



DE89774564

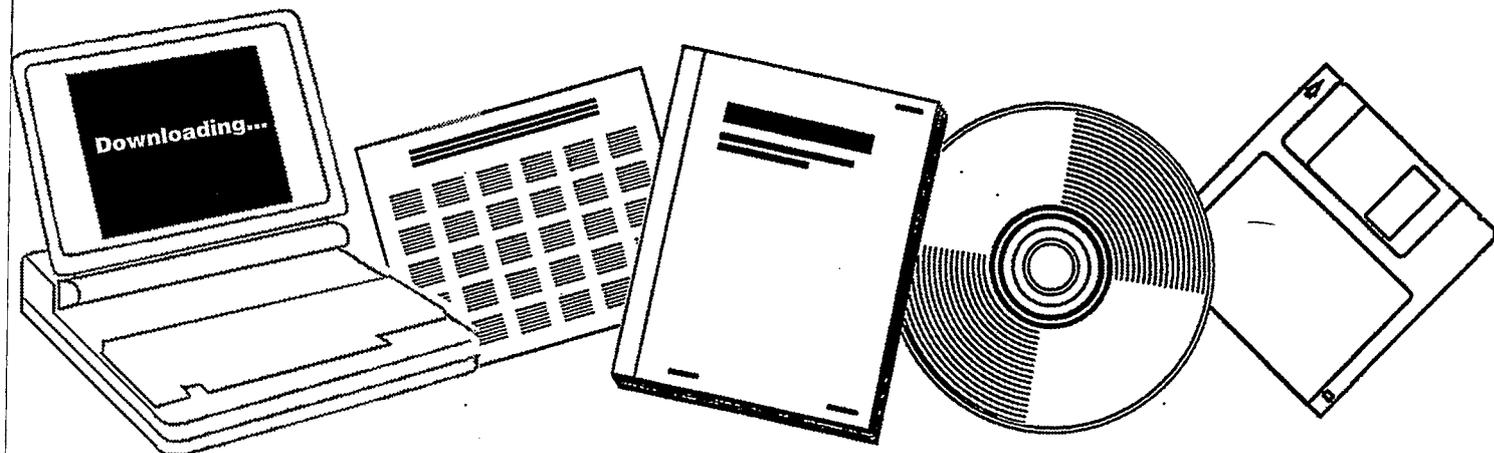
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

**CHARACTERISATION OF NOVEL MATRIX CATALYSTS
AND CATALYST SELECTIVITY CONTROL FOR ALPHA
OLEFIN SYNTHESIS ON THE BASIS OF CO AND H₂**

**KARLSRUHE UNIV. (GERMANY, F.R.). BEREICH
1 - GAS, ERDOEL UND KOHLE**

MAR 1987



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

BMFT-FB 03C175-7

Bundesministerium für Forschung und Technologie

NP--9774564

Forschungsbericht

DE89 774564

- Programm Rohstoffforschung -

CHARAKTERISIERUNG NEUER MATRIXKATALYSATOREN
UND LENKUNG IHRER SELEKTIVITÄT FÜR DIE ALFA-OLEFINSYNTHESE,
AUSGEHEND VON CO UND H₂

Prof. Dr. Hans Schulz
Dipl.-Chem. Egon Erich
Dipl.-Chem. Hartmut Gorre
Dipl.-Ing. Gerhard Schuhmann

Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
Bereich "Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle"

Projektleiter:
Prof. Dr. Hans Schulz

März 1987

MASTER

INHALT

	Seite	
1	Einleitung	8
2	Versuchsdurchführung und Apparaturen bei der CO-Hydrierung	9
2.1	Versuchsdurchführung	9
2.1.1	Kurztest	9
2.1.2	Synthese mit vollständiger Auswertung	10
2.2	Apparaturen für die CO-Hydrierung	10
2.3	Festbettreaktor für die CO-Hydrierung	14
2.4	Probennahme (Gas/Dampf-Ampullentechnik)	16
3	Analytik und Versuchsauswertung	18
3.1	Gaschromatographische Analyse der anorganischen Gase	18
3.2	Gaschromatographische Analyse der organischen Verbindungen in der Gas/Dampfprobe	21
3.3	Auswertung der Syntheserversuche	28
3.4	Hydrierung der Olefine in der Gas/Dampf-Probe	34
3.4.1	Apparatur zur Vorsäulenhydrierung	34
3.4.2	Zusammenfassung der Hydrierversuche	40
4	Katalysatoren: Überblick, Herstellung, Vorbe- handlung	41
4.1	Überblick	41
4.2	Herstellung der Katalysatoren	41
4.3	Katalysatorvorbehandlung	43
4.3.1	Trocknung	43
4.3.2	Aktivierung mit Wasserstoff	44
4.3.3	Aktivierung mit Kohlenoxid/Wasserstoff	47
5	Aktivität und Selektivität	52
5.1	Bewertung der Aktivität	52
5.1.1	Definition der Größen	52

5.1.2	Aktivität ausgewählter Katalysatoren	53
5.1.2.1	Einfluß des Mangangehaltes der Katalysatoren auf ihre Aktivität	53
5.1.2.2	Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoraktivität	53
5.1.2.3	Einfluß unterschiedlicher Fällungsbedingungen auf die Katalysatoraktivität	56
5.1.2.4	Einfluß verschiedener Syntheseparameter auf die Katalysatoraktivität	58
5.1.2.5	Katalysator für Anfangsselektivitätsversuche, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden	58
5.2	1-Olefinselektivität	61
5.2.1	Einfluß der Katalysatorzusammensetzung	63
5.2.2	Einfluß der Reduktionsparameter	63
5.2.3	Einfluß der Synthesetemperatur	66
5.3	Selektivität der Kohlenoxidumsetzung zu Olefinen	68
5.3.1	Einfluß der Katalysatorzusammensetzung	72
5.3.2	Einfluß der Reduktionsparameter	72
5.3.3	Einfluß der Syntheseparameter	75
5.4	Produktverteilung	80
5.4.1	Einfluß der Katalysatorzusammensetzung	81
5.4.2	Einfluß der Reduktionsparameter	83
5.4.3	Einfluß der Syntheseparameter	83
5.5	Verteilung der Monomethylisomeren	89
5.6	Alkoholselektivität	91
6	Anfangsselektivität	95
6.1	Einführung	95
6.2	Versuchsparameter	95
6.3	Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit von der Versuchsdauer	96

7	Physikalisch-chemische Katalysatorcharakterisierung	100
7.1	Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen und mittlerer Porenradius	101
7.1.1	Oxidische Katalysatorvorläufer	102
7.1.2	Reduzierte Katalysatoren	107
7.2	Porenradienverteilung	114
7.2.1	Porenradienverteilung von oxidischen Katalysatorvorläufern	114
7.2.2	Porenradienverteilung von reduzierten Katalysatoren	117
7.3	Wasserstoffchemisorption	120
7.4	Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenstrahlmikroanalyse	129
7.5	Charakterisierung von gebrauchten Katalysatoren	134
7.5.1	Charakterisierung des Eisenfällungskatalysators 17 nach unterschiedlicher Synthesedauer	135
7.5.2	Charakterisierung des Eisen-Manganoxid-Katalysators 16 nach der Synthese	146
8	Schlußfolgerungen	150
9	Zusammenfassung	155
10	Literatur	159
11	Anhang	163

1 EINLEITUNG

Die Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung kann an modifizierten Eisenkatalysatoren mit einer hohen Selektivität als Synthese von Olefinen mit endständiger Doppelbindung durchgeführt werden /1/. Diese Reaktion ist attraktiv als Verfahrensweg zur direkten Erzeugung von Chemiegrundstoffen aus Synthesegas, das aus beispielsweise Kohle oder Erdgas gewonnen wurde. Die selektive Synthese von α -Olefinen aus Synthesegas ist nur möglich, wenn bei der Umsetzung die Sekundärreaktionen der Olefinhydrierung und Olefindoppelbindungsverschiebung verhindert werden, und die als Primärprodukte entstehenden α -Olefine unverändert erhalten werden /2, 3/. Die Selektivität für α -Olefine wird sowohl durch die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Reaktanden- und Produktpartialdruck) als auch die Zusammensetzung des Katalysators (Grundmetall, Promotoren, Träger) und seine Struktur beziehungsweise Morphologie beeinflusst /4/.

Es wurde jedoch beobachtet, daß eine hohe Selektivität für α -Olefine insbesondere mit Eisenkatalysatoren erhalten werden kann, die mit einem Mehrfachen der Eisenmenge mit einer speziellen zweiten Komponente modifiziert werden /5, 6/. Hierfür eignen sich vor allem Mangan, Titan und Vanadium.

Diese zweite Komponente stellt so eine Matrix für das Eisen dar, mit dem Ergebnis, daß die aktiven Zentren einheitlich solche für die FT-CO-Hydrierung sind, während solche für die wenig spezifischen Reaktionen der Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen fehlen.

Es war Ziel dieses Forschungsvorhabens, die Selektivität von Eisenmatrixkatalysatoren grundlegend zu studieren, diesen Katalysatortyp nach verschiedenen Methoden zu charakterisieren um schließlich das dynamische Gesamtsystem der CO-Hydrierung in Richtung auf die selektive Bildung von α -Olefinen zu steuern.

2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND APPARATUREN BEI DER CO-HYDRIERUNG

2.1 Versuchsdurchführung

Die kinetische Katalysatorcharakterisierung durch Umsetzung von Synthesegas wurde nach zwei Methoden durchgeführt. Zum einen nach einem Kurztestprogramm, um mit geringem Zeitaufwand die wichtigsten Bewertungsgrößen zu erhalten, zum anderen nach einem ausführlicheren Versuchsschema mit genauer Bestimmung von Aktivität und Selektivität /7/.

Die Reduktion und die Synthese wurden im Festbettreaktor durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im allgemeinen mit Wasserstoff reduziert, anschließend wurde auf Argon umgestellt und die Synthesetemperatur eingeregelt. Zur Analyse wurden Gas/Dampf-Gesamtsproben in Ampullen aus dem Produktstrom entnommen /8, 9/.

2.1.1 Kurztest

Der Kurztest wurde nach folgendem Schema durchgeführt.

Temperatur : 220, 235, 250, 265, 280 °C
 Druck : 10 bar
 Synthesedauer : 96 h insgesamt
 Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

Die Haltezeiten bei der jeweiligen Temperatur waren wie folgt festgelegt:

Synthesedauer, h	Synthesetemperatur, °C
0 - 48	220
48 - 60	235
60 - 72	250
72 - 84	265
84 - 96	280

Zu jeder Synthesetemperatur wurden zum Ende der Haltezeit Ampullengesamtproben für die gaschromatographische Analyse genommen. Berechnet wurden Umsatz, Ausbeuten und Selektivitätsgrößen. Ergebnisse der Kurztests sind in Tabelle A 1 im Anhang zusammengestellt.

2.1.2 Synthese mit vollständiger Auswertung

Mit ausgewählten Katalysatoren wurde das erweiterte Versuchsprogramm durchgeführt. Die Synthesebedingungen wurden jeweils mindestens 5 Tage konstant gehalten und danach gegebenenfalls neue Werte von Temperatur, Raumgeschwindigkeit oder Druck eingestellt. Die Probennahme erfolgte jeweils nach Einstellung des stationären Zustandes am Ende der Versuchsdauer mit einer bestimmten Einstellung der Versuchsbedingungen.

Es wurden Umsatz und Ausbeuten sowie Einzelselektivitäten unter Zuhilfenahme eines hierfür erstellten Computerprogrammes berechnet.

2.2 Apparaturen für die CO-Hydrierung

Der Reaktor der Apparatur (Bild 1) wird über zwei separate Leitungen wahlweise mit Synthesegas oder Wasserstoff, Stickstoff bzw. Argon aus Druckgasflaschen versorgt. Die Gasmengenströme werden mit Durchflußmeß- und -regelgeräten (Flow Controller) eingestellt und überwacht. Die Ströme in den beiden Leitungen werden mit einem Dreiwegehahn umgeschaltet.

Hinter dem Reaktor befindet sich ein in der Arbeitsgruppe entwickelter totvolumenfreier beheizter Dreiwegehahn mit dem auf eine der beiden Produktgasleitungen geschaltet werden kann. Nach dem Dreiwegehahn folgt ein auf 195 °C temperierter Heißabscheider, mit dem der unter diesen Bedingungen in flüssiger Form vorliegende Produktanteil zurückgehalten wird. An den Heißabscheider schließen sich ein Absperrventil und ein Nadelventil zum Entspannen des Produktgases von Reaktionsdruck

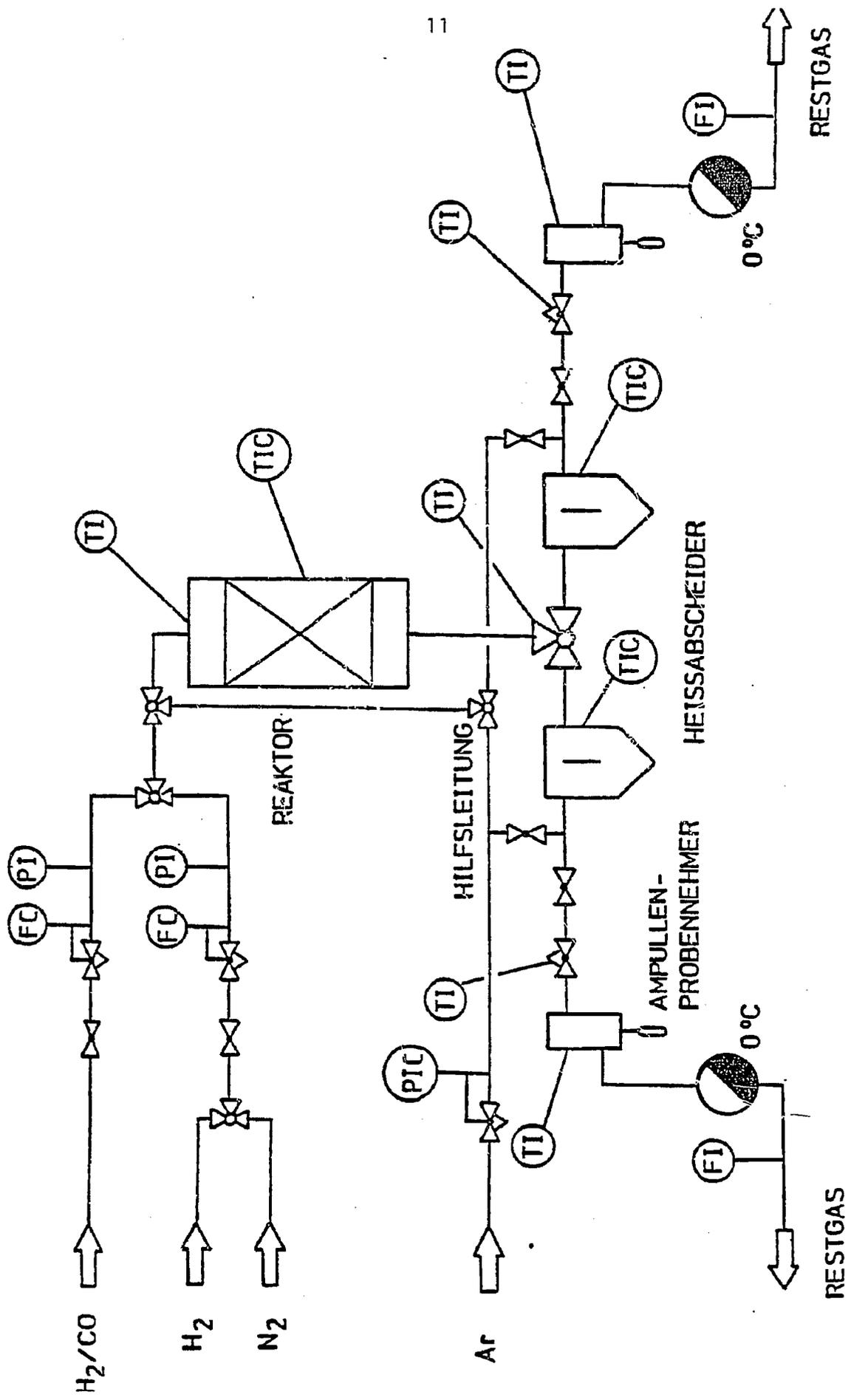


Bild 1: Fließbild der Syntheseapparatur

auf Umgebungsdruck an. Es folgt der Probennehmer für Gas/Dampf-Gesamtprouen. Das Produktgas gelangt danach in eine auf 0 °C temperierte Kühlfalle. Es folgen ein Seifenblasenströmungsmesser und ein Differenzdruckmanometer zum Kalibrieren der Durchflußmeß- und -regelgeräte vor Versuchsbeginn.

Alle dem Reaktor nachgeschalteten Anlageteile sind elektrisch beheizt, die Temperaturen werden mit Thyristorsteuerungen geregelt und durch Thermoelemente und Anzeigeräte kontrolliert.

Tabelle 1: Temperaturen der beheizten Anlagenteile

Reaktor	Synthesetemperatur, °C
Dreiwegehahn	210 °C
Heißabscheider	195 °C
Regelventil	210 °C
Absperrventil	210 °C
Probennehmer	210 °C

Bei der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung werden die organischen Produktmoleküle aus mehreren Einsatzmolekülen gebildet, wodurch eine Volumenkontraktion eintritt. Das würde zur Druckabsenkung im Reaktor führen, für den hier vorliegenden Fall der mengenstromgeregelten Zuführung der Einsatzstoffe.

Über die Hilfsleitung in der Schaltung gemäß Bild 1 wird dem Produktgas jedoch Argon druckgeregelt zugespeist und so der Synthesedruck aufrechterhalten. Argon ist bei der gaschromatographischen Analyse der Produkte nicht störend.

Für die Versuche zur Bestimmung der Anfangsselektivität der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung wurde eine andere Syntheseapparatur benutzt (Bild 2). Sie ist nur mit einer Produktleitung versehen, da jeweils nicht im stationären Zustand bilanziert,

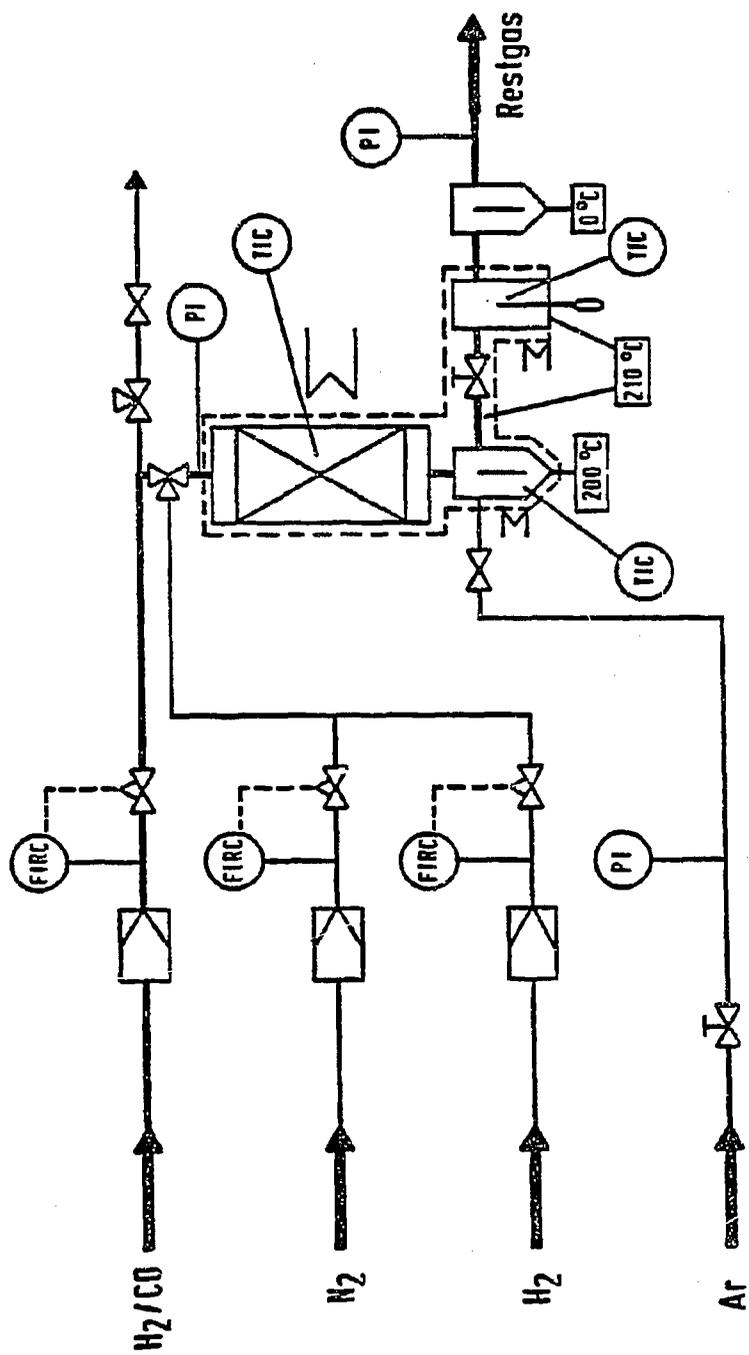


Bild 2: Fließbild der Apparatur für Anfangsselektivitätsversuche

sondern ab Versuchsbeginn in der Anfangsphase Änderungen von Selektivität und Aktivität verfolgt werden.

2.3 Festbettreaktor für die CO-Hydrierung

Zum Einsatz kamen mehrere Reaktorkonstruktionen. Zum einen ein dickwandiger Laborreaktor mit großer thermischer Masse aus V2A Vollmaterial mit einer konzentrischen Bohrung von 11 mm, einem Außendurchmesser von 50 mm und einer Länge von 200 mm. In der Reaktorwand befindet sich eine 3 mm Bohrung, die zur Aufnahme des Thermoelements dient, mit welchem die Heizung des Reaktors geregelt wird. Oben und unten ist der Reaktor mit jeweils einem Flansch abgeschlossen, als Dichtung dienen geglähte Kupferlinsen. Durch den oberen Flansch führt ein Thermoelementführungsrohr bis zum Boden des Reaktors, wo es in der Mitte der Bohrung zentriert ist. Das Führungsrohr ermöglicht es, ein Thermoelement genau in der Katalysatorschüttung zu plazieren. Abgedichtet ist das Thermoelementführungsrohr durch eine Teflonpackung. Da bei Synthesebeginn wegen der nun freiwerdenden Reaktionswärme eine Überhitzung der Katalysatorschüttung auftreten kann, sollte die Regelung der Beheizung schnell ansprechen, was jedoch durch die große thermische Masse verhindert wird. Es wurde deshalb ein dünnwandiger Reaktor konstruiert (Bild 3).

Über der Sintermetallplatte, befindet sich eine Stüttschicht (4 ml Quarz, \emptyset 0,25 - 0,4 mm). Daran schließt sich die Katalysatorschicht (3 ml Katalysator, Kornfraktion 0,25 - 0,4 mm) an. Der restliche Reaktor ist mit Quarz (\emptyset 0,25 - 0,4 mm) aufgefüllt. Beim Durchströmen dieser Quarzschicht werden die Reaktanten auf die Reaktionstemperatur erwärmt.

Die Beheizung des Reaktors übernimmt ein Keramikrohr mit Heizwicklung.

