale Selektivität von etwa 50 % erwartet

werden. In Abbildung 6.2 ist deshalb neben dem Verbrauchsverhältnis auch die CO_2 -Selektivität als Funktion des Umsatzes dargestellt. Es zeigt sich, daß die Synthesetemperatur die Werte nicht sichtbar beeinflußt. Bei CO -Umsätzen über 30 % liegt das Verbrauchsverhältnis bei 1.3 bis 1.5, bei niedrigeren Umsätzen sinken die Werte in den Bereich von 1 bis 1.2 ab. Die Lage der Werte zeigt, daß im gesamten Umsatzbereich die Konvertierung eine erhebliche Rolle einnimmt, das wird auch durch die hohen CO_2 -Selektivitäten bestätigt.

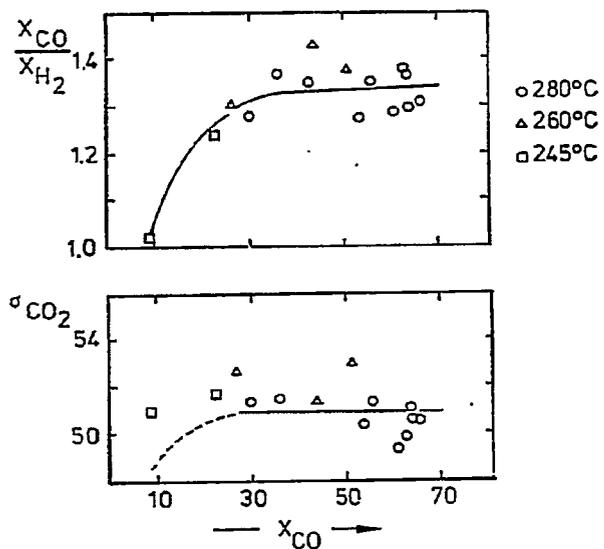


Abbildung 6.2: Verbrauchsverhältnis CO/H_2 und CO_2 -Selektivität als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

Der Maximalwert von 2 für das Verhältnis (vergl. Kapitel 2.4.1) wird nicht erreicht, da der Wasserstoffverbrauch für

die Bildung einiger Produkte - zum Beispiel Methan und andere kurzkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe - höher ist als für die zur Berechnung benutzte (-CH₂-) - Einheit. Außerdem läuft die Konvertierung als Gleichgewichtsreaktion nicht vollständig ab, bei allen Versuchen wurde auch Reaktionswasser gebildet.

Die CO₂-Selektivität von 50 % entspricht, wie später noch gezeigt wird, einem Zustand der Konvertierung, der nahe beim Gleichgewichtswert liegt.

Die kleineren Werte für das Verbrauchsverhältnis bei niedrigen Umsätzen werden durch geringere CO₂-Selektivitäten bestätigt (vor allem in Versuch 25 und 26, siehe Tabelle A3).

Für einen großen Bereich des Umsatzes gilt, daß dessen Veränderung das Verbrauchsverhältnis und die CO₂-Selektivität unbeeinflusst läßt.

Vor der Diskussion der Abhängigkeiten der Bildung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe vom Umsatz muß darauf hingewiesen werden, daß bei der benutzten experimentellen Vorgehensweise mit dem Umsatz auch P_{CO} und P_{H₂} variieren. Tabelle 6.1 zeigt exemplarisch für Versuch 19 den Zusammenhang dieser Werte.

Tabelle 6.1: Veränderung der Partialdrücke an CO und H₂ mit dem Umsatz (Versuch 19)

X _{CO}	30.0	35.7	42.5	53.4	55.3	60.2	63.8
P _{CO} [bar]	3.29	2.87	2.84	2.43	2.34	2.14	1.94
P _{H₂} [bar]	3.26	3.20	3.06	2.81	2.81	2.65	2.60
P _{CO} ² /P _{H₂}	1.01	0.96	0.93	0.86	0.83	0.81	0.75

Das Verhältnis P_{CO}/P_{H₂} wird mit steigendem Umsatz zugunsten von H₂ verschoben. Die Änderungen reichen jedoch nicht aus, um die im folgenden beschriebenen Verschiebungen in der Produktverteilung zu erklären. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die Veränderung der Partialdrücke einen Beitrag zur vermehrten Paraffin- und verringerten Olefinselektivität bei steigenden Umsätzen liefert.