Zur Durchführung der Anfangsselektivitätsversuche wurde dieser Reaktor mit sechs zusätzlichen Thermoelementen versehen. Diese

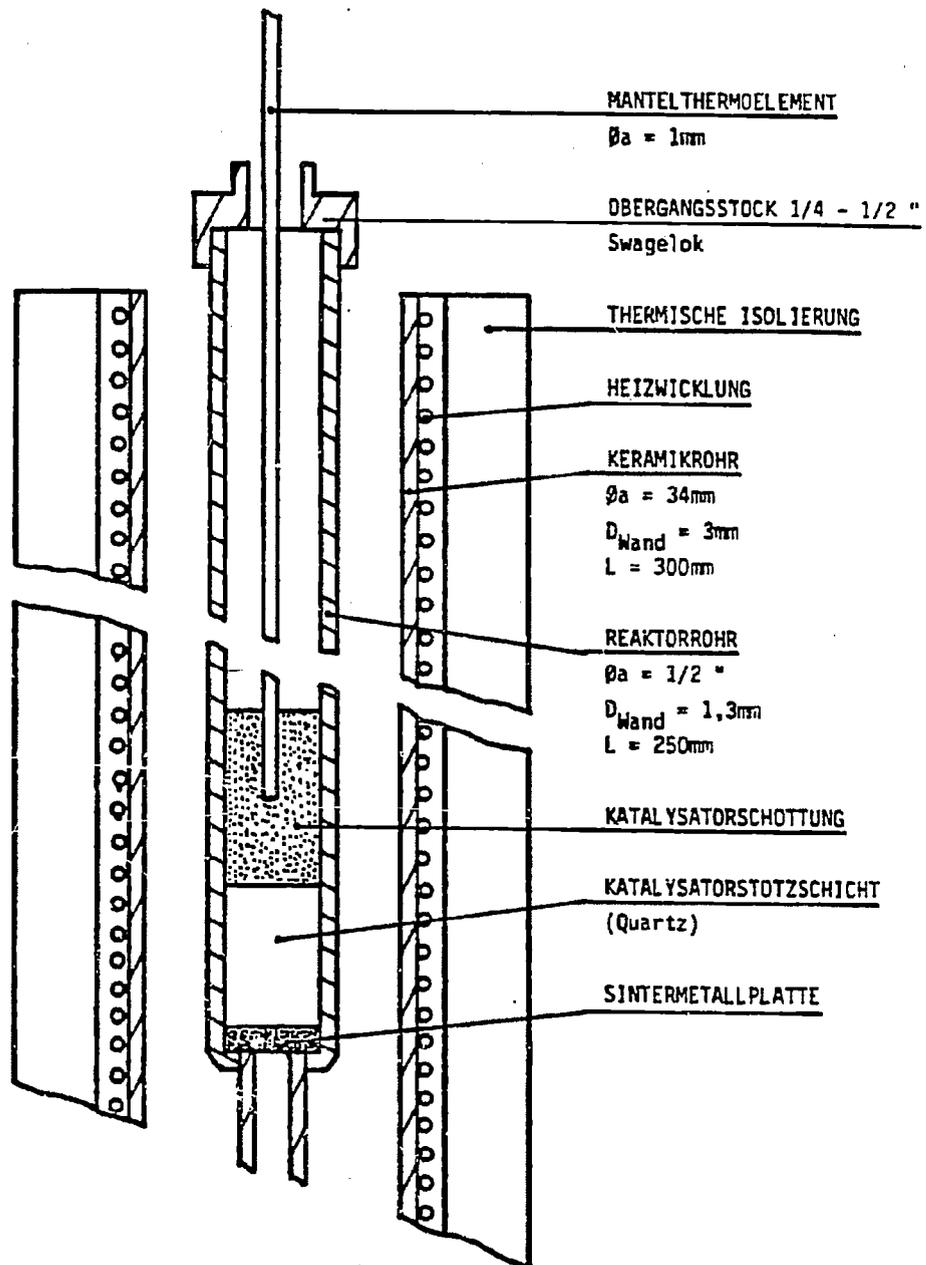


Bild 3: Reaktor

Thermoelemente wurden durch die Reaktorwand in der Katalysatorschicht platziert. Der Katalysator (im Regelfall 3 ml) wurde mit Quarz auf 6 ml verdünnt, um zeitlich und örtlich möglichst isotherm die Reaktion durchführen zu können.

2.4 Probennahme (Gas/Dampf-Ampullentechnik)

Bei der häufig angewandten Methode der "On Line" Gasanalyse durchströmt das Produktgas stetig eine Probenschleife. Durch Schalten der Probenschleife in den Trägergasstrom des Gaschromatographen erfolgt das Einschleusen und die anschließende Analyse. Dadurch kann nur in Mindestzeitintervallen (Dauer einer Analyse) die Produktzusammensetzung bestimmt werden. In der Versuchsanfangsphase sollen jedoch in wesentlich kürzeren Zeitabständen als der Analysendauer (ca. 1 h) Proben genommen werden. Deshalb wurde die nachfolgend beschriebene Ampullenprobennahmetechnik /8, 9/ für die Versuche zur Anfangsselektivität verwendet. Diese Methode ist jedoch auch für Versuche unter stationären Bedingungen von Vorteil.

Bild 4 zeigt schematisch den Vorgang der Probennahme. Die vorevakuierte Glasampulle wird in den durch ein Septum abgedichteten beheizten und Produkt-durchströmten Probennnehmer eingeführt und die Spitze des Kapillarrohres abgebrochen.

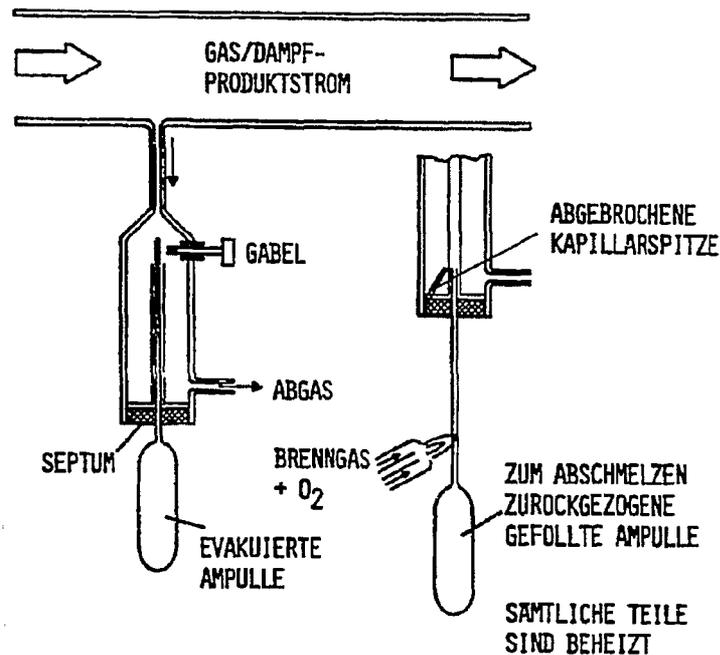
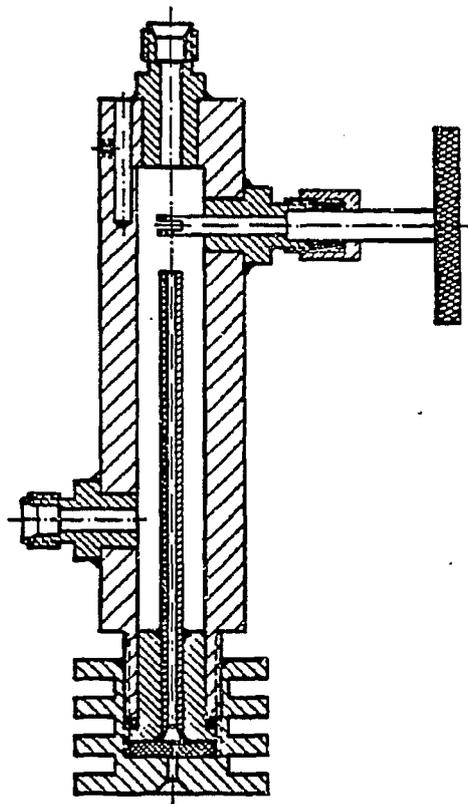


Bild 4: Ampullenprobennahme



0 10 20 30 40mm

Bild 5: Schnittzeichnung des Probennehmers

Nachdem die Kapillarspitze abgebrochen und die Ampulle gefüllt ist, wird sie etwas zurückgezogen und am Kapillaransatz abgeschmolzen. Sie enthält eine repräsentative Produktprobe aus Gasen und Dämpfen. Es können bis zu drei Proben in der Minute abgenommen werden. Die Proben sind lagerfähig und können zu einem späteren Zeitpunkt analysiert werden.

3 ANALYTIK UND VERSUCHSAUSWERTUNG

Grundlage der Katalysatorbewertung durch Syntheseveruche ist die Analyse der Gas/Dampf-Gesamtproben. Dem Synthesegas wird ein Prüfgas als innerer Mengenstandard zugegeben. Das Prüfgas besteht aus 99,5 Vol-% N₂ und 0,5 Vol-% Neopentan. Beide Gaskomponenten werden bei der Synthese weder verbraucht noch gebildet.

Stickstoff wird bei der gaschromatographischen Analyse mit gepackten Säulen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfaßt und dient als Bezugskomponente für die anorganischen Gase. Die organischen Verbindungen werden durch Kapillargaschromatographie und Flammenionisationsdetektor analysiert. Ihre Ausbeute kann direkt durch den Bezug auf Neopentan als Zumischkomponente erhalten werden.

3.1 Gaschromatographische Analyse der anorganischen Gase

Es wurden ein Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard (Typ HP 5880 A) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Bestimmung von H₂, O₂, N₂, CH₄, CO und CO₂ verwendet. Hierzu ist eine Methode mit einer 4-Säulenschaltung ausgearbeitet worden. Tabelle 2 zeigt die Chromatographiebedingungen.

Tabelle 2: Bedingungen für die Analyse der anorganischen Gase

	Säulenmaterial	Länge	Ø innen	stat. Phase
Säule 1	Edelstahl	2 m	2 mm	Porapak S
Säule 2	Edelstahl	5 m	2 mm	Porapak S
Säule 3	Glas	2 m	2 mm	Molsieb 5A
Säule 4	Glas	2 m	2 mm	Porapak S

Trägergas : Argon; 15 ml/min

Temperatur : 60 °C

Analysendauer: 22 min

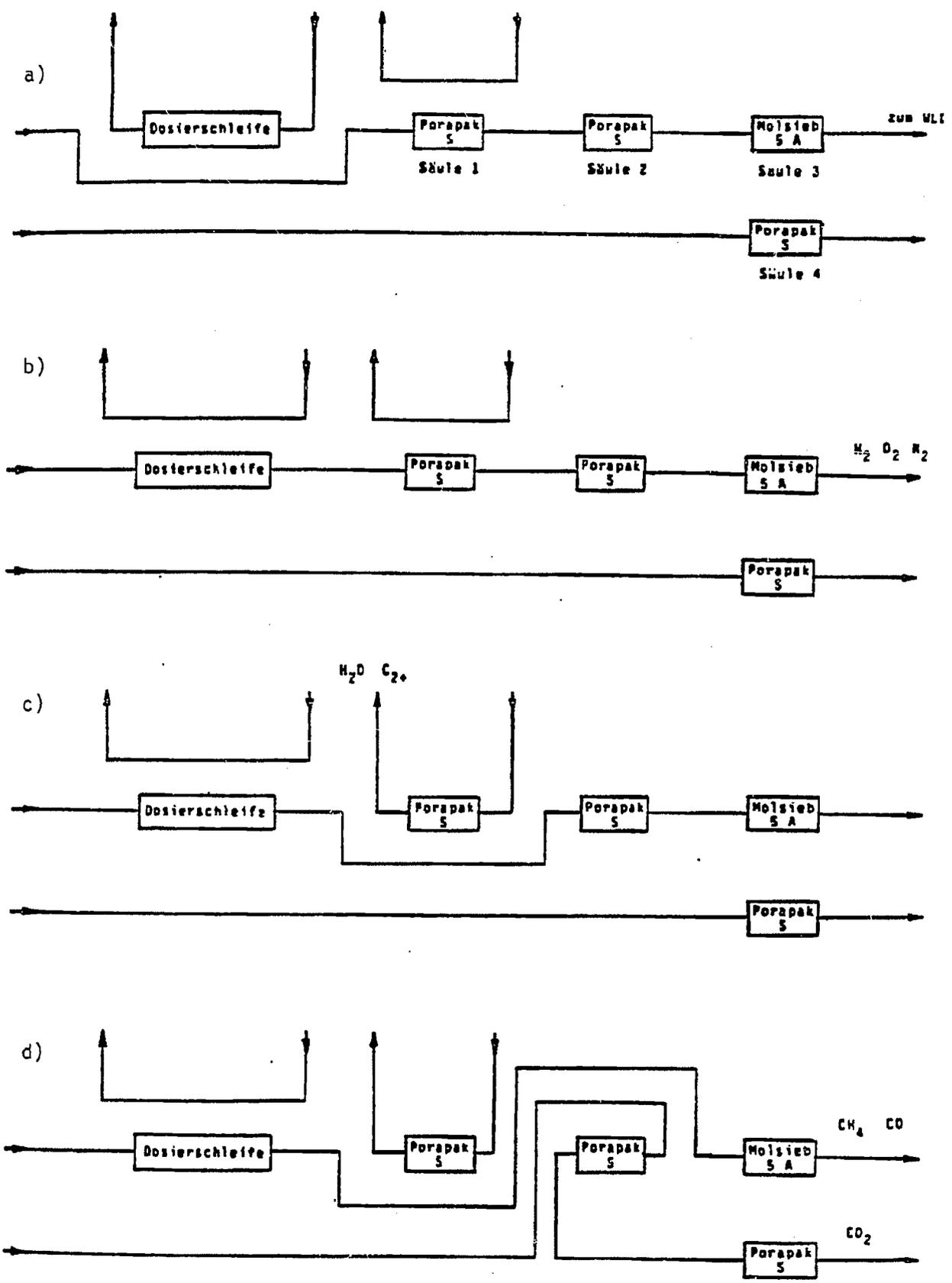


Bild 6: Säulenschaltung zur Bestimmung der anorganischen Gase

Die Ampulle wird in evakuiertem System zerbrochen und die Probe befüllt die Probenschleife, die nun in den ersten Trägergasstrom geschaltet wird (Bild 6 a).

H₂, O₂ und N₂ durchlaufen die ersten beiden Säulen schnell. Sie werden in Säule 3 getrennt und ihre Peaks registriert (Bild 6 b).

In Säule 1 werden H₂O und alle organischen Verbindungen außer CH₄ zurückgehalten. Nachdem die übrigen Gase diese Säule durchströmt haben wird sie aus dem Trägergasstrom geschaltet und rückgespült (Bild 6 c).

CH₄ und CO verlassen aufgetrennt die Säule 3. Das in Säule 2 zurückgehaltene CO₂ wird mit dem 2. Trägergasstrom rückgespült, es durchläuft Säule 4 und wird schließlich detektiert (Bild 6 d).

Es wurden folgende Korrekturfaktoren für die quantitative Analyse (in Volumenteilen) mit Hilfe von Eichmischungen ermittelt und zur Bestimmung der Zusammensetzung von Synthesegas und Produktstrom benutzt.

H₂ : 0,1047
N₂ : 1,0000
CO : 1,039
CO₂ : 0,524
CH₄ : 0,281

Kleine Sauerstoffpeaks, die manchmal auftreten, zeigen eine unvollständige Evakuierung der Ampullen oder des Probeneinschleusesystems an. Die N₂-Peakfläche wird in solchen Fällen um den Luftstickstoffanteil korrigiert.

$AN_{2,korr.} = AN_2 - 2.8 \cdot AO_2$
 $AN_{2,korr.}$ = korrigierte N_2 -Peakfläche
 AN_2 = N_2 -Peakfläche aus dem WLD-Chromatogramm
 AO_2 = O_2 -Peakfläche aus dem WLD-Chromatogramm

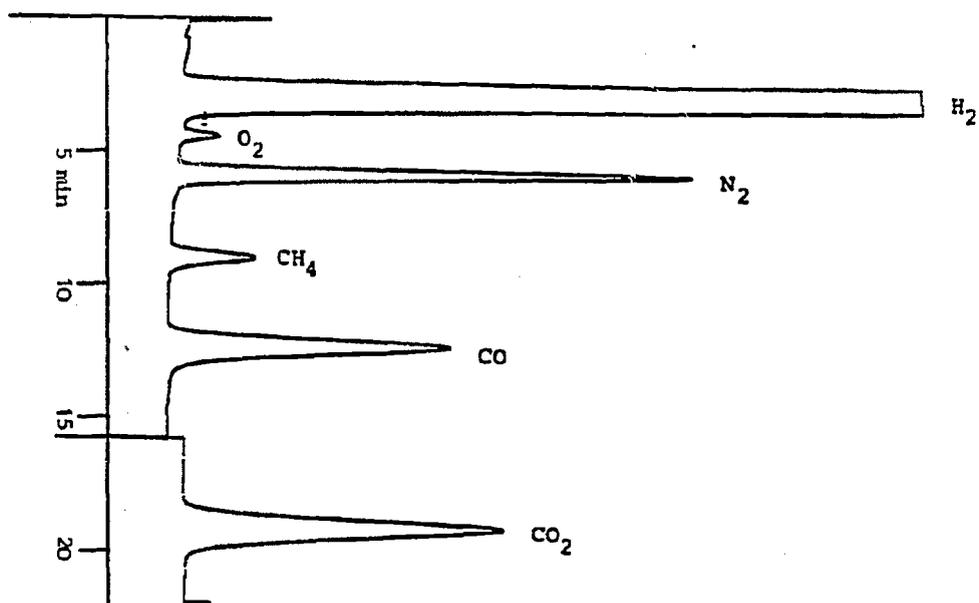


Bild 7: Chromatogramm der anorganischen Gase und Methan

3.2 Gaschromatographische Analyse der organischen Verbindungen in der Gas/Dampfprobe

Die Analyse der organischen Bestandteile des Reaktionsproduktes in einer Gas/Dampf-Probe wurde kapillargaschromatographisch durchgeführt (Gaschromatograph HP 5880 A mit FID). Die Ampulle wird im Stickstoffstrom zerbrochen und die Probe in die Kapillarsäule gespült. Anschließend wird auf Wasserstoff als Trägergas umgeschaltet.

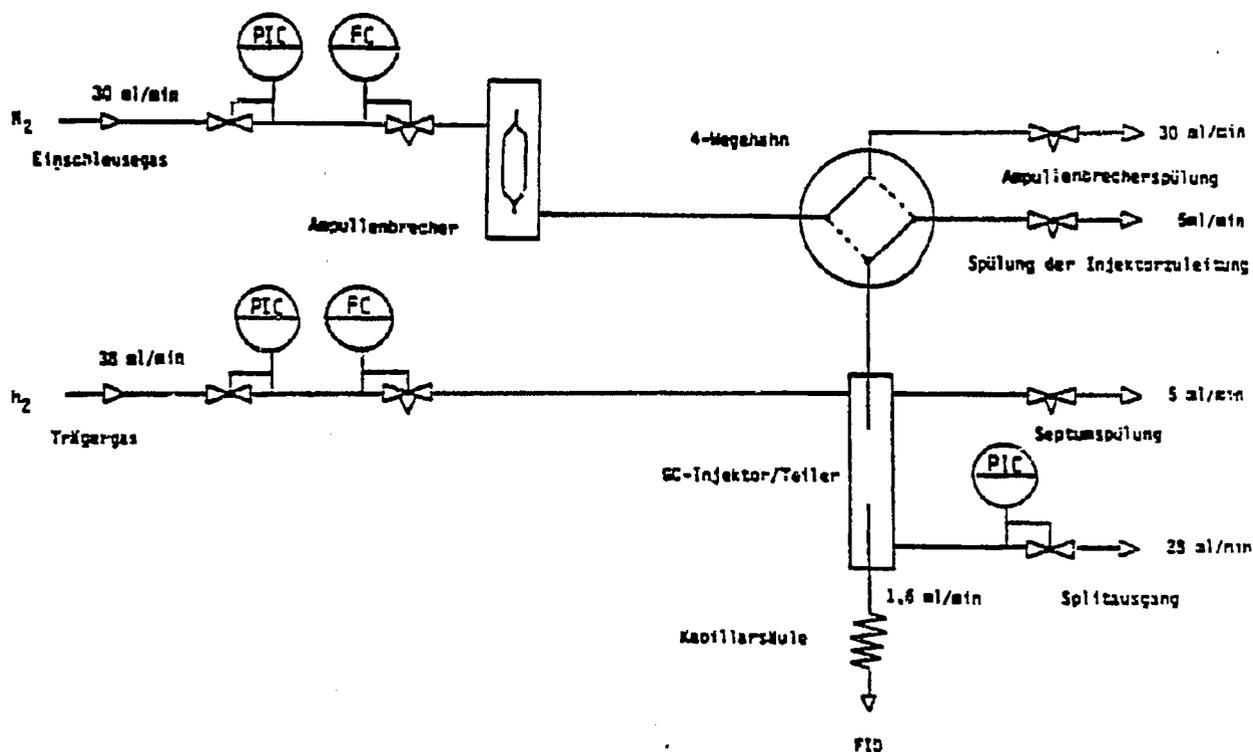
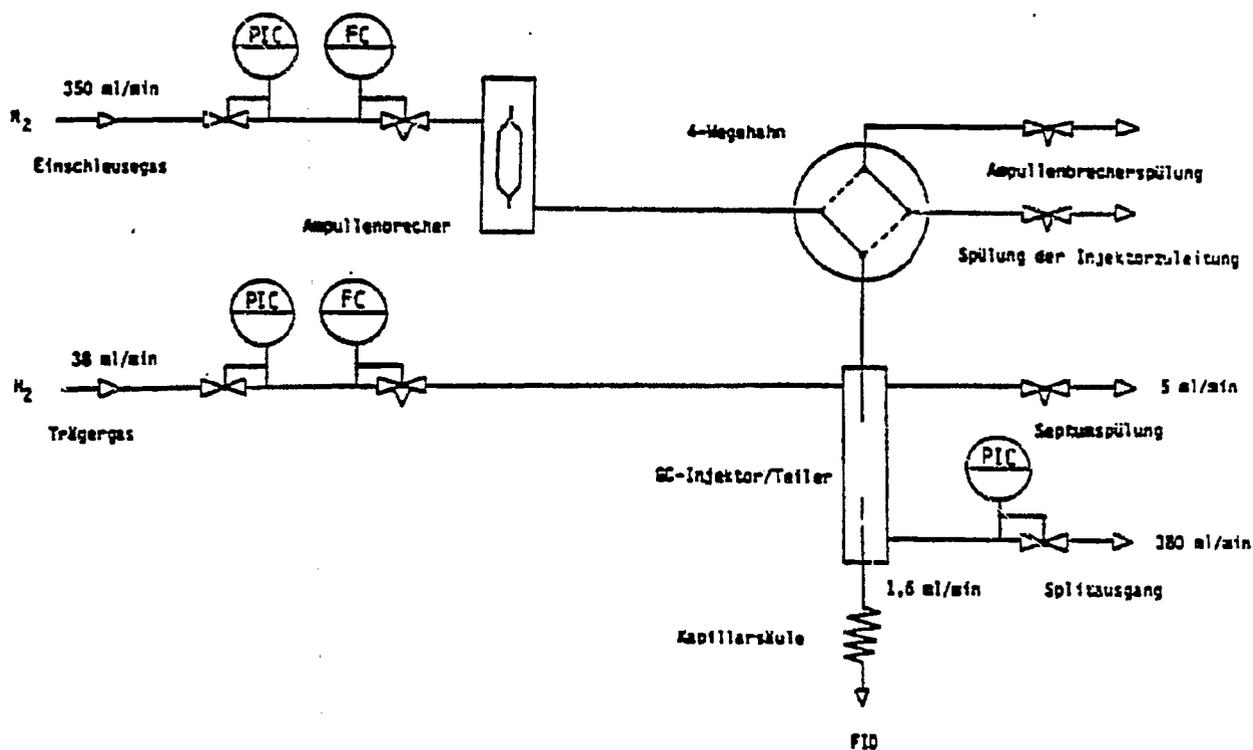


Bild 8: Chromatographieanordnung bei der Analyse der organischen Verbindungen in der Gas/Dampfprobe mit Angabe der Gasströmungen

Teil a (oben): Einschleusestellung

Analysenbedingungen (FID)

Säule : Filmkapillare mit Methyl-Silicon als stationäre Phase;
Länge = 50 m; \emptyset innen = 0,2 mm

Trägergas : H₂; 1,75 ml/min

Vordruck : 1,76 bar

Split : 140

Temperaturprogramm: -80 °C isotherm 1,9 min (Einschleusezeit)
-80 °C bis -5 °C Aufheizrate 30 °C/min
- 5 °C isotherm 2 min
- 5 °C bis 40 °C Aufheizrate 5 °C/min
40 °C isotherm 4 min
40 °C bis 150 °C Aufheizrate 10 °C/min
150 °C bis 220 °C Aufheizrate 5 °C/min
220 °C isotherm 30 min

Detektortemperatur: 300 °C

Injektortemperatur: 200 °C

Abschwächung : 1 : 4

Im Heißabscheider gegebenenfalls anfallende Produktanteile werden in Toluol oder Decalin gelöst und chromatographisch analysiert (Siemens L 350).

Chromatographiebedingungen für die im HeiBabscheider enthaltenen Produktfraktionen

Säule	: Quarzkapillare mit Silicon SE - 54 Länge = 50 m $\varnothing_{\text{innen}} = 0,2$ mm
Detektor	: FID
Trägergas	: H ₂ , 5 ml/min
Vordruck	: 2 bar
Teilungsverhältnis	: 1 : 100
Temperaturprogramm	: 2 min isotherm bei 77 °C 5 °C/min bis 317 °C 100 min isotherm bei 317 °C
Abkühlrate	: 30 °C/min
Temperatur des Detektors:	317 °C
Temperatur des Injektors:	317 °C
Abschwächung	: 1/4
Papiergeschwindigkeit	: 0 - 60 min: 2 cm/min 60 - 146 min: 1 cm/min
Lösungsmittel	: Toluol

Ein Chromatogramm des HeiBkondensats zeigt Bild 10. Die Zuordnung nach C-Zahl erfolgte mit Hilfe eines Gemisches der n-Paraffine C₅ bis C₁₉. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Bezug auf eine dem Lösungsmittel zugesetzte Komponente.

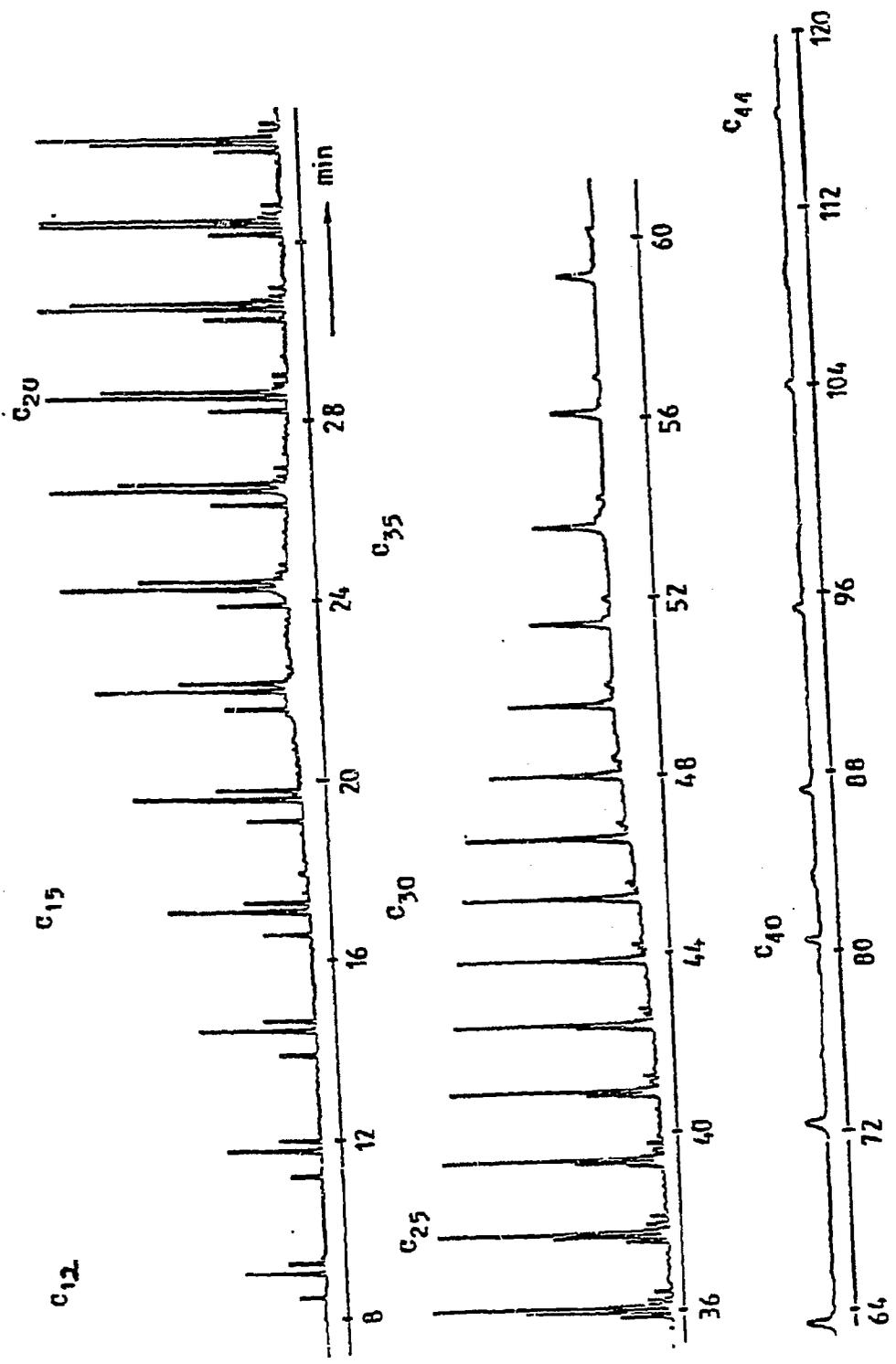


Bild 10: Kapillar-Chromatogramm des gelösten Heißkondensats

3.3 Auswertung der Syntheseveruche

Die rechnergestützte Auswertung der Syntheseveruche beruht auf folgenden Ansätzen.

Bezug auf die dem Synthesegas zugesetzten Eichverbindungen:

$(\dot{n}_{NP})_{\text{ein}} = (\dot{n}_{NP})_{\text{aus}}$ und $(\dot{n}_{N_2})_{\text{ein}} = (\dot{n}_{N_2})_{\text{aus}}$
mit $(\dot{n}_{NP})_{\text{ein}}$ = Eingangsmolenstrom an Neopentan

$$\text{und } \left(\frac{\dot{n}_{NP}}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{ein}} = \left(\frac{\dot{n}_{NP}}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{aus}} = \left(\frac{x_{NP}}{1-x_{NP}} \right)_{\text{ein}}$$

mit $x_{NP} + x_{N_2} = 1$

Diese Beziehungen gelten zahlenmäßig jeweils für alle Produkte, die aus derselben Synthesegasmischung erzeugt wurden. Das FID-Kapillarchromatogramm der Ampullengesamtprobe wird direkt über Stickstoff auf den Eingangssynthesegasstrom bezogen.

Es gilt:

$$\left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{ein}} = \text{konstant, mit } i = H_2, CO$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{NP}} \right)_{\text{ein}} = \text{konstant}$$

Berechnung des Umsatzgrades und der CO₂-Ausbeute

Den Umsatz U_i ($i = H_2, CO$) und die CO₂-Ausbeute (A_{CO_2}) erhält man aus den Analysen des Synthesegases und des Restgases.

Für den Umsatz U_i gilt:

$$U_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot 100, \text{ in } \%$$

Durch Erweiterung mit \dot{n}_{N_2} ist

$$U_i = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{N_2}}\right) - \left(\frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{N_2}}\right)}{\left(\frac{\dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{N_2}}\right)} \cdot 100, \text{ in } \%$$

daraus

$$U_i = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{ein}}} \cdot 100, \quad \text{in } \%$$

Die Werte für:

$\left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{ein}}$ ergeben sich aus der Synthesegasanalyse und für

$\left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}}$ aus der Restgasanalyse

Dabei gilt:

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}} = \frac{f_i \cdot F_i}{f_{N_2} \cdot F_{N_2}} = \frac{f_i \cdot F_i}{F_{N_2}} \quad (f_{N_2} = 1,00)$$

F_i : Peakfläche ($i = \text{H}_2, \text{CO}$)

f_i : molarer WLD-Faktor

Für die Ausbeute an CO_2 gilt:

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}}} \right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}}} \right)_{\text{ein}}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

Durch den Bezug auf Stickstoff erhält man:

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{N}_2}} \right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{N}_2}} \right)_{\text{ein}}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

Ausbeute- und Selektivitätswerte für die organischen Produkte der Ampullengesamtprobe

Die Produktausbeute (ohne Heißkondensat) (A_{AP}) errechnet sich aus der Analyse der Ampullenprobe. Der Standard für die Berechnung ist Neopentan. Die Produktausbeute wird auf der Basis der Kohlenstoffmenge in den einzelnen Verbindungen berechnet.

$$A_{\text{AP}} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{\text{C}_{\text{OC}}}}{\dot{n}_{\text{C}_{\text{CO}}}} \right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_{\text{C}_{\text{OC}}}}{\dot{n}_{\text{C}_{\text{CO}}}} \right)_{\text{ein}}} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{\text{C}_{\text{OC}}}}{\dot{n}_{\text{C}_{\text{NP}}}} \right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_{\text{C}_{\text{CO}}}}{\dot{n}_{\text{C}_{\text{NP}}}} \right)_{\text{ein}}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

$$\left(\frac{\dot{n}_{\text{C}_{\text{OC}}}}{\dot{n}_{\text{C}_{\text{NP}}}} \right)_{\text{aus}} \quad \text{aus dem Kapillarchromatogramm}$$

$$\left(\frac{\dot{n}_{C_{OC}}}{\dot{n}_{C_{NP}}} \right)_{\text{aus}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{F_i \cdot f_i \cdot \text{C-Zahl}_i}{M_i}}{\frac{F_{NP} \cdot f_{NP} \cdot \text{C-Zahl}_{NP}}{M_{NP}}}$$

F_i : Peakfläche der Verbindung i

f_i : Massenspezifischer Korrekturfaktor der Verbindung i

M_i : Molekulargewicht der Komponente i , in g/mol

F_{NP} : Peakfläche des Neopentans

f_{NP} : Massenspezifischer Korrekturfaktor des Neopentans

M_{NP} : Molekulargewicht des Neopentans, in g/mol

Aus der Synthesegaszusammensetzung erhält man:

$$\left(\frac{\dot{n}_{C_{NP}}}{\dot{n}_{C_{CO}}} \right)_{\text{ein}} = \frac{5 \cdot \left(\frac{\dot{n}_{NP}}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{ein}}}{\left(\frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{ein}}}$$

Die Selektivität ist der Anteil des umgesetzten Kohlenoxids, der in einzelnen organischen Produktverbindungen enthalten ist. Grundlage der Berechnung ist das Kapillarchromatogramm der Ampullengesamtprobe.

$$S_{C_i, AP} = \frac{\frac{f_i \cdot F_i \cdot \text{C-Zahl}_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{f_i \cdot F_i \cdot \text{C-Zahl}_i}{M_i}} \cdot 100, \quad \text{in C-\%}$$

- $S_{C_i, AP}$: Selektivität der Bildung von Komponente i in C-%
 F_i : Peakfläche der Komponente i
 f_i : Massenspezifischer Korrekturfaktor der Komponente i
 M_i : Molekulargewicht der Komponente i , in g/mol
 n : Anzahl aller erfaßten Komponenten im Chromatogramm

Berechnung der Ausbeute- und Selektivitätswerte der Verbindungen im Heißkondensat

Zur Berechnung der Ausbeute an Heißkondensat ("Wachs"), das im Heißabscheider anfällt, wird ein konstanter und genau bekannter Synthesegaseingangsstrom vorausgesetzt.

Unter der Annahme, daß der Kohlenstoff des Heißkondensates in Form von CH_2 -Gruppen organischer Verbindungen vorliegt, werden Ausbeute und Selektivität in C-% berechnet:

$$A_w = \frac{\dot{n}_{C_w}}{\left(\dot{n}_{C_{CO}}\right)_{\text{ein}}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

A_w = Ausbeute an Heißkondensat

$$\text{mit: } \left(\dot{n}_{C_{CO}}\right)_{\text{ein}} = \frac{x_{CO, \text{ein}} \cdot \dot{V}_{SG}}{V_M}, \quad \text{in mol/min}$$

$$V_M = 22,419 \text{ l/mol}$$

$$\dot{n}_{C_w} = \frac{n_{C_w}}{t_w} = \frac{m_w}{M_{CH_2} \cdot t_w}, \quad \text{in mol/min}$$

- m_w : Masse des gewogenen Heißkondensats, in g
 M_{CH_2} : Molekulargewicht einer CH_2 -Gruppe, in g/mol
 t_w : Dauer der Heißkondensatgewinnung, in min

Die Selektivitätswerte der Verbindungen in der Wachsfraktion, bezogen auf die Wachsfraktion, errechnen sich zu:

$$S_{C_{i,w}} = \frac{f_i \cdot F_i \cdot C\text{-Zahl}_i}{M_i} \cdot 100, \quad \text{in C-\%}$$

$$= \frac{\sum_{i=k}^{i=m} f_i \cdot F_i \cdot C\text{-Zahl}_i}{\sum_{i=k}^{i=m} M_i} \cdot 100, \quad \text{in C-\%}$$

$S_{C_{i,w}}$: Selektivitätswerte der C-Zahl-Fraktion i

F_i : Peakfläche der "Verbindung" im Chromatogramm (alle Peaks einer C-Zahl werden aufsummiert)

f_i : Massenspezifischer Korrekturfaktor (er wird als konstant angenommen, $f_i = 1,000$)

M_i : Molekulargewicht der Produktkomponente

k : Kleinste C-Zahl, die im Heißkondensat vorkommt

m : höchste erfaßte C-Zahl im Chromatogramm

Um die Selektivitätswerte der Verbindungen im Chromatogramm der Ampullengesamtprobe und im Chromatogramm des Heißkondensats aufeinander zu beziehen, werden Gewichtungsfaktoren gebildet.

Es gilt:

$$S_{C_{i,oC}} = f_{AP} \cdot S_{C_{i,AP}} + f_w \cdot S_{C_{i,w}}, \quad \text{in C-\%}$$

$S_{C_{i,oC}}$: Selektivität einer Verbindung i, bezogen auf organisches Gesamtprodukt (Ampullenprobe plus Heißkondensat).

$$\text{mit } f_{AP} = \frac{A_{AP}}{A_{AP} + A_w}$$

$$f_w = \frac{A_w}{A_{AP} + A_w}$$

3.4 Hydrierung der Olefine in der Gas/Dampf-Probe

Zur Bestimmung des Grades der Kettenverzweigung bei der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung ist es notwendig, den Anteil der verzweigten Verbindungen im Produkt quantitativ zu bestimmen. Dazu wurde eine Anordnung aufgebaut, die es erlaubt, ausgehend von Ampullengesamtproben die Olefinhydrierung in einem Pulsreaktor, der der GC-Analyse vorgeschaltet ist, durchzuführen um Chromatogramme mit ausschließlich Peaks gesättigter Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

3.4.1 Apparatur zur Vorsäulenhydrierung

Die Probe wird mit Wasserstoff eingeschleust. Über eine zweite Leitung wird vor dem Hydrierreaktor zusätzlich Wasserstoff zugeführt, um den Stoffpuls zu verdünnen. Die Hydrierung erfolgt beim Vordruck der GC-Säule (2,5 bis 3 bar). Das Fließbild der Apparatur zeigt Bild 11. Die Vorsäule und der Gaschromatograph sind in bezug auf die Gasversorgung getrennte Einheiten.

Der Hydrierreaktor hat ein Volumen von 20 cm³. Er besteht aus einem 1/2 " Edelstahlrohr. Die Katalysatorschüttung ruht auf einer Sintermetallplatte und wird oben mit einer Schicht Glaswatte abgedeckt. An den Reaktor schließt sich ein 4-Wege-Ventil an, das entweder zur Hydrierung einer aufgegebenen Probe mit nachfolgender Analyse im angeschlossenen Chromatographen geschaltet ist (Durchgang zum Injektor des Chromatographen) oder aber nach erfolgter Hydrierung zur Spülung der Leitungen und des Reaktors selbst dient. Die Anlagenteile sind beheizt.

Die Leistungsfähigkeit der Vorsäulenhydrierung läßt sich anschaulich anhand eines Chromatogrammvergleichs erkennen (Bild 12). Die Bedingungen der Hydrierung hierzu waren:

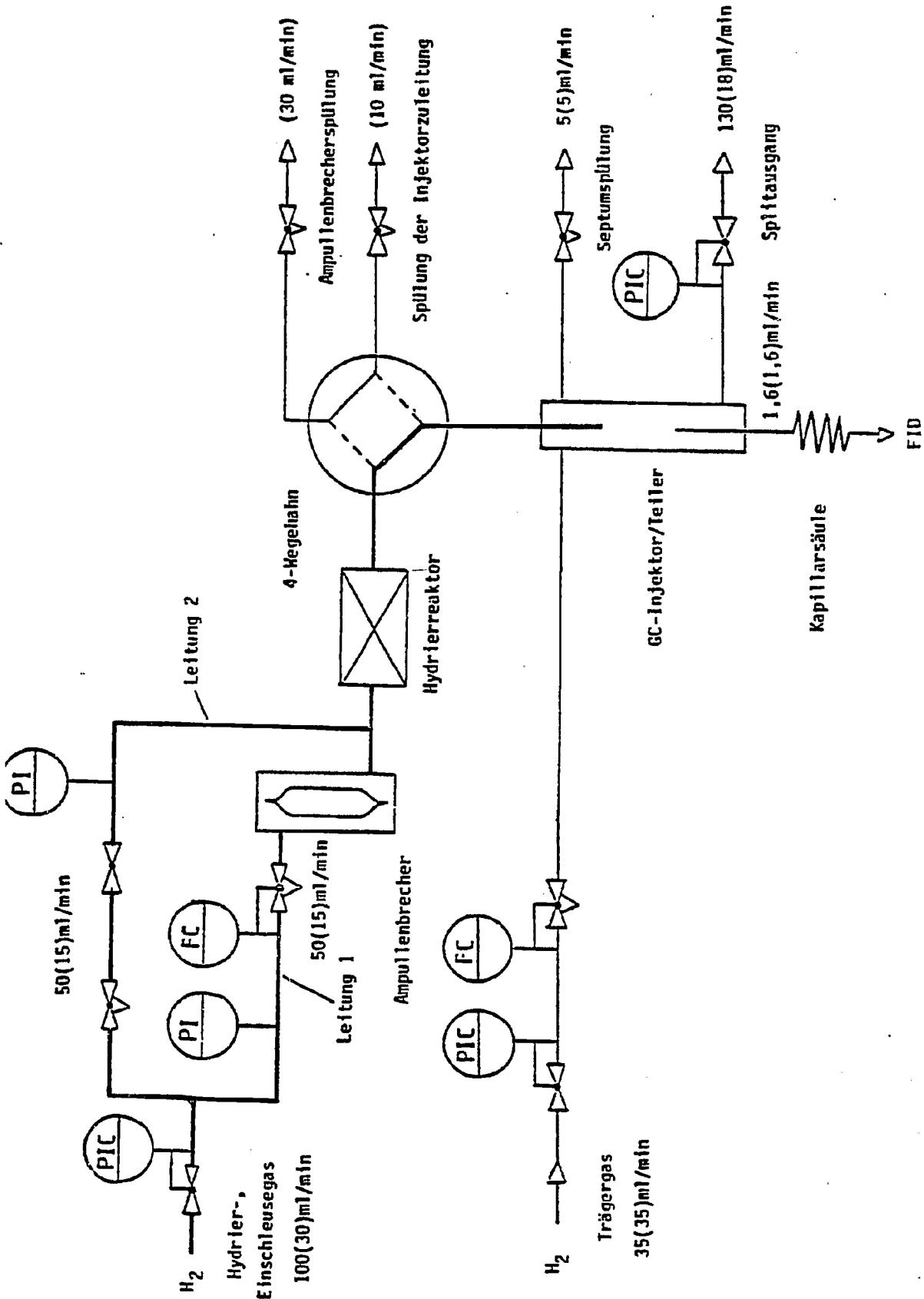
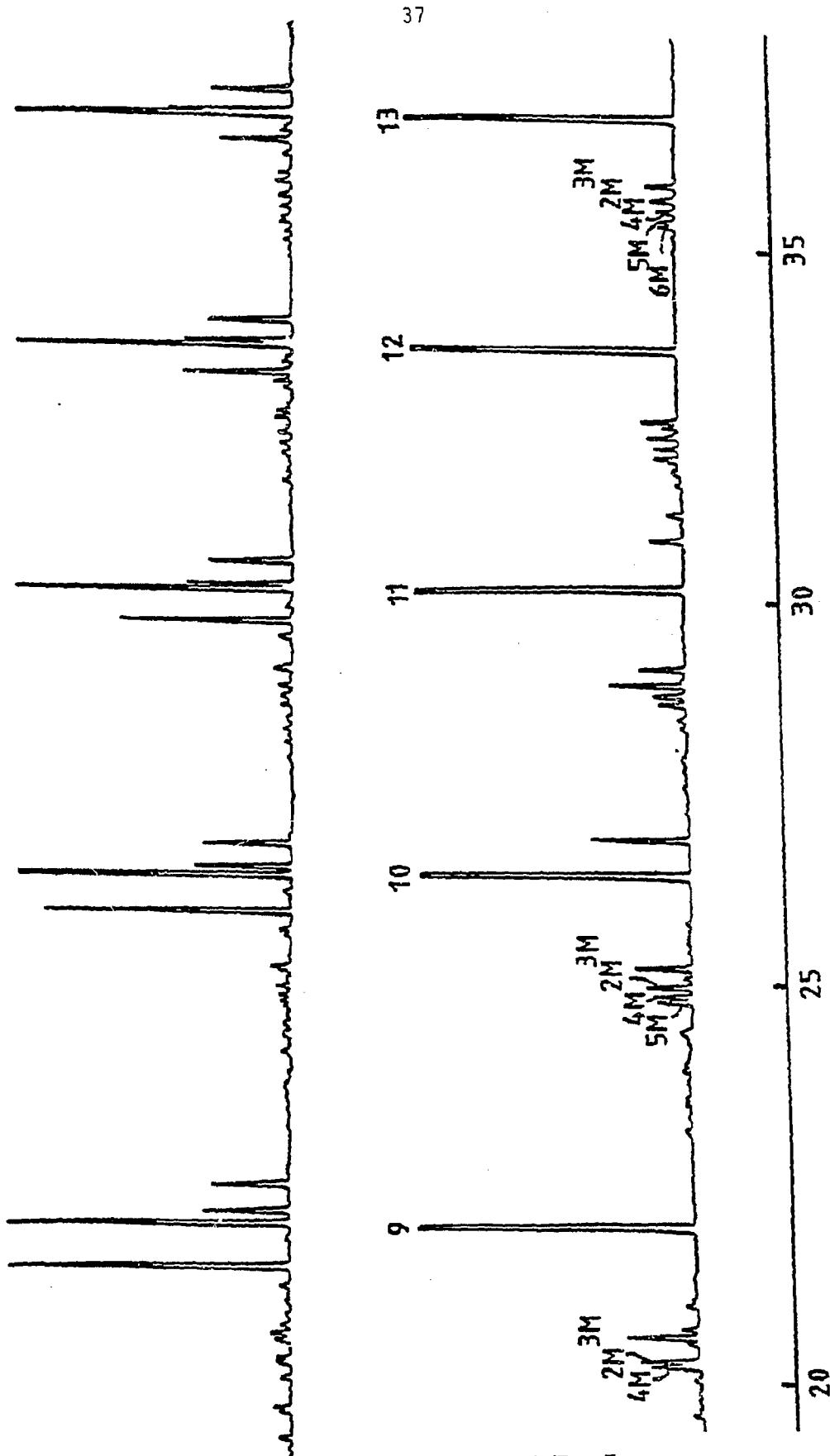
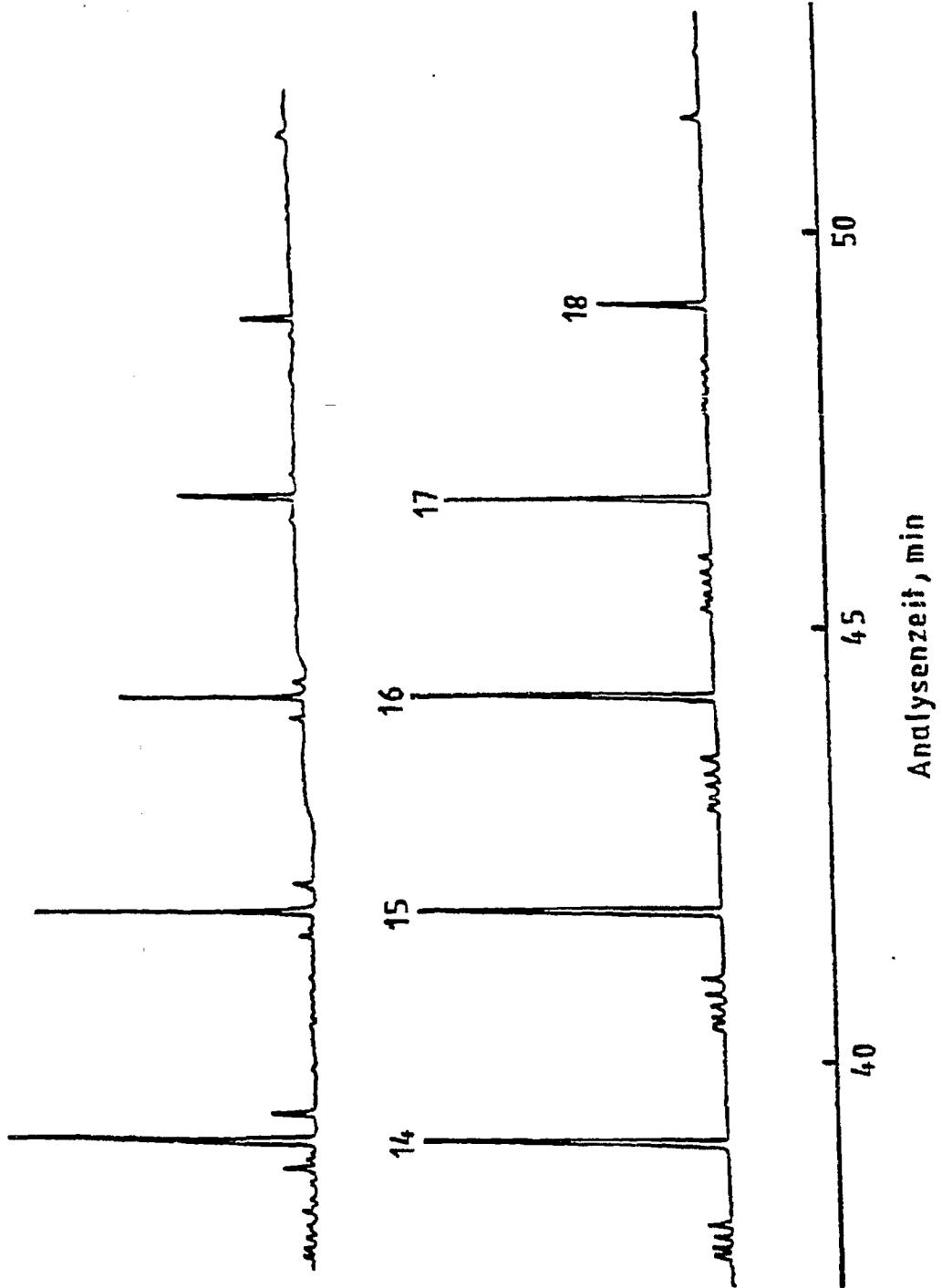