6.2.2 Bildung der gesättigten Produkte bei unterschiedlichen Umsätzen

Die beobachteten Methanselektivitäten streuen stark (vergl. Tabelle A3), auch bei Berücksichtigung der Ergebnisse der Versuche 25 und 26 ist keine regelmäßige Abhängigkeit vom Umsatz erkennbar.

Die Selektivitäten der C_2 - bis C_4 -Paraffine nehmen dagegen auf allen Temperaturniveaus deutlich mit dem Umsatz zu, beim *i*-Butan ist diese Aussage unsicher, da wegen der kleinen Mengen der Meßfehler die Ergebnisse überlagern kann (siehe Abbildung 6.3).

Die Abhängigkeit der Paraffinbildung vom Umsatz läßt sich aus dem in der Literaturübersicht entwickelten Reaktionsschema erklären (Abbildung 2.3). Die Paraffine stellen in dem komplexen Reaktionsnetzwerk Endprodukte dar, die sich sowohl direkt als auch über die Olefine bilden können. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Olefine zu den entsprechenden Paraffinen hydriert werden können, wird die Zunahme mit dem Umsatz verständlich. Aus diesem Ergebnis kann abgeleitet werden, daß der verwendete Katalysator ausgeprägte Hydriereigenschaften für Olefine aufweist.

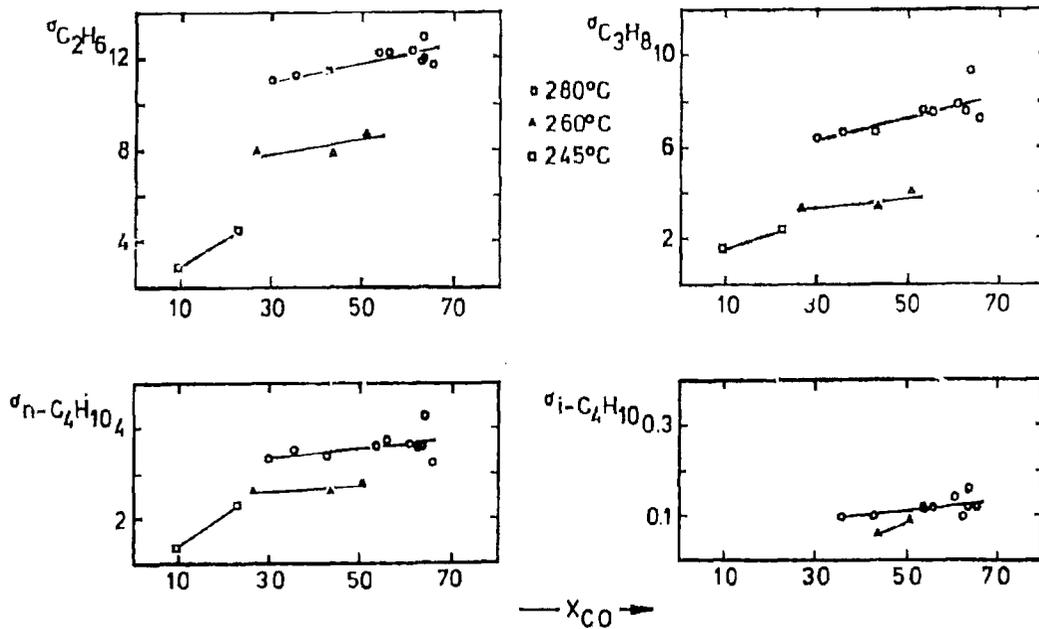
6.2.3 Bildung der Olefine bei unterschiedlichen Umsätzen

In einem ersten Abschnitt wird die Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenselektivitäten vom CO-Umsatz untersucht. Anschließend werden die Daten für die C_4 -Olefine, bei denen mehrere Isomere auftreten, diskutiert.

6.2.3.1 Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenbildung vom Umsatz

Die Äthylen- und Propylenselektivitäten sind als Funktion des CO-Umsatzes in Abbildung 6.4 aufgetragen (Versuch 19).

Die Werte für Äthylen gehen auf allen Temperaturniveaus mit steigendem Umsatz zurück. Die Propylenselektivität geht bei hohen Umsätzen ebenfalls zurück, bei kleinen X_{CO} und tiefen Temperaturen sind die Änderungen der Werte mit dem Umsatz nur



σ_i in C-Atom-%, bezogen auf den Umsatz zu Kohlenwasserstoffen

Abbildung 6.3: Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe als Funktion von X_{CO} und T
(Versuch 19)