Bild 11: Apparatur zur Olefinhydrierung in einer GC-Vorsäule für Gas/Dampf-Proben



Analysezeit, min

..... 0.114 12



Hydriertemperatur	280	°C
Druck	2,5	bar
Raumgeschwindigkeit	300	l/h
$V^1_{H_2}/V^2_{H_2}$	1	
Katalysator	1	% Pt auf Chromosorb Schüttvolumen 20 ml

Die Chromatographiebedingungen stimmen für beide Chromatogramme im wesentlichen überein, so daß die Retentionszeiten gleicher Verbindungen nur wenig differieren. Bei der Analyse der hydrierten Probe wurde die Anfangszeit, während der die GC-Säule auf der Starttemperatur von -80 °C gehalten wird von 1,9 min auf 3,9 min erhöht, um den beim Durchströmen der Leitungen und des Reaktors auseinandergezogenen Stoffimpuls wieder "aufzukonzentrieren". Die C_1 -, C_2 - und C_3 -Komponenten werden selbst bei dieser Temperatur nicht ausreichend zurückgehalten, weshalb ihre Banden stark verbreitert sind (Weitere Chromatographiebedingungen siehe Kap. 3.2).

Die Unterschiede zwischen den abgebildeten Chromatogrammen sind:

- a) Peaks unverzweigter Olefine treten bei der hydrierten Probe bis auf wenige Ausnahmen unvollständiger Hydrierung nicht auf. Entsprechend vergrößert sind die Banden der n -Paraffine.
- b) Die verzweigten Olefine werden im wesentlichen vollständig hydriert, dadurch sinkt die Peakanzahl erheblich. Es entfallen die Überlappungen gesättigter und ungesättigter Verbindungen.
- c) Nach dem stoffspezifischen Gang der Retentionsindices isomerer Paraffine erscheinen die Dimethylisomeren vor den monomethylverzweigten gleicher C-Zahl im Chromatogramm.

3.4.2 Zusammenfassung der Hydrierversuche

Bei den Versuchen erwies sich eine Reaktionstemperatur von 250 °C als am besten geeignet. Die Olefinhydrierung war ausreichend vollständig und die Wiederholbarkeit zufriedenstellend, die relative Standardabweichung war nur wenig schlechter als die mit Chromatogrammen unhydrierter Proben erhaltene. Bei hoher C-Zahl (> C₁₅) traten mit der C-Zahl stark anwachsende Abweichungen (Verluste) auf.

Eine teils beobachtete Zunahme der relativen Flächenanteile der C₇-, C₈- und C₁₁-Fraktionen spricht für eine Zusammenlagerung von C₃- und C₄-Olefinen während der Hydrierung, zumal an der C₄-Fraktion Verluste auftreten.

In den Chromatogrammen der hydrierten Proben traten einige unerwartete Peaks auf, hauptsächlich cyclischen Verbindungen, die offenbar bei der Hydrierung der Olefine in Gegenwart von CO gebildet werden. Diese Peaks fallen mengenmäßig nicht sehr ins Gewicht und beeinträchtigen die quantitative Auswertung nicht wesentlich.

4 KATALYSATOREN: ÜBERBLICK, HERSTELLUNG, VORBEHANDLUNG

4.1 Überblick

Es wurden die in Tabelle A1 (siehe Anhang) aufgeführten Katalysatoren hergestellt. Ihre Zusammensetzung ist in Massenteilen und Atomverhältnissen, bezogen auf Eisen, angegeben. Weiterhin sind die Art der Herstellung und das Testprogramm genannt. Zum Einsatz kamen Eisen-Mangan- und Eisen-Titanoxid-Katalysatoren. Des weiteren Eisenkontakte mit verschiedenen Beimengungen an Kalium und Aluminiumoxid. Manganoxid und Eisenoxid wurden für BET- und Chemisorptionsuntersuchungen hergestellt.

4.2 Herstellung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden durch gemeinsame Fällung der Komponenten aus ihren Metallsalzlösungen erhalten. Die Metallkomponenten, die in Form ihrer Nitrate vorlagen, wurden aus gemeinsamer Lösung mit 0,94 molarer Kaliumcarbonatlösung, oder 10 %iger Ammoniaklösung gefällt. Eine Ausnahme bilden die Eisen-Titanoxid-Katalysatoren, die aus einer schwach salpetersauren Titanylacetylacetonat und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung erhalten wurden.

Die Fällung wurde kontinuierlich in einer auf 95 °C thermostatisierten Glasapparatur durchgeführt /10/. Die vorgeheizten Lösungen wurden tangential in den Reaktionsraum eingeführt. Zur Durchmischung des Reaktorinhaltes diente ein Rührer, der über eine Magnetkupplung mit einem Elektromotor angetrieben wurde. Um die Intensität der Mischung zu erhöhen war der Reaktionsraum mit Einbauten versehen, quadratischen Blechen, die jeweils zwischen den Rührerblättchen der Tangentialströmung im Reaktor im Wege standen. Das Fließbild der gesamten Anordnung zeigt Bild 13.

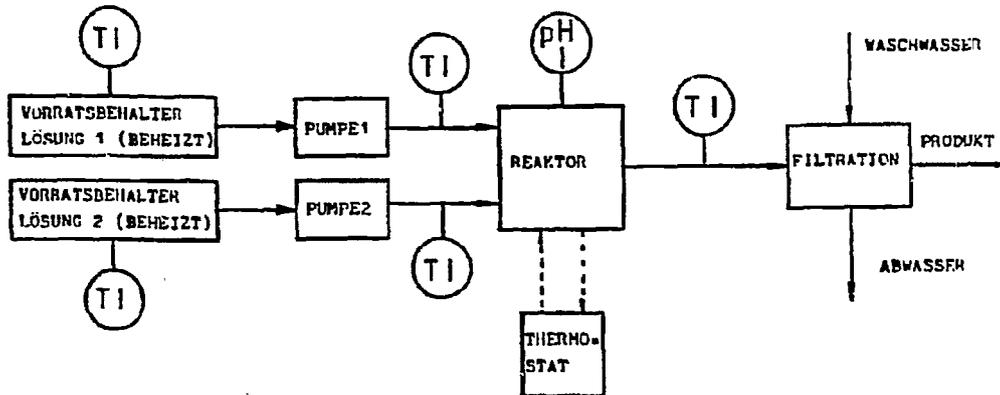


Bild 13: Fließschema der Katalysator-Fällungs-Apparatur

Die Metallsalz-Lösung wird in einem der beiden Vorratsbehälter (Dreihalskolben), versehen mit Rückflußkühler, Thermometer und Saugrohr für die Schlauchpumpe, auf ca. 90 °C erwärmt. Das Fällungsmittel befindet sich im zweiten Dreihalskolben.

Über zwei Schlauchpumpen werden Fällungsmittel und Salzlösung in den Reaktor gepumpt, an dessen unterem Ende die beiden Lösungen tangential aufeinander treffen und die Fällung eintritt.

Am Ausgang des Reaktors werden der pH-Wert, der durch Änderung der Förderleistung der beiden Schlauchpumpen eingestellt wird, und die Temperatur des Niederschlags gemessen. Der pH-Wert wird mit einer Elektrode gemessen, digital angezeigt und der Verlauf über der Zeit mit einem Schreiber aufgezeichnet. Nach Verlassen des Reaktors wird der Niederschlag abgenutscht, mit heißem Wasser nitratfrei gewaschen (Nitratringprobe) und im Ofen bei 120 °C bzw. 160 °C getrocknet.

Nach Literaturangaben /11/ sollen besonders aktive Fischer-Tropsch-Eisenkatalysatoren bei einem Fällungs-pH von 7 entstehen. Es zeigte sich jedoch, daß bei pH = 7 die Mangananteile in der Fällung nicht reproduzierbar einzustellen waren, weshalb dann bei pH = 9 gefällt wurde.

Die Katalysatoren 1 bis 10 (Tabelle A 1, Anhang) wurden durch Fällung mit Kaliumcarbonatlösung erhalten, wobei der pH-Wert von 5 bis 9 variiert wurde. Bei dieser Arbeitsweise kann der K_2O -Gehalt des fertigen Katalysators nicht ohne weiteres genau eingestellt werden, da Kalium teilweise am Niederschlag gebunden wird.

Die nachfolgenden Katalysatoren wurden durch Fällung mit Ammoniaklösung erhalten und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Kaliumcarbonatlösung versetzt.

4.3 Katalysatorvorbehandlung

4.3.1 Trocknung

Die gefällten Katalysatorniederschläge werden zur Trocknung auf Lochbleche gestrichen und bei 120 bzw. 160 °C 12 h getrocknet (Trockenschrank). Die genaue Katalysatorzusammensetzung wird nachchemisch mit Titriplex bestimmt (Fe, Mn, Ti, Cu).

Die mit Ammoniaklösung hergestellten Katalysatoren wurden dann mit Kalium dotiert (K_2CO_3 -Lösung) eingedampft und abermals getrocknet. Die Kaliumbestimmung wurde auf photometrischem Weg ausgeführt.

Vor der Reduktion wurden die Katalysatoren im Synthesereaktor unter geringem Stickstoffstrom nochmals getrocknet. Eingewogen wurden 3 ml Katalysator der Kornfraktion 0,25 - 0,4 mm, die in die temperaturkonstante Zone des Reaktors gebracht wurden. Die Trocknungstemperatur wurde je nach Aufgabenstellung von 250 bis 400 °C variiert (Tabelle A 2).

Das Ende der Trocknung wurde mit Hilfe eines an den Ausgang der Versuchsanordnung angebrachten Trockenrohres mit Blaugel festgestellt. Es zeigte sich, daß bei 350 °C die Trocknung in allen Fällen nach 25 Stunden abgeschlossen war, das heißt keine Gewichtszunahme mehr im Trockenröhrchen festgestellt

wurde. Eine Ausnahme bildet der Versuch 19, der in einem "Bürettenreaktor" mit großer Katalysatormenge durchgeführt wurde (siehe Kapitel 7.6). In Tabelle A 2 im Anhang sind die Trocknungsbedingungen, (Dauer, Temperatur und Druck) zusammen mit den Reduktionsbedingungen aufgeführt.

4.3.2 Aktivierung mit Wasserstoff

Die nach der Trocknung in oxidischer Form vorliegenden Eisenkatalysatoren werden vor ihrem Einsatz zur Synthese durch reduzierende Vorbehandlung aktiviert. Es wurden Eisenkatalysatoren mit Alkali als Promotor sowie Mangan- und Titanzusätzen zur Selektivitätsbeeinflussung, eingesetzt. Kupfer dient zur Reduktionserleichterung. Die Reduktion wurde bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführt (Tabelle A 2, Anhang). Der Verlauf der Reduktion wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde das Reduktionswasser am Ausgang der Versuchsanordnung in einem Glasrohr ($L = 170 \text{ mm}$, $D_i = 5 \text{ mm}$, $V_S = 2 \text{ cm}^3$) gefüllt mit Silicagel (Blaugel) und Molsieb 5 A quantitativ beim Durchleiten des Gasstromes aufgefangen.

Durch die Versuche 1 - 13 wurde die Katalysatoraktivierung mit Wasserstoff untersucht. Die Katalysatoren 2 und 4 bis 9 enthielten als Reduktionspromotor Kupfer. Zusätze an edleren Metallen wirken als Promotoren für die Reduktion von Eisenoxiden, so daß die Reduktion bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden kann.

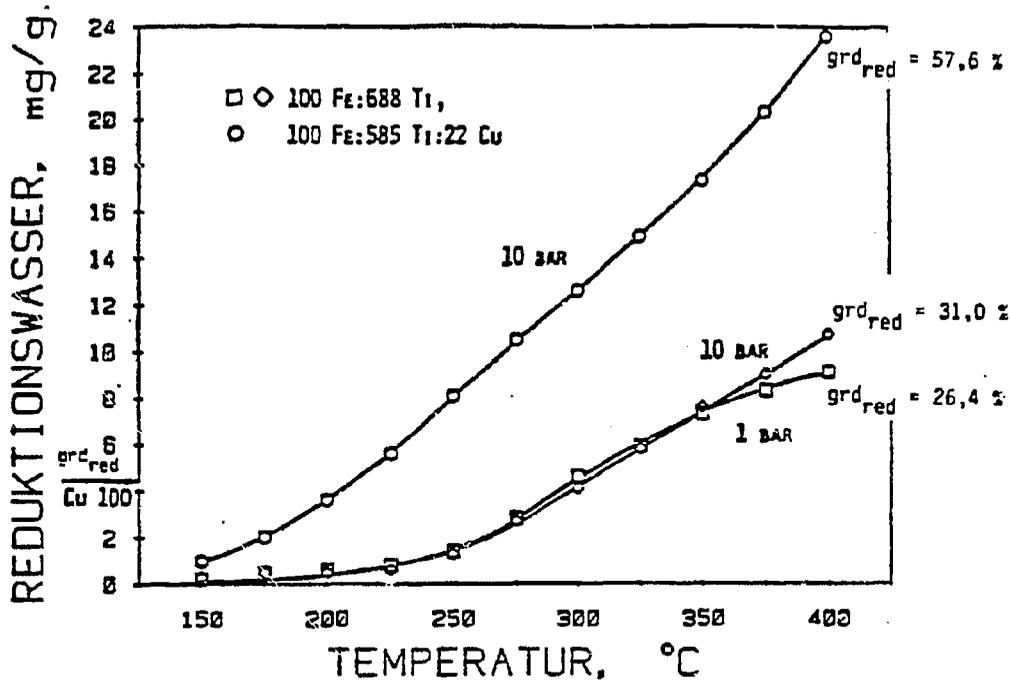


Bild 14: Verlauf der Reduktion bei 1 und 10 bar sowie mit und ohne Kupferzusatz (Fe-Ti-Katalysator) Versuche 1 und 2.1

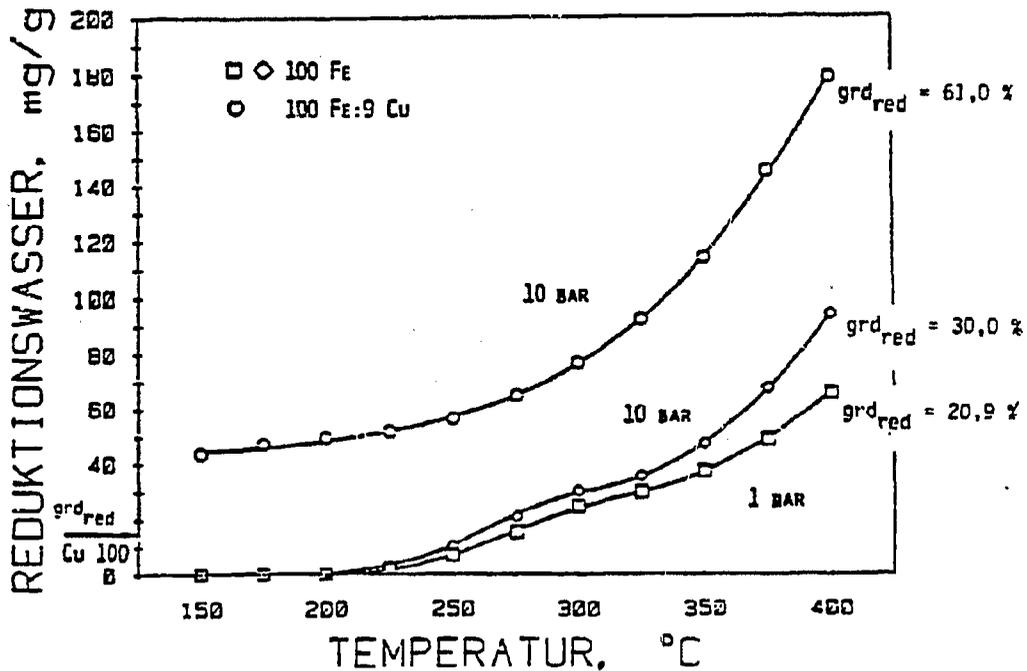


Bild 15: Verlauf der Reduktion bei 1 und 10 bar sowie mit und ohne Kupferzusatz (Fe-Katalysator) Versuche 3 und 4.1

Es wurde beobachtet, daß die Reduktion von Eisenkatalysatoren bei etwa 200 °C einsetzt (Abbildungen 14 und 15). Durch Zugabe von Kupfer zum Katalysator beginnt die Reduktion bei tieferer Temperatur und verläuft im allgemeinen deutlich schneller ($\text{Grd}_{\text{red}} = 57,6 \%$ bzw. 61%). Die Reduzierbarkeit des Eisens wird durch hohe Anteile mitgefällten Titandioxids nicht verringert. Durch Erhöhung des H_2 -Druckes wird die Reduktionsgeschwindigkeit deutlich gesteigert.

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen den Reduktionsverlauf für Eisen-Titan und Eisenkatalysatoren mit und ohne Kupferzusätze. Eine vollständige Reduktion ($\text{Grd}_{\text{red}} = 100 \%$) wird bei den angegebenen Bedingungen nicht erreicht.

Zur Berechnung des Eisenreduktionsgrades wurden die Werte der Reduktionswassermenge bei vollständiger Reduktion gesondert bestimmt und gegebenenfalls um die der Kupferreduktion entsprechende Wassermenge korrigiert.

$$\text{Reduktionsgrad } \text{Grd}_{\text{red}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}} - 100} \cdot 100$$

- Grd_{red} : Reduktionsgrad des Eisens in %
 $m_{\text{H}_2\text{O}}$: Masse des Reduktionswassers pro g Katalysator in mg/g
 $m_{\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}-100}$: Masse des Reduktionswassers pro g Katalysator bei einem Reduktionsgrad des Eisens von 100 % in mg/g

Die Angabe eines Reduktionsgrades bei Eisen-Mangan-Katalysatoren ist problematisch, da sich Manganoxid, im Gegensatz zu Titanoxid mit H_2 unter den gegebenen Bedingungen reduzieren läßt.

Der Einfluß der Reduktionsparameter auf die Selektivität der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung ist in Kapitel 5 beschrieben.

4.3.3 Aktivierung mit Kohlenoxid/Wasserstoff

Der Katalysator 27 (100 Fe - 560 Mn - 33 K₂O) wurde im Reaktor bei 250 °C im Stickstoffstrom getrocknet, mit Argon gespült und anschließend mit einem CO/N₂-Gemisch vorreduziert (Versuchs-Nr. 26, Tabelle A 2, Anhang).

Der Verlauf der Vorreduktion konnte durch Ampullenprobennahme des Reduktionsabgases verfolgt werden. Durch die Zumischung von Stickstoff als Bezugskomponente können Kohlenmonoxidumsatz, (U_{CO}) und Kohlendioxidausbeute, (A_{CO_2}) berechnet werden. Aus der Differenz von U_{CO} und A_{CO_2} erhält man die abgeschiedene Kohlenstoffmenge. Die auf ein Gramm Eisen bezogene Geschwindigkeit der Kohlenstoffaufnahme nimmt mit zunehmender Versuchsdauer stetig ab und erreicht nach zwei Stunden den Wert Null.

In Bild 16 sind in Abhängigkeit von der Versuchsdauer Kohlenmonoxidumsatz, Kohlendioxidausbeute, abgeschiedene Kohlenstoffmenge sowie die Verweilzeitsummenkurve eingezeichnet. Aus einer linearen Auftragung erhält man durch Planimetrieren der Fläche zwischen der $S(t)$ -Kurve und der $(U_{CO} - A_{CO_2})$ -Kurve die Ausbeute an abgeschiedenem Kohlenstoff. Nach Beendigung der CO-Vorbehandlung wurde mit einem H₂/N₂-Gemisch versucht, den abgeschiedenen Kohlenstoff zu entfernen und den Katalysator möglichst vollständig zu reduzieren. Die H₂-Nachbehandlung wurde ebenfalls bei 250 °C, einem Gesamtdruck von 10 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 500 h⁻¹ durchgeführt. Durch Zugabe von Neopentan zu der H₂/N₂-Mischung wurde ein Standard zur Bestimmung der Ausbeute an organischen Verbindungen erhalten. In der Tabelle 3 ist die Kohlenstoffbelegung des Katalysators in mg C/g Kat. und mol C/mol Fe angegeben.

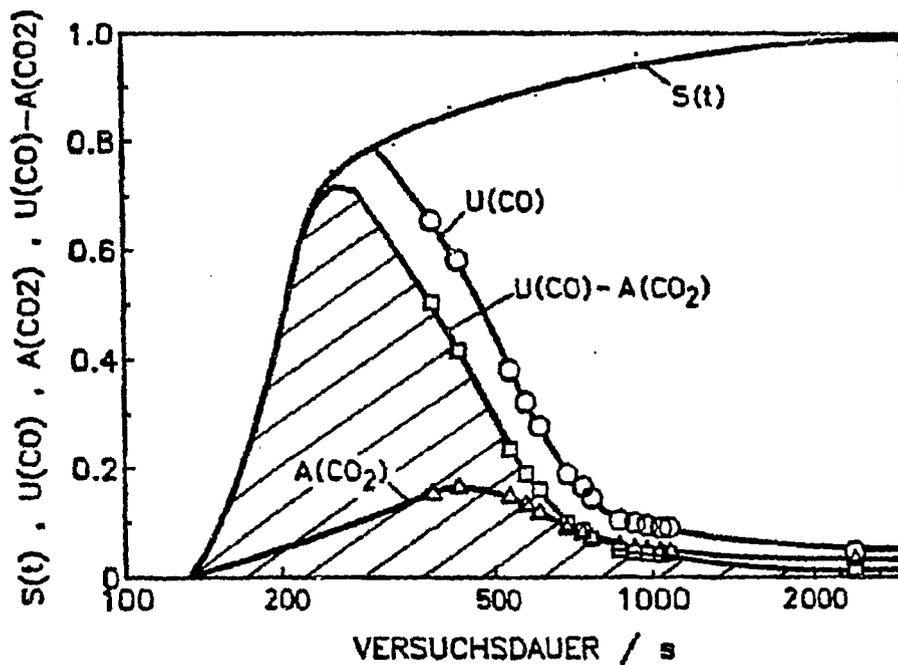


Bild 16: Katalysatorvorbehandlung mit Kohlenoxid
 Katalysator 27, Versuch 26
 Verweilzeitsummenkurve, Kohlenoxidumsatz, Kohlen-
 dioxidausbeute, Kohlenstoffbelegung $U_{CO} - A_{CO_2}$

Tabelle 3: Belegung des Katalysators 27 mit Kohlenstoff durch
 Kohlenoxidvorbehandlung

Vorreduktions- dauer, min	Kohlenstoff-Belegung	
	mg C/g Kat.	mol C/mol Fe
6,4	6,7	0,32
7,2	7,9	0,38
8,9	9,6	0,46
9,6	10,0	0,48
40	13,6	0,65
125,5	14,5	0,69

Nach 125 Minuten ist die Adsorption von CO beendet. Die Belegung beträgt 14,5 mg C/g Kat. oder in Molanteilen auf Eisen im

Katalysator bezogen 0,69 mol C/mol Fe. Davon können durch Wasserstoffbehandlung 40 % entfernt werden (0,27 mol C/mol Fe).

Die Belegung/Vorreduktion des Katalysators in der oxidischen Form ist ein komplexer Vorgang. Einerseits findet eine Reduktion nach beispielsweise $2 \text{FeO}(\text{OH}) + 3 \text{CO} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von CO_2 statt. An dem gebildeten Eisen verlaufen dann 2 Reaktionen mit CO:

1. die assoziative Chemisorption von CO; $\text{Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_{\text{ads}}$ und
2. die dissoziative Chemisorption $2 \text{CO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{C})_{\text{ads}} + \text{CO}_2$.

Dabei kann der chemisorbierte Kohlenstoff zu verschiedenen Carbiden etc. weiterreagieren. Diese Reaktionen bestimmen die Zusammensetzung und Struktur des Katalysators im stationären Zustand der Umsetzung. Die vorliegende Teiluntersuchung kann einen wichtigen Beitrag zum wissenschaftlichen Verständnis des Systems liefern.

Bild 17 zeigt die zeitliche Änderung der Ausbeute an organischem Kohlenstoff in der Form flüchtiger Kohlenwasserstoffe bei der Wasserstoffbehandlung. Man erkennt, daß die Produktbildung im wesentlichen nach 100 Minuten beendet ist. Die logarithmischen molaren Verteilungen des Gesamtproduktes für die Zeitpunkte der Reaktionsdauer von 11,4 min bzw. 16,6 min ist in Bild 18 wiedergegeben. Neben einem hohen Methanwert erhält man eine Produktverteilung die der einer Fischer-Tropsch-Synthese gleicht /12/. Außergewöhnlich ist jedoch, daß bei der H_2 -Behandlung des mit CO vorbelegten Katalysators auch cyclische Verbindungen entstehen, die bei Fischer-Tropsch-Umsetzungen im allgemeinen nicht beobachtet werden.

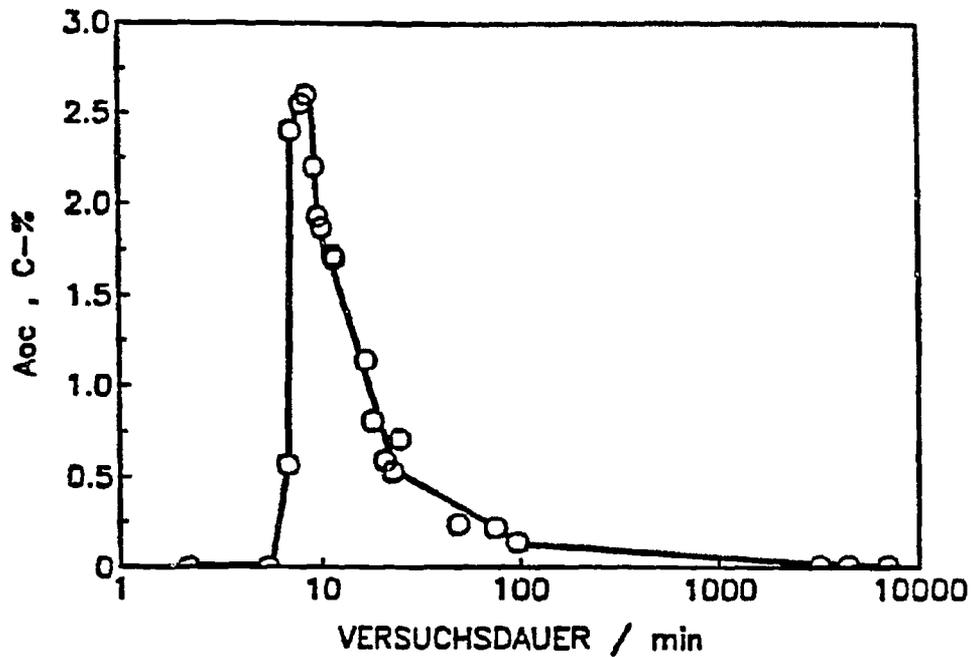


Bild 17: Katalysatorvorbehandlung mit Wasserstoff
Katalysator 27, Versuch 26
Ausbeute an Kohlenwasserstoffen in der Ampullenge-
samtprobe

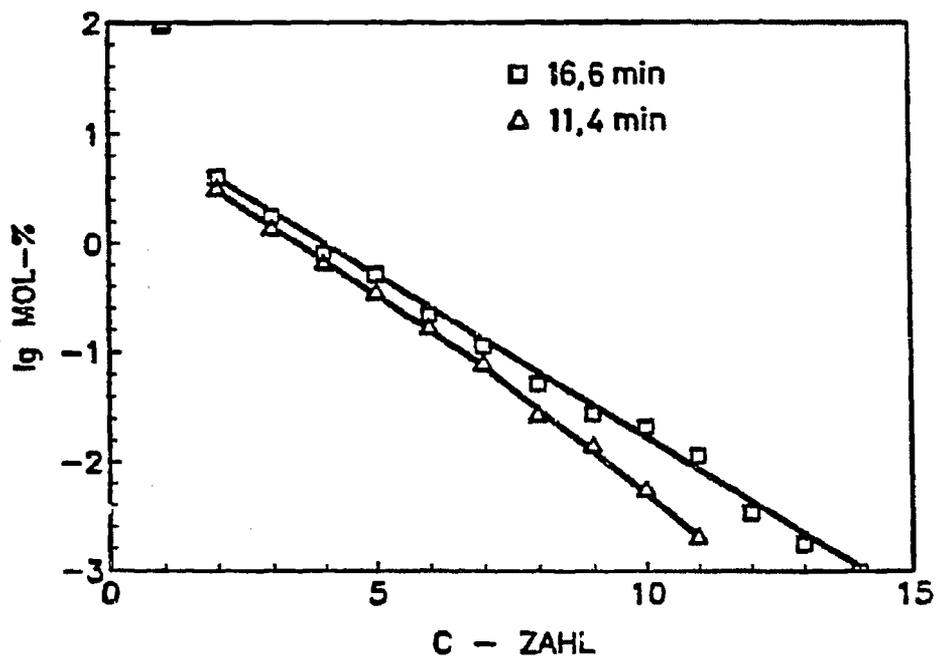


Bild 18: Logarithmische Verteilung des Gesamtprodukts bei Was-
serstoffbehandlung, Katalysator 27, Versuch 26
16,6 min Reaktionsdauer
11,4 min Reaktionsdauer

Die Aktivität und Selektivität dieses Katalysators mit der beschriebenen Vorbehandlung ist in Kapitel 5 diskutiert. Ein Kontrollversuch (Versuch 29) zeigte, daß die Art der Katalysatorvorbehandlung wenig Einfluß auf die Selektivität der Umsetzung hatte (Tabelle A 3 und A 4, Anhang).

5 AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT

5.1 Bewertung der Aktivität

5.1.1 Definition der Größen

Umsatz an Kohlenoxid, U_{CO}

$$U_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO, \text{ein}} - \dot{n}_{CO, \text{aus}}}{\dot{n}_{CO, \text{ein}}}$$

Umsatz an Wasserstoff, U_{H_2}

$$U_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2, \text{ein}} - \dot{n}_{H_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{H_2, \text{ein}}}$$

Ausbeute an ACO_2

$$A_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2, \text{aus}} - \dot{n}_{CO_2, \text{ein}}}{\dot{n}_{CO, \text{ein}}}$$

Umsatz von Kohlenoxid zu flüchtigen organischen Produkten (Ampullengesamtprobe, A_{AP})

$$A_{AP} = \frac{\dot{n}_{C_oC, \text{aus}}}{\dot{n}_{C_{CO}, \text{ein}}}$$

$r_{m, CO}$ Geschwindigkeit des CO -Verbrauchs für die Bildung organischer Verbindungen, bezogen auf 1 g Katalysator.

$$r_{m, CO} = \frac{\dot{V}_{SG, \text{ein}}^N \cdot X_{CO, SG} (U_{CO} - A_{CO_2})}{m_{\text{Kat.}}} \quad \frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{g}} \quad (\text{NTP})$$

$V_{SG, ein}$ Eintretender Synthesegasstrom (NTP)

$X_{CO, SG}$ Molenbruch des CO im Synthesegas

m_{Kat} Masse des zur Reaktion eingesetzten Katalysators

5.1.2 Aktivität ausgewählter Katalysatoren

5.1.2.1 Einfluß des Mangangehaltes der Katalysatoren auf ihre Aktivität

Betrachtet man die Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs für die Bildung organischer Verbindungen $r_{m, CO}$ als Maß für die Aktivität in Tabelle 4, so besitzen die Katalysatoren 15 und 27 mit geringen Mangananteilen die größere Aktivität ($r_{m, CO} = 50,1 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$ und $r_{m, CO} = 35,1 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$). Sowohl die CO-Umsätze als auch die Ausbeuten an organischen Produkten und Kohlendioxid sind bei den Versuchen mit den Katalysatoren 15 und 27 am höchsten.

Bei den Katalysatoren 28, 30, 32 mit hohem Mangananteil werden nur geringe Unterschiede bei den Reaktionsgeschwindigkeiten und den CO-Umsätzen beobachtet. Die relativ hohen CO-Umsätze und Ausbeuten an organischen Produkten sowie Kohlendioxid beim Versuch 32.2 lassen sich mit der kleinen Raumgeschwindigkeit ($RG = 125 \text{ h}^{-1}$) erklären.

Der titanhaltige Katalysator ist bei der Synthesetemperatur von 250 °C inaktiv, es wurde kein Kohlenmonoxid umgesetzt. Bei der Synthesetemperatur 300 °C wurde ein CO-Umsatz von 40,8 % erreicht.

5.1.2.2 Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoraktivität

Betrachtet man in Tabelle 5 die Reduktionstemperatur (275 °C und 375 °C) in Hinblick auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit

Tabelle 4: Katalysatoren mit verschiedenen Mangananteilen

Versuch Nr.	Katal. Nr.	Katalysatoren			Versuchsparameter			Umsatz		Ausbeuten		Reaktions- geschwindigkeiten $r_{m,CO}$ ml/g · min	
		Zusammensetzung, m_a, Fe			T_R	P_{ges}	RG_v	H_2/CO	U_{CO}	A_{AP}	A_{CO_2}		
		Fe	Mn	Ti	K ₂ O	°C	bar	h ⁻¹			%	%	
17.2	15	100	279	-	12,4	250	10	500	2,04	80,3	31,1	38,9	50,10
26	27	100	560	-	33,0	250	10	500	1,73	44,5	11,9	19,4	35,10
27	28	100	877	-	33,0	250	10	500	1,73	4,2	1,94	2,2	6,60
31.1	30	100	877	-	43,0	250	20	500	1,73	4,0	1,9	1,35	3,03
32.2	31	100	1005	-	27,0	250	10	125	1,73	31,1	7,6	11,6	5,88
28	32	100	1073	-	33,0	250	10	500	1,73	7,9	1,0	1,9	3,80
5.2	1	100	-	688	87,3	300	10	500	1,77	40,8	15,9	19,80	18,90

Tabelle 5: Katalysatoren mit unterschiedlicher reduktiver Vorbehandlung, Reduktion mit H_2 bei $p = 10$ bar; $RG = 1000 h^{-1}$; Synthese mit $H_2/CO = 1,77$ bei $p_{ges} = 10$ bar; $RG_v = 500 h^{-1}$

Vers. Nr.	Kat. Nr.	Katalysatoren			Red. Temp. - Vers. Temp.		Umsatz Ausbeuten		Reaktionsgeschwindigkeiten		
		Zusammensetzung, m_a, Fe			T_{Red}	Red. Grad %	T_r	U_{CO}	AAP	$r_{m, CO}$	
		Fe	Ti	Cu	K_2O	$^{\circ}C$	%	$^{\circ}C$	%	%	$ml/g \cdot min$
5.1	1	100	688	-	87,3	275	32,2	300	41,8	16,5	19,0
5.2	1	100	688	-	87,3	375	30,1	300	40,8	15,9	18,9
7.1	3	100	-	-	1,2	275	33,6	250	94,8	31,4	3,2
7.2	3	100	-	-	1,2	375	35,0	250	64,4	17,6	2,51
8.1	4	100	-	9,0	0,8	275	86,4	250	83,3	35,4	4,23
8.2	4	100	-	9,0	0,8	375	70,9	250	85,2	33,5	4,1

($r_{m,CO}$) so fällt auf, daß die Katalysatoren 1, 3, 4 etwas aktiver sind, wenn sie bei 275 °C reduziert wurden. Vergleicht man die Reduktionsgrade der Katalysatoren 1 und 3 so findet man ähnliche Werte (32,2 %, 30,1 %, und 33,6 %, 35,0 %). Die deutlich höheren Reduktionsgrade (86,4 und 70,9) beim Katalysator 4 sind auf deren Kupfergehalt zurückzuführen.

Die Reduktionsgrade der Katalysatoren stehen nicht in einem direkten Zusammenhang mit ihrer Aktivität. Vergleicht man die CO-Umsätze von Versuch 7.1 und Versuch 8.1 so findet man beim Katalysator 3 einen höheren CO-Umsatz (94,8%) trotz geringeren Reduktionsgrad (33,6 %) gegenüber dem kupferhaltigen Katalysator 4.

5.1.2.3 Einfluß unterschiedlicher Fällungsbedingungen auf die Katalysatoraktivität

Beim Vergleich der Katalysatoren 6, 8, 9 in Tabelle 6, die durch Fällung aus Lösungen unterschiedlicher Konzentration erhalten wurden, findet man keinen eindeutigen Einfluß auf ihre Aktivität.

Sowohl die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten als auch die Ausbeuten an organischen Produkten und CO₂ sind bei den Versuchen 10, 12 und 13 ähnlich groß. Der Katalysator 8 weist einen etwas höheren CO-Umsatz ($U_{CO} = 77,2 \%$) auf, dies kann aber auch auf den etwas höheren Kaliumanteil zurückgeführt werden.

In bezug auf den pH-Wert der Fällung besitzt Katalysator 6 gegenüber Katalysator 5 eine höhere CO-Verbrauchsgeschwindigkeit, einen höheren CO-Umsatz und höhere Ausbeuten an organischem Produkt und CO₂. Die Abhängigkeit ist nicht eindeutig, da sich beide Katalysatoren in den Mangan-, Kupfer- und Kaliumgehalten unterscheiden.

Tabelle 6: Katalysatoren, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Synthese mit $H_2/CO = 1,73$; bei $T_r = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{ges}} = 10\text{ bar}$; $RG = 300\text{ h}^{-1}$

Vers. Nr.	Kat. Nr.	Katalysatoren				Fällungsbedingungen		Umsatz		Ausbeuten		Reaktionsgeschw. $r_{m,CO}$ ml/g · min
		Zusammensetzung, ma, Fe				pH-Wert	Konzentr. d. Ausgangslösg.	U_{Cu}	AAP	ACO_2		
		Fe	Mn	Cu	K_2O		mol/l	%	%	%		
9	5	100	340	47	1,3	5	0,56	33,4	17,5	12,2	3,27	
10	6	100	524	59	2,5	7	0,56	57,6	26,9	23,3	7,16	
12	8	100	630	27	3,7	7	1,12	77,21	34,6	35,1	10,09	
13	9	100	854	37	3,8	7	0,28	58,5	27,5	23,6	10,48	

5.1.2.4 Einfluß verschiedener Syntheseparameter auf die Katalysatoraktivitäten

Die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit in Tabelle 7 steigt beim Katalysator 29 deutlich mit zunehmendem Druck bei 235 °C an, dies gilt ebenso für den CO-Umsatz und die Ausbeuten an CO₂ und organischem Produkt. Vergleicht man die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten bei 10 bar ($r_{m,CO} = 5,76 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$) und bei 20 bar ($r_{m,CO} = 5,97 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$) des Katalysators 31 bei 250 °C miteinander, so findet man eine geringe Erhöhung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Druck. Die CO-Umsätze bleiben etwa gleich, während die Ausbeuten an organischen Verbindungen mit zunehmendem Druck deutlich ansteigen. Die CO₂-Ausbeute nimmt mit zunehmendem Druck ab.

Beim Katalysator 30 wurde die Raumgeschwindigkeit geändert, wobei die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit zunimmt. Die CO-Umsätze und die Ausbeuten an organischen Produkten und CO₂ nehmen mit abnehmender Raumgeschwindigkeit zu.

5.1.2.5 Katalysator für Anfangsselektivitätsversuche, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden

Mit Katalysator 15 wird bei 220 °C nur ein geringer CO-Umsatz (unter 10 %) erreicht, siehe Tabelle 8. Die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß mit der Temperatur zu, wobei der Wert beim Versuch 17.2 leicht überhöht ist. Dieser Wert ($r_{m,CO} = 65,9 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$) läßt sich auf eine ablaufende Reduktion (Aktivierung) des Katalysators zurückführen.

Die CO-Umsätze und die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen nehmen bei den Versuchen 17.3; 17.4; 17.5 mit zunehmender Temperatur zu.

Tabelle 7: Katalysatoren, die bei Versuchen mit geänderten Syntheseparametern eingesetzt wurden;
 Synthesegas: $H_2/CO = 1,73$

Versuch Nr.	Katal. Nr.	Katalysatoren		Versuchsparameter			Umsatz		Ausbeuten		Reaktions- geschwindigkeiten	
		Fe	Mn	Zusammensetzung, m_a, Fe	T_r °C	P_{ges} bar	RG h^{-1}	UCO %	AAP %	A_{CO_2} %	$r_{m, CO}$ $ml/g \cdot min$	
0.1	29	100	877	29,0	235	30	100	35,9	21,4	13,4	4,94	
0.2	29	100	877	29,0	235	15	100	16,7	11,8	4,6	2,30	
0.3	29	100	877	29,0	235	7,5	100	8,9	3,5	4,8	1,23	
1.1	30	100	877	43,0	250	20	500	4,0	1,9	1,35	3,03	
1.2	30	100	877	43,0	250	20	250	9,1	6,2	1,50	3,44	
1.3	30	100	877	43,0	250	20	125	25,6	12,5	12,3	4,84	
2.1	31	100	1005	27,0	250	20	125	31,6	20,6	6,2	5,97	
2.2	31	100	1005	27,0	250	10	125	31,1	7,6	11,6	5,76	

Tabelle 8: Katalysator 15 (100 Fe : 279 Mn : 12,4 K₂O), Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen

Versuch Nr.	Versuchsparameter				Umsatz U _{CO} %	Ausbeuten		Reaktions- geschwindigkeiten r _{m,CO} ml/g · min
	T _r °C	P _{ges} bar	RG h ⁻¹	H ₂ /CO		AAP %	A _{CO₂} %	
17.1	220	10	500	2,04	8,5	3,1	2,3	6,4
17.2	250	10	500	2,04	65,9	26,0	34,8	50,1
17.3	280	10	500	2,04	62,3	21,7	31,8	33,4
17.4	310	10	500	2,04	90,4	40,1	41,7	50,5
17.5	340	10	500	2,04	96,1	51,8	33,6	77,1

5.2 1-Olefinselektivität

Olefine mit endständiger Doppelbindung sind wertvolle Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese. An Eisen-Matrix-Katalysatoren mit hohen Mangananteilen können sie als Primärprodukt erhalten werden.

Das Bild 18 zeigt für den Versuch 17.2 den α -Olefinanteil in der Summe der n-Olefine gleicher C-Zahl im Zeitraum des Versuchsbeginns. Zu sehen ist, daß der α -Olefinanteil im stationären Zustand (nach 50 h) über den betrachteten C-Zahlbereich nahezu konstant ist. Zu Versuchsbeginn ist der α -Olefinanteil relativ niedrig.

Zur Charakterisierung der 1-Olefinselektivität dienen die Bewertungsgrößen $BW_{ol,lin,prim}$, $BW_{ol,isom}$ und $M_{a,ol,lin,prim,C10}$. $BW_{ol,lin,prim}$ beschreibt den mittleren molaren Anteil der linearen α -Olefine an der Summe der n-Olefine im Bereich C₄ bis C₆. Bei Vorliegen von Primärselektivität sind fast alle Olefine in C₄ bis C₆ solche mit endständiger Doppelbindung und die Bewertungsgröße hat den Wert Eins.

$$BW_{ol,lin,prim} = \frac{\sum_{n=4}^6 M_{a,ol,lin,prim,n}}{\sum_{n=4}^6 M_{a,ol,lin,n}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

$M_{a,ol,lin,n}$ ist der molare Anteil der geradkettigen Olefine der C-Zahlfraktion n, bezogen auf die Summe der Kohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl.

Mit $M_{a,ol,lin,prim,C10}$, dem molaren Anteil der linearen α -Olefine an den C₁₀ Kohlenwasserstoffen und $BW_{ol,lin,prim}$ erhält man die Bewertungsgröße $BW_{ol,isom}$

$$BW_{ol, isom} = \frac{M_{a, ol, lin, prim, C10}}{M_{a, ol, lin, C10}} \cdot \frac{100}{BW_{ol, lin, prim}}$$

Da mit zunehmender C-Zahl die Sekundärreaktion der Doppelbindungsisomerisierung begünstigt wird, läßt diese Größe erkennen, wenn im System die Primärselektivität für die α -Olefine sich durch sekundäre Doppelbindungsverschiebung zu erniedrigen beginnt. Die α -Olefin-Primärselektivität ist ein kinetisches Merkmal für Matrixkatalysatoren. Mit diesen Bewertungsgrößen läßt sich die Matrixwirkung kennzeichnen.

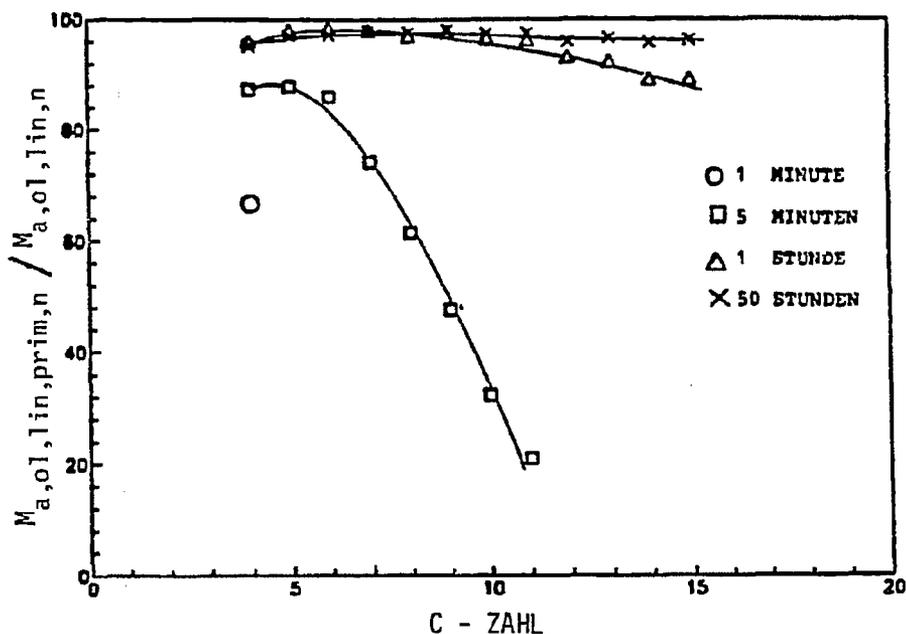


Bild 19: Molarer α -Olefinanteil an der Summe der n-Olefine gleicher C-Zahl nach verschiedenen Syntheszeiten bei einer Synthesetemperatur von 250 °C (Versuch 17.2)

Für Produkte, die mit Matrixkatalysatoren erhalten werden, errechnet man Werte nahe 1.

5.2.1 Einfluß der Katalysatorzusammensetzung

In Tabelle 9 sind neben den Syntheseparametern die Bewertungsgrößen für die 1-Olefinselektivität in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung aufgeführt. Um den Anteil von α -Olefinen in der C₁₀-Fraktion zu beschreiben ist $M_{a,ol,lin,prim,C10}$ angegeben. Variiert wurde der Mangengehalt von 279 Massenteilen (Katalysator 17, Versuch 16) bis 1073 Massenteile (Katalysator 32, Versuch 28) bezogen auf 100 Massenteile Eisen. Mit aufgeführt sind Ergebnisse, die mit einem Eisen-Titan-Katalysator erhalten wurden.

Die größte 1-Olefinselektivität wird mit Katalysator 30 (100 Fe - 877 Mn) erreicht. Der Anteil der linearen 1-Olefine in der C₁₀-Fraktion beträgt über 70 Mol-%. Die hohen Werte von $BW_{ol,lin,prim} = 98,1$ und $BW_{ol,isom} = 1,02$ zeigen, daß keine sekundäre Doppelbindungsisomerisierung (die mit zunehmender C-Zahl begünstigt wird) stattfindet. Der Eisen-Titan-Katalysator (Versuch 5.2, Katalysator 1) ergab keinen Matrixeffekt, die Werte für $BW_{ol,lin,prim}$ und $BW_{ol,isom}$ liegen mit 74 bzw. 0,5 niedrig und kennzeichnen eine ausgeprägte Doppelbindungsisomerisierung im System. Fast 90 % der linearen Olefine in der C₁₀-Fraktion tragen die Doppelbindung in β -Stellung.

5.2.2 Einfluß der Reduktionsparameter

Setzt man Eisen-Mangan-Katalysatoren Kupfer als Reduktionspromotor zu, zeigen diese Katalysatoren keinen ausgeprägten Matrixeffekt. Beispielsweise ist bei Versuch Nr. 9, in Tabelle 10 Katalysator 5; 100 Fe - 340 Mn - 1,3 K₂O - 47 Cu $BW_{ol,lin,prim}$ gleich 93,6 % und $BW_{ol,isom} = 0,83$.

Wird der Mangengehalt in diesen kupferhaltigen Katalysatoren erhöht, so wird die Bindungsisomerisierung zunehmend begünstigt. Dies ist die Umkehrung des Verhaltens von Katalysatoren ohne Kupferanteil.

Tabelle 9: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf die Selektivität für α -Olefine

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysator- zusammensetzung		Versuchsparameter			1-Olefinselktivität			
		Fe	X	K ₂ O	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	BW _{ol,lin,prim}	BW _{ol,isom}	M _{a,ol,lin,prim,C10}
17.2	15	100	279 Mn	12,4	250	10	500	96,4	1,01	66,3
26	27	100	560 Mn	33	250	10	500	97,1	1,03	64,4
31.1	30	100	877 Mn	43	250	20	500	98,1	1,02	70,9
32.2	31	100	1005 Mn	27	250	10	125	96,6	1,00	59,3
28	32	100	1073 Mn	33	280	10	500	96,0	1,04	62,2
5.2	1	100	688 Ti	87,3	300	11	500	74,4	0,50	11,3

Tabelle 10: Einfluß der Reduktionsparameter auf die Selektivität für 1-Olefine

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysatorzusammen- setzung			Reduktionsparameter		Versuchsparameter			1-Olefinselktivität			
		Fe	X	K ₂ O Cu	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	BW _{ol, lin, prim}	BW _{ol, isom}	M _{a, ol, lin, prim, C10}
9	5	100	340	Mn 1,3 47	325	10	1200	250	10	300	93,6	0,83	41,4
10	6	100	524	Mn 2,5 59	325	10	1200	250	10	300	69,2	0,38	8,3
13	9	100	854	Mn 3,8 37	325	10	1200	250	10	300	63,2	0,26	6,2
5.1	1	100	688	Ti 87,3 -	275	10	1000	300	11	500	59,7	0,41	7,0
5.2	1	100	688	Ti 87,3 -	375	10	1000	300	11	500	74,4	0,50	11,3
7.2	3	100	-	1,2 -	375	10	1000	250	11	500	97,5	1,00	59,3
8.2	4	100	-	0,8 9	375	10	1000	250	11	500	16,1	0,45	1,1

So findet man mit Katalysator 9 (Versuch 13), der den gleichen Mangananteil wie Katalysator 30 (Versuch 31.1, Tabelle 9) enthält, bedeutend geringere Primärselektivität. $BW_{01,lin,prim}$ gleich 63,2 % (gegenüber 98,1 %). $BW_{01,isom}$ gleich 0,26 (gegenüber 1,02).

Wie weiter unten gezeigt wird, beschleunigt ein Zusatz von Kupfer die sekundäre Olefinhydrierung im System und die hier betrachtete Olefindoppelbindungsisomerisierung ist mit der Sekundärhydrierung verknüpft, indem sie über das gleiche chemisorbierte Zwischenprodukt verlaufen.

Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur hat neben anderen Effekten wie Steigerung des CO-Umsatzes und der Ausbeute auch Auswirkungen auf die 1-Olefinselektivität. Bei den Versuchen 5.1 und 5.2 mit dem Eisen-Titan-Katalysator erhält man durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur höhere Werte für $BW_{01,lin,prim}$, $BW_{01,isom}$ (Tabelle 10).

5.2.3 Einfluß der Syntheseparameter

In Tabelle 11 sind die Einflüsse von Syntheseparametern auf die 1-Olefinselektivität der CO-Hydrierung dargestellt. In der Versuchsreihe 30 wurde der Synthesedruck bei konstant gehaltener Raumgeschwindigkeit und Temperatur variiert. Dadurch ergeben sich unterschiedliche effektive Verweilzeiten der Edukte und Produkte im Reaktor, die sich auf die Selektivität der Umsetzung auswirken. So nimmt bei abnehmendem Synthesegasdruck bzw. kürzerem τ_{eff} die Ausbeute an α -Olefinen zu und die Werte $BW_{01,lin,prim}$ und $BW_{01,isom}$ erhöhen sich. Insbesondere $BW_{01,isom}$ ist eine sensitive Bewertungsgröße für die Olefinsekundärisomerisierung. Die 1-Olefinanteile in der C_{10} -Fraktion erhöhen sich von 37,4 Mol-% bei τ_{eff} gleich 580 s auf 69,5 Mol-% bei τ_{eff} von 145 s. Dies liegt außer an der abnehmenden Olefinisomerisierung auch an der abnehmenden sekundären Olefinhydrierung.

Tabelle 11: Einfluß der Syntheseparameter auf die Selektivität für 1-Olefine

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysator- zusammensetzung ^{a)}		Versuchsparameter				1-Olefinselktivität			
		Fe	Mn	K ₂ O	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	τ_{eff} , s	BW _{ol,lin,prim}	BW _{ol,isom}	M _{a,ol,lin,prim,C10}
30.1	29	100	877	29	235	30	100	580	92,8	0,88	37,4
30.2	29	100	877	29	235	15	100	290	95,9	0,98	53,6
30.3	29	100	877	29	235	7,5	100	145	96,5	1,04	69,5
31.1	30	100	877	43	250	20	500	75	98,1	1,02	70,9
31.2	30	100	877	43	250	20	250	150	96,6	1,01	60,1
31.3	30	100	877	43	250	20	125	300	96,2	1,01	61,0
32.1	31	100	1005	27	250	20	125	300	93,8	0,93	43,7
32.2	31	100	1005	27	250	10	125	150	96,6	1,00	59,3
17.1 ^{b)}	15	100	279	12,4	220	10	500	68	-	-	-
17.2	15	100	279	12,4	250	10	500	72	96,4	1,01	66,3
17.3	15	100	279	12,4	280	10	500	76	96,3	1,04	63,9
17.4	15	100	279	12,4	310	10	500	80	96,7	1,02	69,7
17.5	15	100	279	12,4	340	10	500	84	96,0	1,01	66,8

a) In Masseteilen

b) Versuche zur Anfangsselectivität

Die Änderung der Verweilzeit (Versuche 31.1, 31.2, 31.3) wirkt im vorliegenden Fall nicht stark auf die α -Olefinselektivität.

Daß der Reaktionsdruck einen großen Einfluß auf die α -Olefinselektivität hat, erkennt man auch aus den Versuchen 32.1 und 32.2.

Die Versuchreihe 17 wurden zur Bestimmung der Anfangsselektivität der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung durchgeführt. Die in Tabelle 11 aufgeführten Daten beziehen sich auf den stationären Zustand nach einer Synthesedauer von mindestens 50 Stunden.

Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur von 220 °C war bei Versuch 17.1 die Kohlenwasserstoffausbeute gering, so daß keine Bewertung der 1-Olefinselektivität möglich war. Die Ergebnisse der weiteren Versuche dieser Reihe zeigen, daß die Synthesetemperatur in diesem Fall keinen erkennbaren Einfluß auf die 1-Olefinselektivität hat. Das bedeutet, daß dieser Katalysator auch bei relativ hoher Reaktionstemperatur noch nicht merklich die Olefindoppelbindungsisomerisierung beschleunigt.

5.3 Selektivität der Kohlenoxidumsetzung zu Olefinen

Die Produktkohlenwasserstoffe der CO-Hydrierung an Eisen-Matrix-Katalysatoren bestehen zu großen Anteilen aus Olefinen. In den Bildern 20 und 21 ist beispielhaft die molare Olefinausbeute über der C-Zahl für die Versuche 31 und 32 aufgetragen. Diese Olefinverteilungen lassen sich in vielen Fällen als zwei lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung der Geraden annähern, der Schnittpunkt $n_{C, inters, 01}$ der Geraden liegt bei Matrixkatalysatoren bei relativ hoher C-Zahl oder die ganze Verteilung läßt sich mit nur einer Geraden annähern (Bild 21).

Matrixkatalysatoren ergeben einen hohen Olefinanteil in der Fraktion der C₂-Kohlenwasserstoffe, angezeigt durch einen großen Wert für $M_{a, 01, C2}$

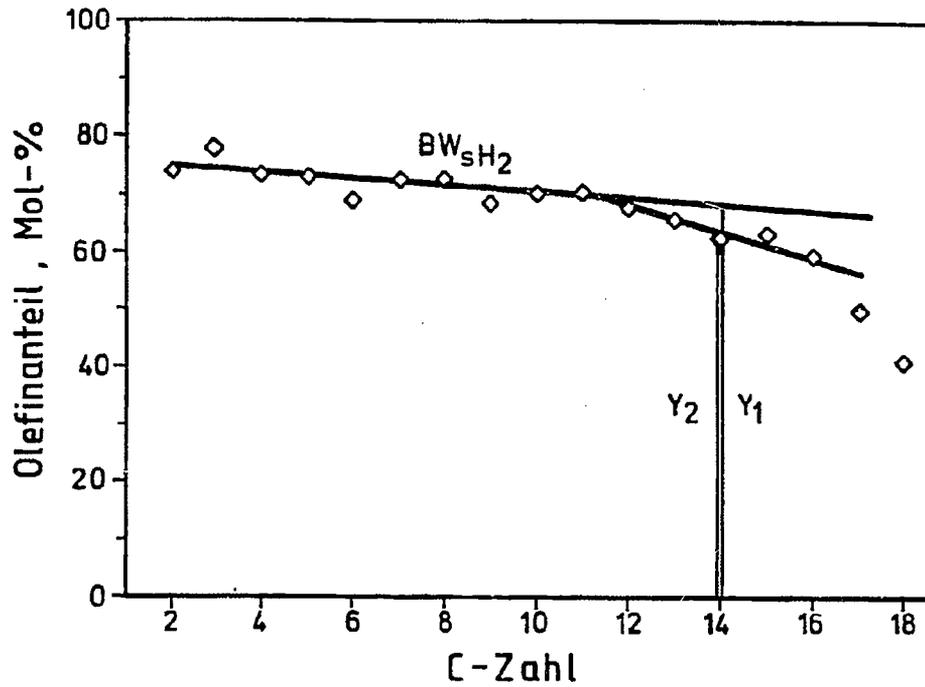


Bild 20: Molarer Olefinanteil in der Kohlenwasserstofffraktion für Versuch 30

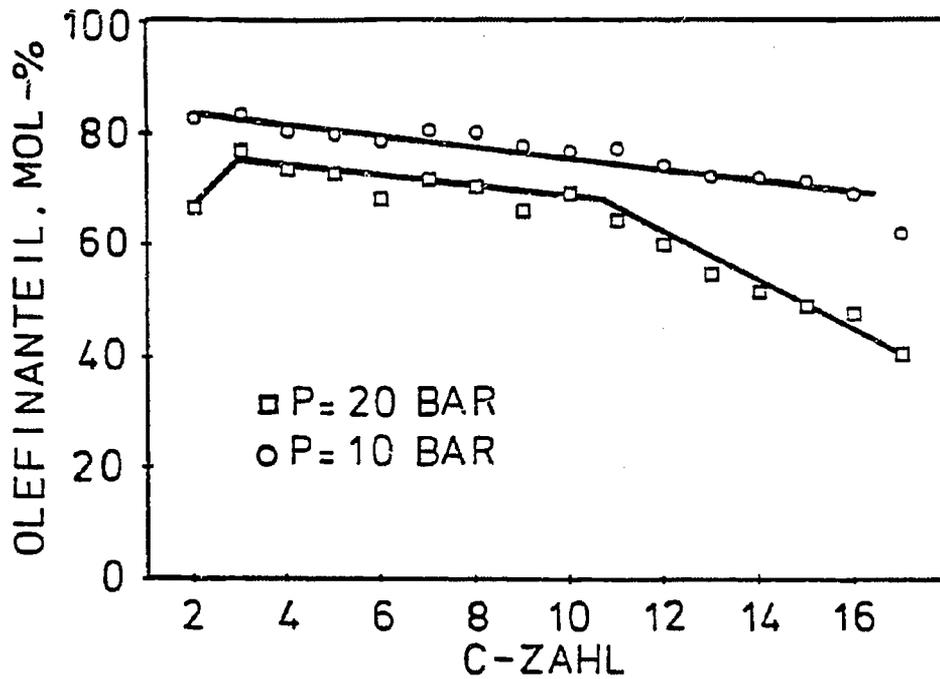


Bild 21: Molarer Olefinanteil in den Kohlenwasserstofffraktionen für die Versuchsreihe 32

$M_{a,o1,C2}$ = molarer Olefinanteil in der Fraktion der C₂-Kohlenwasserstoffe

$$M_{a,o1,C2} = \frac{\text{mole C}_2\text{-Olefine}}{\sum \text{mole C}_2\text{-Kohlenwasserstoffe}} \cdot 100, \quad \text{in \%}$$

Durch die Bewertungsgrößen BW_{sH1} und BW_{sH2} wird die sekundäre Hydrierung der Olefine erfaßt.

BW_{sH1} = Quotient der Molanteile an Olefinen in den C₂-Kohlenwasserstoffen zu den Molanteilen an Olefinen in C₃-Kohlenwasserstoffen.

$$BW_{sH1} = \frac{M_{a,o1,C2}}{M_{a,o1,C3}}$$

BW_{sH2} = Quotient der Strecken Y_2 zu Y_1 bei der C-Zahl 14 (siehe Bild 20) in der Auftragung des Olefinanteils gegen die C-Zahl.

Berechnen kann man BW_{sH2} über die Geradengleichung

$$BW_{sH2} = \frac{M_{a,o1,C14}}{14m_s + b}$$

m_s Steigung der Geraden im Bereich ($n = 3$ bis $n = 7$)

b Achsenabschnitt

$M_{a,o1,C14}$ Molarer Anteil der Olefine in den C₁₄-Kohlenwasserstoffen

BW_{sH2} gestattet Aussagen über das Ausmaß der sekundären Hydrierung der Olefine mit relativ hoher C-Zahl (C₁₄-Olefine) durch Bezug auf den Olefingehalt in den C₃- bis C₇-Fraktionen.

Die Bewertungsgröße $BW_{O/P,1}$ für die Olefin/Paraffin-Selektivität ist definiert als

$$BW_{O/P,1} = \frac{-\Delta \lg(M_o/M_p)_n}{\Delta n} \cdot 1000$$

$BW_{O/P,1}$ Steigung der Geradengleichung im vorderen Kurven-
teil (Bild 22) (kennzeichnet Primärselektivität)

$\lg(M_o/M_p)_n$ Logarithmus des molaren Olefin/Paraffin-Verhält-
nisses bei der C-Zahl n

Δn C-Zahlbereich

$n_{C, inters}$ Schnittpunkt der Geraden $BW_{O/P,1}$ und $BW_{O/P,2}$.
 $BW_{O/P,2}$ ist für den zweiten linearen Kurvenbereich,
analog wie $BW_{O/P,1}$ definiert (kennzeichnet Sekun-
därhydrierung)

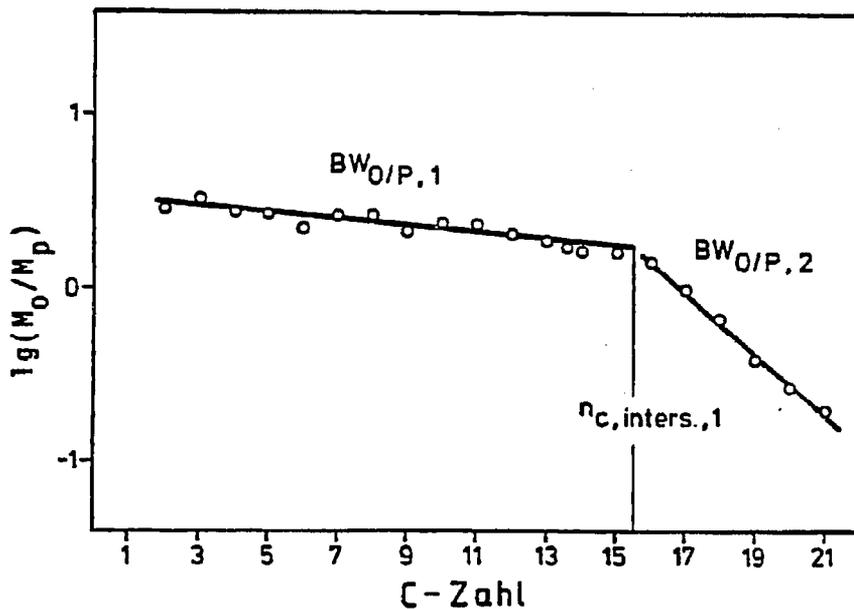


Bild 22: Logarithmus des molaren n-Olefin/n-Paraffin-Verhältnisses über der C-Zahl für Versuch 30

5.3.1 Einfluß der Katalysatorzusammensetzung

In Tabelle 12 ist die Bewertung der Olefin/Paraffin-Selektivität für verschiedene Eisen-Mangan-Katalysatoren sowie für einen Eisen-Titan-Katalysator zusammengestellt. Die mit diesen Katalysatoren erhaltene Primärselektivität ist durch einen hohen Ethenanteil und einen nur geringen Abfall der Olefinselektivität über einen weiten C-Zahlbereich gekennzeichnet.

Die größte Olefinselektivität in C₂ erhält man mit den Katalysatoren 15, 30 und 32 mit 84 Mol-%, 82 Mol-% und 83 Mol-%.

Die Nachhydrierung der primär gebildeten Olefine ist, wie die Werte von BW_{SH1} und BW_{SH2} bestätigen bei diesen Katalysatoren, nur von untergeordneter Bedeutung. Katalysator 30 liefert ein reines Primärprodukt.

Der niedrige Wert von $BW_{O/p,1}$ bedeutet, daß sich das Olefin/Paraffin-Verhältnis wenig mit der C-Zahl ändert. Der Schnittpunkt $n_{C, inters}$ liegt bei 14,7, danach nimmt das Olefin/Paraffin-Verhältnis geringfügig ab, $BW_{O/p,2}$ steigt auf 54 an (Versuch 31.1, Katalysator 30).

Gegenüber dem Eisen-Titan-Katalysator liegen die Olefinselektivitätswerte der Eisen-Mangan-Katalysatoren deutlich höher. So beträgt $M_{a,01,C2}$ mit Katalysator 1 nur 30 Mol-%, BW_{SH1} und BW_{SH2} liegen bei 0,41 bzw. 0,56, das Olefin/Paraffin-Verhältnis fällt mit steigender C-Zahl stark ab, entsprechend den hohen Werten für $BW_{O/p,1}$ und $BW_{O/p,2}$.

5.3.2 Einfluß der Reduktionsparameter

Ein Kupferzusatz zum Eisen-Mangan-Katalysator erniedrigt die Selektivität der Olefinbildung und begünstigt die Paraffinbildung entsprechend. Der Olefinanteil in C₂ liegt zwischen 69 Mol-% bei dem Katalysator mit 340 Mangananteilen und 24 Mol-% bei 854 Mangananteilen und 100 Eisenteile (Versuche 9 bis

Tabelle 12: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf die Olefin/Paraffin-Selektivität

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysatorzusammen- setzung ^{a)}				Versuchsparameter				Olefin/Paraffin-Selektivität				
		Fe	X ^{a)}	K ₂ O	Cu	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	M _{a,o1,C2}	BW _{SH1}	BW _{SH2}	BW _{o/p1}	BW _{o/p2}	n _{c, inters}
17.2	15	100	279 Mn	12,4	-	250	10	500	84	0,98	1,00	17	95	14,8
26	27	100	560 Mn	33	-	250	10	500	76	0,97	1,00	13	-	-
31.1	30	100	877 Mn	43	-	250	20	500	82	1,00	1,00	21	54	14,7
32.2	31	100	1005 Mn	27	-	250	10	125	75	0,99	1,00	18	119	14,4
28	32	100	1073 Mn	33	-	280	10	500	83	0,94	1,00	40	115	14,8
5.2	1	100	688 Ti	87,3	-	300	11	500	30	0,41	0,56	67	244	10,0

a) Mn oder Ti

Tabelle 13: Einfluß der Reduktionsparameter auf die Olefin/Paraffin-Selektivität

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysatorzusammensetzung			Reduktionsparameter			Versuchsparameter			Olefin/Paraffin-Selektivität					
		Fe	X	K ₂ O Cu	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	T	P	RG	M _{a,o1,C2}	BW _{s,H1}	BW _{s,H2}	BW _{o/p,1}	BW _{o/p,2}	n _{c,inters}
9	5	100	340 Mn	1,3 47	325	10	1200	250	10	300	69	0,82	0,62	51	166	11,2
10	6	100	524 Mn	2,5 59	325	10	1200	250	10	300	26	0,36	0,75	90	-	-
13	9	100	854 Mn	3,8 37	325	10	1200	250	10	300	24	0,34	0,82	85	-	-
5.1	1	100	688 Ti	87,3 -	275	10	1000	300	11	500	30	0,40	0,36	63	220	10,0
5.2	1	100	688 Ti	87,3 -	375	10	1000	300	11	500	48	0,59	0,56	67	244	10,0
7.2	3	100	-	1,2 -	375	10	1000	250	11	500	76	0,96	0,97	13	41	13,5
8.2	4	100	-	0,8 9	375	10	1000	250	11	500	6	0,21	1,00	131	-	-

13). Die Bewertungsgrößen BW_{SH1} und BW_{SH2} zeigen, daß wegen des Kupferzusatzes kein primäres Produkt erhalten wird und die Olefinnachhydrierung ebenso wie die Doppelbindungsisomerisierung (Abschnitt 5.2.2) begünstigt ist.

Die Zugabe von Kupfer zu Eisenkatalysatoren ergibt (ohne Mn) ebenfalls eine ausgeprägte Absenkung der Olefinselektivität. $M_{a,ol,C2}$ erniedrigt sich von 76 Mol-% bei Versuch 7.2 zu 6 Mol-% bei Versuch 8.2 (Tabelle 13). Das Olefin/Paraffin-Verhältnis nimmt mit steigender C-Zahl stark ab, ein Schnittpunkt $n_{C,inters}$ liegt nicht vor.

Durch Erhöhung der Katalysatorreduktionstemperatur erzielt man bei der CO-Hydrierung höhere Olefinselektivität. Die Olefinausbeute bei Versuch 5.1 (Reduktionstemperatur 275 °C) liegt niedriger als bei Versuch 5.2 (Reduktionstemperatur 375 °C). Wie aus dem Vergleich der Werte BW_{SH1} und BW_{SH2} für die beiden Versuche zu sehen ist, wird die Aktivität des Katalysators für die sekundäre Olefinhydrierung durch die höhere Reduktionstemperatur herabgesetzt.

5.3.3 Einfluß der Syntheseparameter

Mit steigendem Reaktionsdruck und zunehmender Verweildauer der Produkte im Reaktor erhöht sich die Wahrscheinlichkeit zur sekundären Hydrierung der Olefine. Bei den Versuchen der Reihe 30 (Tabelle 14) nimmt mit fallendem Synthesedruck und abnehmendem τ_{eff} die Olefinausbeute in C_2 von 55 Mol-% auf 79 Mol-% zu, die sekundäre Hydrieraktivität (BW_{SH1} und BW_{SH2}) ab. Der Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung der Produkte ist nicht so groß wie der Druckeinfluß. $M_{a,ol,C2}$ ändert sich von Versuch 31.2 zu Versuch 31.3 um 4 Mol-%, bei den Versuchen 32.1 und 32.2 um 9 Mol-%. Das Olefin/Paraffinverhältnis ändert sich bei den Katalysatoren bis zu hohen C-Zahlen nur wenig, die $BW_{o/p,1}$ -Werte liegen zwischen 13 und 41, $n_{C,inters}$ zwischen 12 und 15.

Tabelle 14: Einfluß der Syntheseparameter auf die Olefin/Paraffin-Selektivität

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysator- zusammensetzung		Versuchsparameter			Olefin/Paraffin-Selektivität							
		Fe	Mn	K ₂ O	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹	$\tau_{eff,s}$	M _{a,o1,C2}	BW _{sH1}	BW _{sH2}	BW _{o/p,1}	BW _{o/p,2}	$\eta_{c,inters}$
30.1	29	100	877	29	235	30	100	580	55	0,80	0,82	33	88	12,8
30.2	29	100	877	29	235	15	100	290	74	0,86	0,85	19	174	15,5
30.3	29	100	877	29	235	7,5	100	145	79	0,97	0,91	20	119	14,9
31.1	30	100	877	43	250	20	500	75	82	1,00	1,00	21	54	14,7
31.2	30	100	877	43	250	20	250	150	80	1,01	1,00	13	31	15,2
31.3	30	100	877	43	250	20	125	300	76	0,98	1,00	13	45	18,0
32.1	31	100	1005	27	250	20	125	300	66	0,87	0,85	41	63	12,2
32.2	31	100	1005	27	250	10	125	150	75	0,94	1,00	18	119	14,4
17.1	15	100	279	12,4	220	10	500	68	-	-	-	-	-	-
17.2	15	100	279	12,4	250	10	500	72	84	0,98	1,00	17	95	14,8
17.3	15	100	279	12,4	280	10	500	76	82	0,99	1,00	18	56	15,5
17.4	15	100	279	12,4	310	10	500	80	83	0,94	1,00	23	-	-
17.5	15	100	279	12,4	340	10	500	84	81	1,00	1,00	20	80	13,5

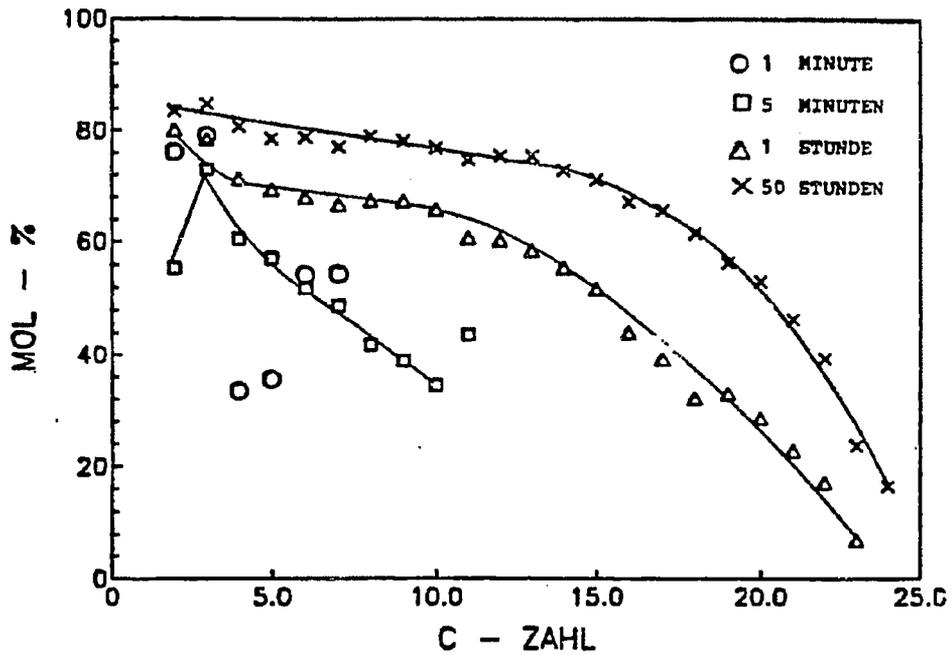


Bild 23: Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen nach verschiedenen Syntheszeiten bei einer Synthesetemperatur von 250 °C (Versuch 17.2)

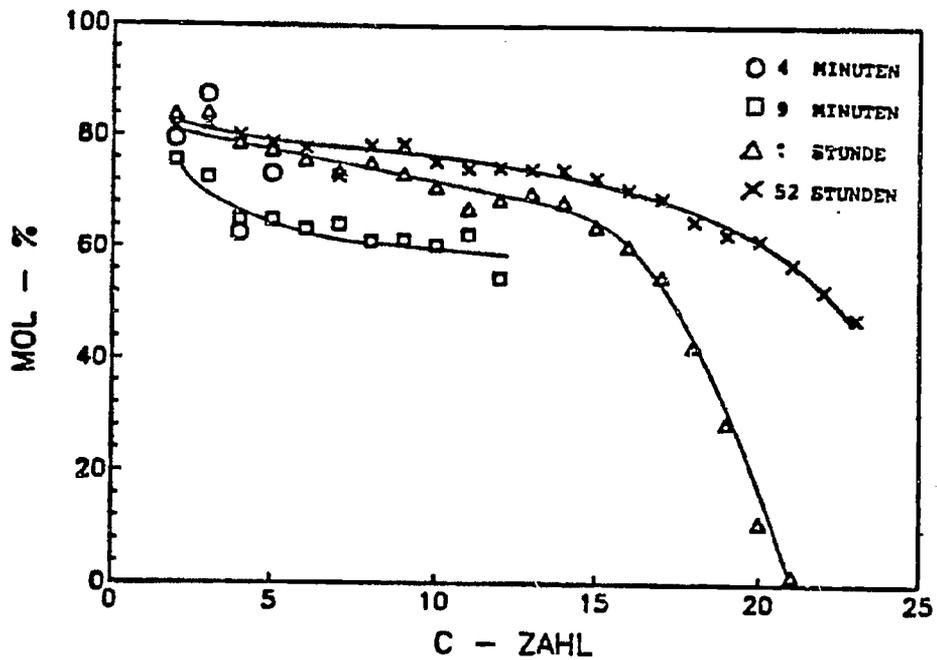


Bild 24: Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen nach verschiedenen Syntheszeiten bei einer Synthesetemperatur von 280 °C (Versuch 17.3)

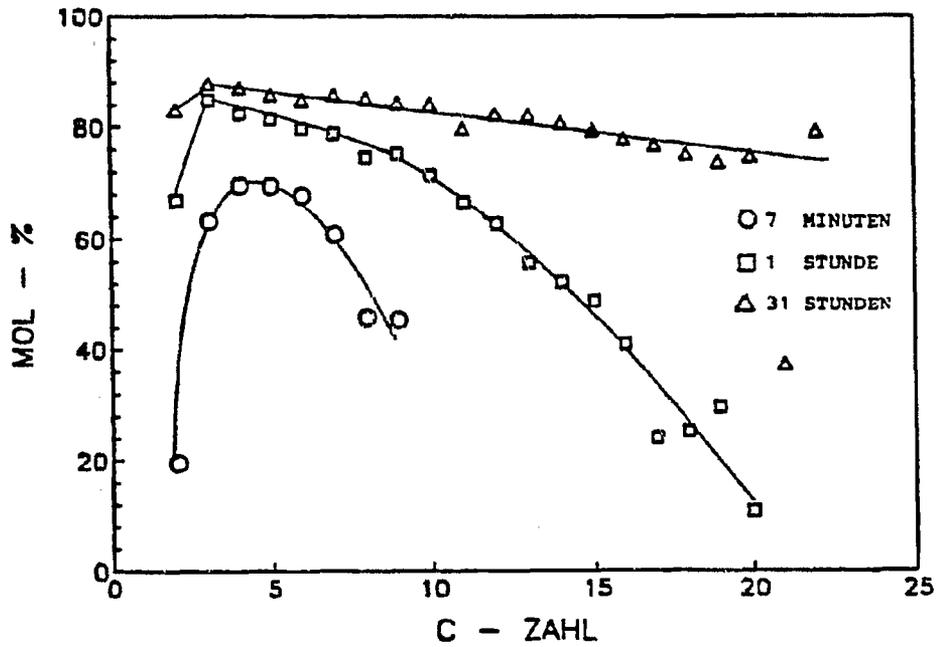


Bild 25: Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen nach verschiedenen Syntheszeiten bei einer Synthesetemperatur von 310 °C (Versuch 17.4)

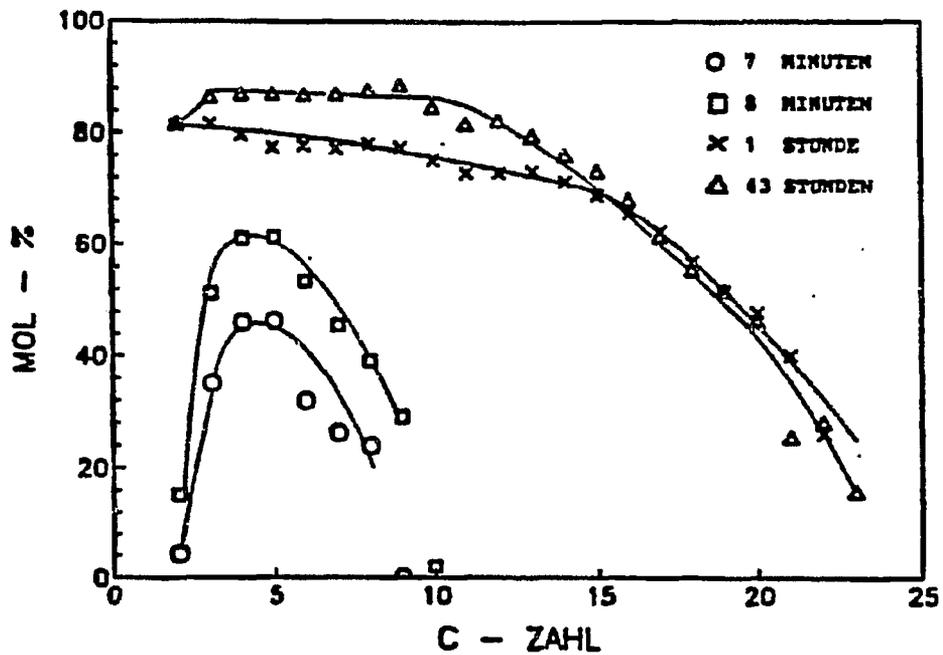


Bild 26: Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen nach verschiedenen Syntheszeiten bei einer Synthesetemperatur von 340 °C (Versuch 17.5)

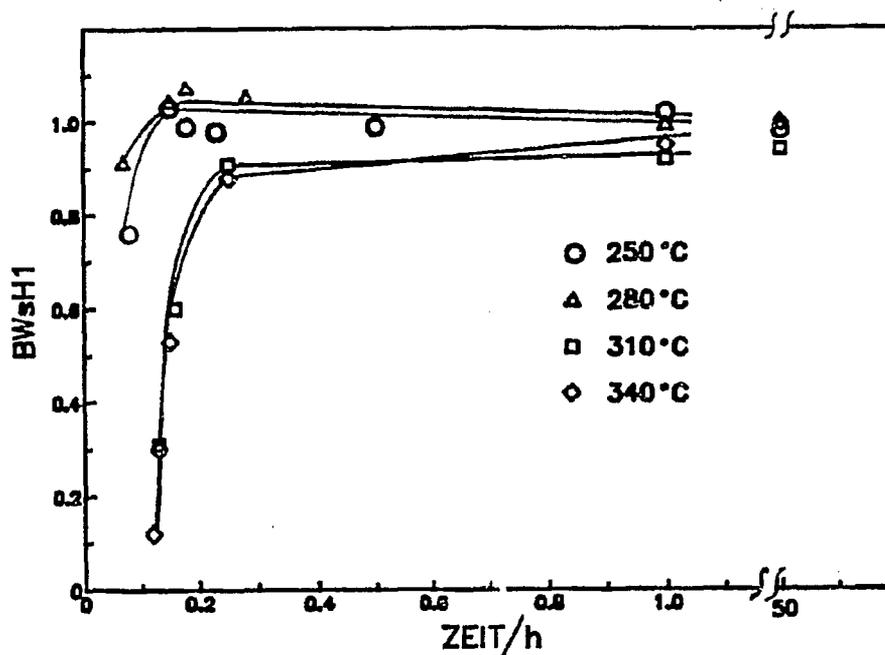


Bild 27: Olefinprimärselektivität BW_{SH1} in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12.4 K_2O ,

Druck: 10 bar, $H_2O/CO = 2$,

Raumgeschwindigkeit: 500 h^{-1}

Der "stationäre Zustand" bei der Umsetzung von Synthesegas ist bezüglich der Olefinselektivität nach einer Katalysatorlaufzeit von 50 Stunden im allgemeinen erreicht. Die Bilder 23 - 26 zeigen den Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen nach verschiedenen Synthesenzeiten für die Versuche 17.2 bis 17.5.

Zu Beginn der Synthesegasumsetzung ist die Olefinselektivität wegen ausgeprägter Olefinsekundärhydrierung gering, besonders der Ethenanteil in der C_2 -Fraktion niedrig. Mit fortschreitender Synthesedauer stellt sich das katalytische System stationär ein, und erreicht in etwa 20 h konstante Selektivitätswerte.

Aus Tabelle 14 ist zu entnehmen, daß die Synthesetemperatur bei den aufgeführten Versuchen wenig Einfluß auf die Olefinselektivität im stationären Zustand hat. $M_{a,o1,C2}$ ist bei allen Temperaturen größer als 80 Mol-%, die Nachhydrierung ist wie bei den anderen Matrix-Katalysatoren eine untergeordnete Teilreaktion.

Trägt man die Bewertungsgröße BW_{SH1} gegen die Zeit auf, so sieht man, daß bei niedriger Synthesetemperatur der Endwert nach etwa einer Stunde Synthesedauer erreicht ist. Bei 310 °C und 340 °C Synthesetemperatur stellt sich der stationäre Zustand etwas später ein (siehe Bild 27).

5.4 Produktverteilung

Zur Bewertung der Produktverteilung werden die Kettenverlängerungswahrscheinlichkeit (p_g) und der Extramethanwert herangezogen.

In der molaren Verteilung des organischen Produktes, logarithmisch aufgetragen gegen die C-Zahl wird die Wachstumswahrscheinlichkeit ($p_{g,oC,x}$) aus der Geradensteigung entnommen.

$$\lg M_n' = n \lg p_{g,oC} + \lg K$$

M_n'	Molarer Anteil der C-Zahlfraktion n am Gesamtprodukt in %
$p_{g,oC,x}$	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit $x = 1, 2, 3$ für 3 verschiedene C-Zahlbereiche
n	C-Zahl
K	Konstante

Man erkennt in Bild 28 drei Bereiche unterschiedlicher Steigung. Während $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ nach der Theorie als Wachstumswahrscheinlichkeiten anzusehen sind, wird $p_{g,oC,3}$ wahrscheinlich durch einen anderen Effekt bestimmt.

$n_{C, inters.}$, 1 Schnittpunkt zwischen den beiden Geraden, Angabe in C-Zahl

Die Bewertung des Methananteils an der Summe der Produktkohlenwasserstoffe erfolgt durch BW_{C1}

$$BW_{C1} = \frac{M_{a,(1)}/M_{a,(2)}}{M_{a,(3)}/M_{a,(4)}}$$

$M_{a(n)}$ anteilige Mole in % der C-Zahlfraktion n am Gesamtprodukt der Kohlenwasserstoffe.

Für $BW_{C1} > 1$ liegt eine relativ zu den Anteilen der C_2 , C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe zusätzliche Methanbildung vor.

5.4.1 Einfluß der Katalysatorzusammensetzung

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten $p_{g,oC,1}$ wird durch den unterschiedlichen Mangangehalt in den Matrixkatalysatoren wenig beeinflusst (Tabelle 15). Die Wachstumswahrscheinlichkeit $p_{g,oC,2}$ wird mit zunehmendem Mangananteil größer, das Produktspektrum wird zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen hin verschoben, der Schnittpunkt $n_{C, inters.}$ verlagert sich zu höheren C-Zahlen.

Für den Eisen-Titan-Katalysator wurde eine geringere Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums, $p_{g,oC,1} = 0,59$ und $p_{g,oC,2} = 0,65$ gefunden, es entstehen bevorzugt kurzkettige Moleküle.

Die Bewertung des Methananteils durch BW_{C1} ergibt ein uneinheitliches Bild, eine Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung ist nicht zu erkennen.

Tabelle 15: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf die Gesamtproduktverteilung

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysator- zusammensetzung		Versuchsparameter			Methan- selektivität BWC1	Gesamtproduktverteilung		
		Fe	X	K ₂ O	T, °C	P, bar		RG, h ⁻¹	P _{g, oC, 1}	P _{g, oC, 2}
17.2	15	100	279 Mn	12,4	250	10	500	0,68	0,79	7,0
26	27	100	560 Mn	33	250	10	500	0,68	0,74	9,8
31.1	30	100	877 Mn	43	250	20	500	0,67	0,83	8,9
32.2	31	100	1005 Mn	27	250	10	125	0,70	0,84	10,3
28	32	100	1073 Mn	33	280	10	500	0,71	0,88	10,5
5.2	1	100	688 Ti	87,3	300	11	500	0,59	0,65	11

5.4.2 Einfluß der Reduktionsparameter

Kupfer als Zusatz zur Reduktionshilfe der Katalysatoren, beeinflußt das Kettenwachstum für Kohlenwasserstoffketten nicht merklich. Vergleicht man die Versuche 9 und 10 (Tabelle 16) mit den Versuchen 17.2 und 26 (Tabelle 15) ergeben sich bei ähnlichen Eisen-Mangan-Verhältnissen der Katalysatoren für BW_{C_1} und für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit keine erheblichen Unterschiede.

Der Methangehalt bei den Versuchen 10 und 13 ist erhöht, die BW_{C_1} -Werte liegen mit 1,47 und 1,41 in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen 7.2 und 8.2. Auch hier sieht man, daß durch den Kupferzusatz zu Eisen und zu Eisen-Matrix-Katalysatoren die Methanausbeute in gleicher Weise erhöht wird.

Die beiden Versuche mit einem Titan-Katalysator zeigen, daß mit geringerer Reduktionstemperatur längerkettige Produkte zu erzielen sind.

5.4.3 Einfluß der Syntheseparameter

Mit abnehmender Raumgeschwindigkeit erniedrigt sich der Wert für das Extramethan BW_{C_1} bei den Versuchen 31 von 1,25 auf 1,11. Gleichförmig mit sinkendem BW_{C_1} geht auch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $p_{g,oC,2}$ zu kleineren Werten. Prinzipiell das gleiche Ergebnis erhält man durch die Versuche 32. Hier wird mit fallendem Druck BW_{C_1} kleiner und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ sowie $n_{C,inters.}$ nehmen zu (Tabelle 17).

Die Versuche 17 wurden zur Bestimmung der Anfangsselektivität der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung durchgeführt.

Im stationären Zustand sind Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ am größten (Reaktionstemperatur 340 °C).

Tabelle 16: Einfluß der Reduktionsparameter auf die Gesamtproduktverteilung

Such- nr.	Kat. Nr.		Katalysatorzusammen- setzung		Reduktions- parameter		Versuchsparameter		Methan- selektivität	Gesamtproduktverteilung				
	Fe	X	K ₂ O	Cu	T, °C	P, bar	T, °C	P, bar		RG, h ⁻¹	P _{g, oC, 1}	P _{g, oC, 2}	n _{c, inters}	
5	100	340	Mn	1,3	47	325	10	1200	250	10	300	0,65	0,88	9
6	100	524	Mn	2,5	59	325	10	1200	250	10	300	0,65	0,74	10
9	100	854	Mn	3,8	37	325	10	1200	250	10	300	0,56	0,77	10
1	100	688	Ti	87,3	-	275	10	1000	300	11	500	0,60	0,79	13
2	100	688	Ti	87,3	-	375	10	1000	300	11	500	0,59	0,65	11
2	100	-	-	1,2	-	375	10	1000	250	11	500	0,71	-	-
2	100	-	-	0,8	9	375	10	1000	250	11	500	0,64	0,87	12

Tabelle 17: Einfluß der Syntheseparameter auf die Gesamtproduktverteilung

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Katalysator- zusammensetzung		Versuchsparameter				Methan- selektivität BW _{C1}	Gesamtproduktverteilung			
		Fe	Mn	K ₂ O	T, °C	P, bar	RG, h ⁻¹		τ_{eff} , s	P _{g,oC,1}	P _{g,oC,2}	n _{c,inters}
30.1	29	100	877	29	235	30	100	580	1,09	0,67	0,79	9,1
30.2	29	100	877	29	235	15	100	290	1,16	0,71	0,86	11,6
30.3	29	100	877	29	235	7,5	100	145	1,14	0,70	-	-
31.1	30	100	877	43	250	20	500	75	1,25	0,67	0,83	8,9
31.2	30	100	877	43	250	20	250	150	1,13	0,74	0,82	10,4
31.3	30	100	877	43	250	20	125	300	1,11	0,71	0,80	8,8
32.1	31	100	1005	27	250	20	125	300	1,09	0,67	0,76	8,4
32.2	31	100	1005	27	250	10	125	150	0,97	0,70	0,84	10,3
17.1	15	100	279	12,4	220	10	500	68	-	-	-	-
17.2	15	100	279	12,4	250	10	500	72	0,99	0,68	0,79	7,0
17.3	15	100	279	12,4	280	10	500	76	1,83	0,70	0,79	9,0
17.4	15	100	279	12,4	310	10	500	80	1,55	0,63	0,79	8,3
17.5	15	100	279	12,4	340	10	500	84	1,29	0,73	0,82	12,0

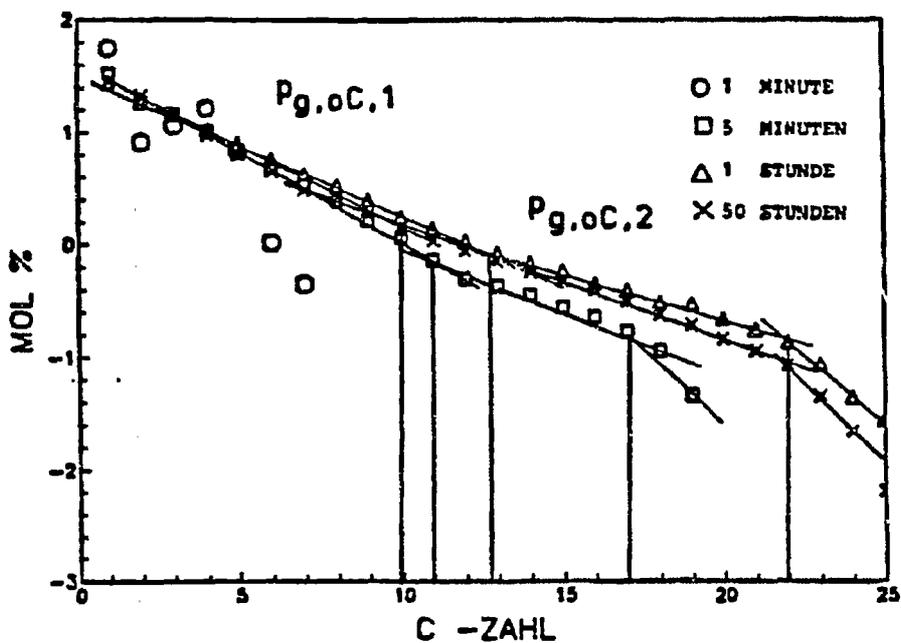


Bild 28: Logarithmische molare Produktverteilung über der C-Zahl nach verschiedenen Synthesenzeiten bei einer Synthesetemperatur von 250 °C (Versuch 17.2)

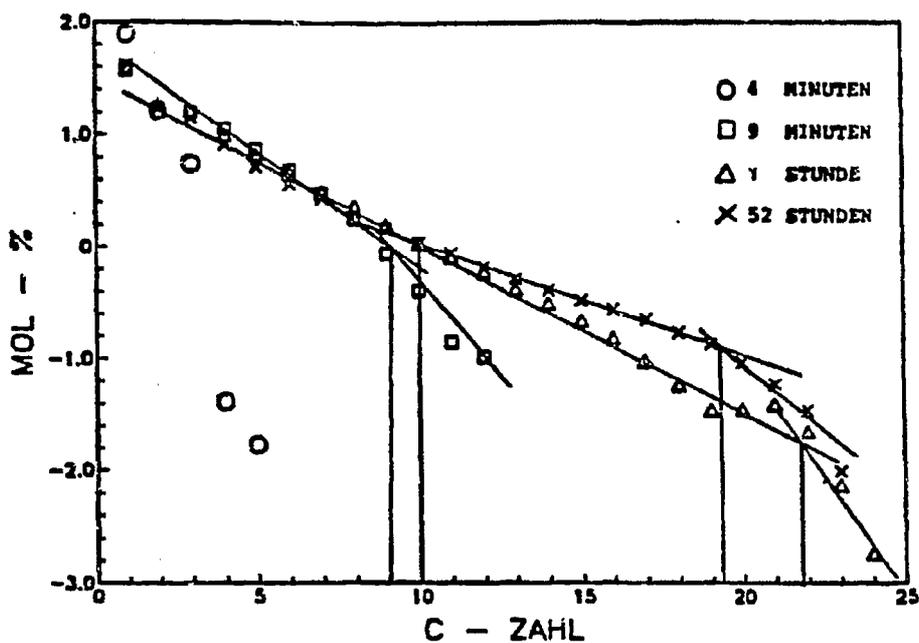


Bild 29: Logarithmische molare Produktverteilung über der C-Zahl nach verschiedenen Synthesenzeiten bei einer

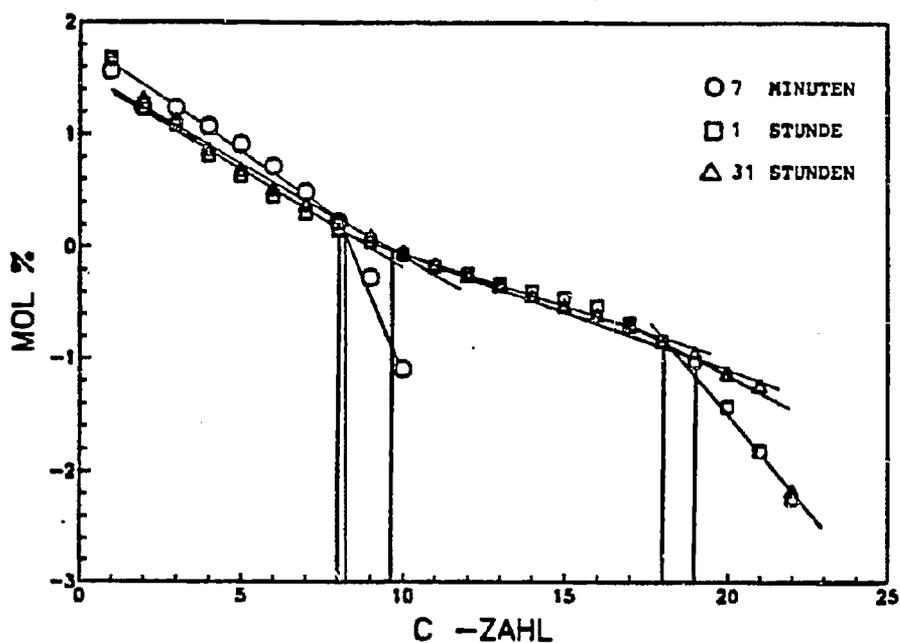


Bild 30: Logarithmische molare Produktverteilung über der C-Zahl nach verschiedenen Synthesenzeiten bei einer Synthesetemperatur von 310 °C (Versuch 17.4)

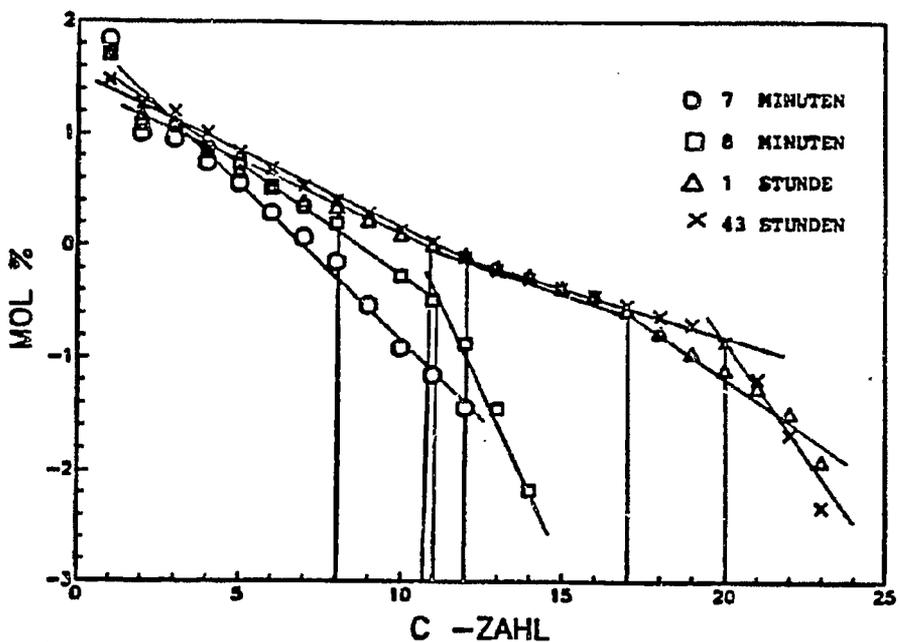


Bild 31: Logarithmische molare Produktverteilung über der C-Zahl nach verschiedenen Synthesenzeiten bei einer Synthesetemperatur von 340 °C (Versuch 17.5)

Die Bilder 28 bis 31 zeigen die Ausbildung der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Die logarithmische molare Produktverteilung ändert sich bei allen Synthesetemperaturen nach ca. 1 Stunde nur noch geringfügig. Die Werte für $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ bleiben danach über der Versuchsdauer konstant.

Führt man die Synthese längere Zeit durch, so sieht man, daß sich die Wachstumswahrscheinlichkeiten $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ langsam angleichen. Mit dem Matrixkatalysator 100 Fe 560 Mn 33 K₂O wurde die Synthese über 45 Tage durchgeführt (Versuch 26). Die Ausbeute an organischem Produkt in der Ampullengesamtprobe änderte sich zwischen dem 22sten und 37sten Tag nach Synthesebeginn nur geringfügig. Während $p_{g,oC,1}$ gleich bleibt, ändert sich $p_{g,oC,2}$ von 0,81 auf 0,74. Der Schnittpunkt $n_{C, inters.}$ entfällt.

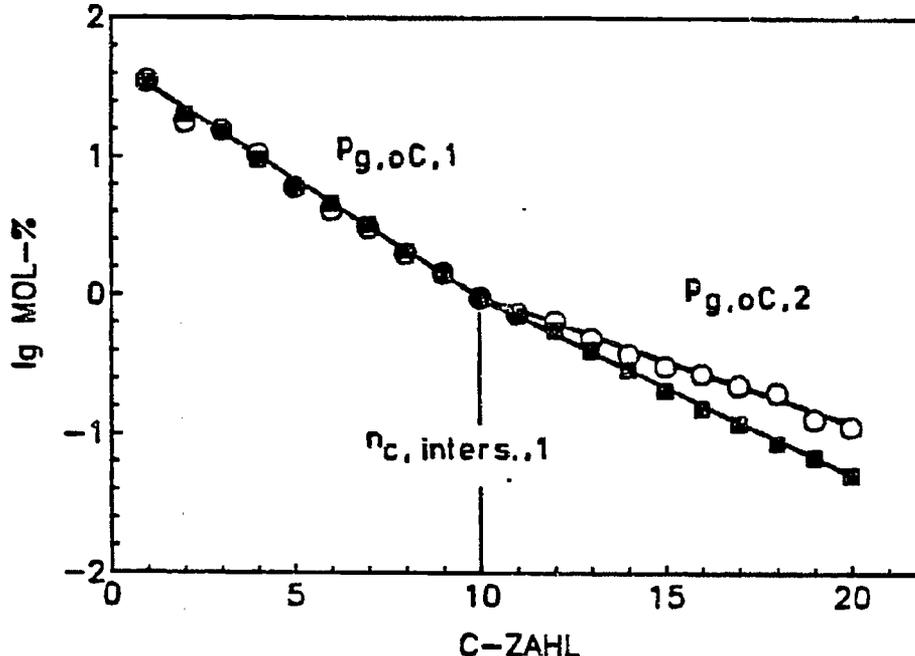


Bild 32: Logarithmische molare Verteilung der organischen Produkte für verschiedene Katalysatorlaufzeiten, Versuch 26: 100 Fe - 560 Mn - 33 K₂O

- Nach 22 Tagen Katalysatorlaufzeit
- Nach 37 Tagen Katalysatorlaufzeit

5.5 Verteilung der Monomethylisomeren

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit eisenhaltigen Katalysatoren besteht der verzweigte Anteil der Produktkohlenwasserstoffe im wesentlichen aus Monomethylisomeren. Zur Bestimmung der Anteile der monomethylverzweigten Produktkohlenwasserstoffe in der jeweiligen C-Zahlfraktion wurden die Syntheseprodukte der Versuche (30.1), (30.2), (30.3) und (32.2) ausgewählt.

In den Abbildungen 33 und 34 sind für die Produkte der ausgewählten Syntheseveruche die Ergebnisse der Vorsäulenhydrierung dargestellt. Die gezeigten Verläufe lassen sich wie folgt charakterisieren.

1. Der Anteil des 2-Methylbutans liegt ungefähr doppelt so hoch wie der des 2-Methylpropans. Der weitere Verlauf der Kurve für die 2-Methylisomeren ist zunächst von einem steilen Abfall gekennzeichnet, der sich erst bei C₇/C₈ abflacht.
2. Bei den Isomeren mit weiter innen liegender Methylgruppe (allgemein an Position x) ergibt sich beim Übergang von der C-Zahl 2x auf 2x + 1 keine derartige Verdoppelung des Anteils, stattdessen liegt nur ein geringer Anstieg mit nachfolgender, langsamer Abnahme vor.
3. Die Anteile der 2- und 3-Methylisomeren sind näherungsweise gleich groß und liegen deutlich über den der übrigen Isomeren.
4. Vergleicht man die Kurven im Bild 33 miteinander, so findet man ein Anwachsen der Anteile der Isomeren mit innenliegender Methylverzweigung bei Druckerniedrigung.

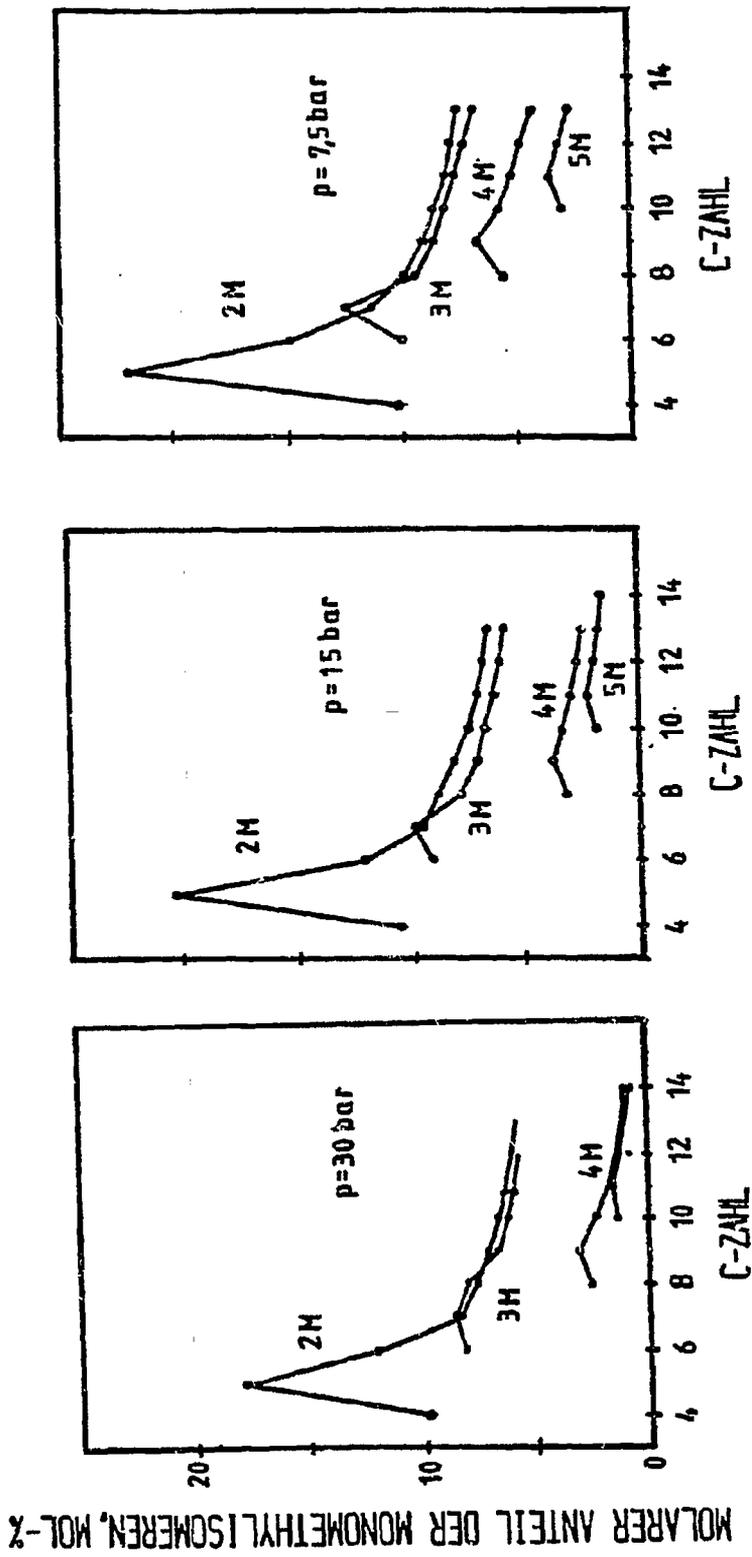


Bild 33: Molare Anteile der monomethylverzweigten in den C-Zahlfraktionen als Funktion der C-Zahl für die Syntheseversuche (30.1), (30.2), (30.3) (GC-Vorsäulenhydrierung)

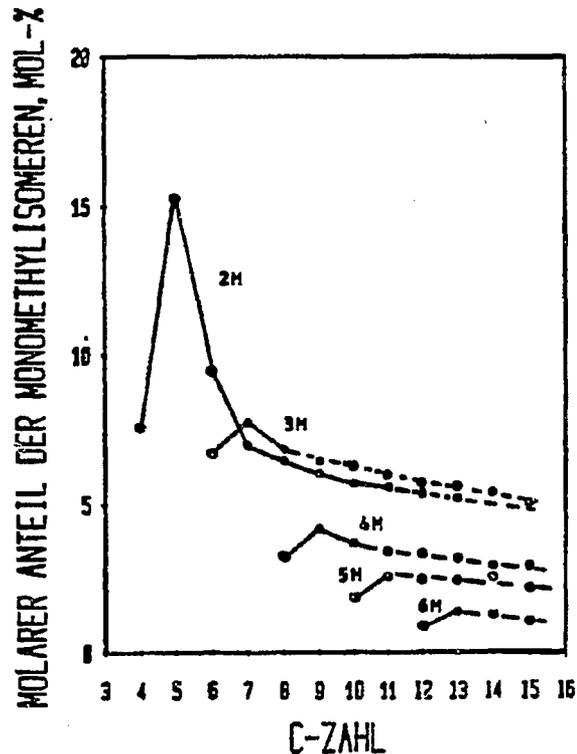


Bild 34: Molare Anteile der monomethylverzweigten Aliphaten in den C-Zahlfraktionen als Funktion der C-Zahl für den Syntheserversuch (32.2)

5.6 Alkoholelektivität

In den Bildern 35 - 38 sind für vier ausgewählte Versuche die logarithmischen molaren Anteile der n-Alkohole am Gesamtprodukt als Funktion der C-Zahl aufgetragen. Bei drei Versuchen liegt ein über den ganzen C-Zahlbereich linearer Verlauf der Kurve mit relativ steilem Abfall vor. Es handelt sich hierbei um die in den Bildern 35 und 36 dargestellten Versuche 30.2 ($p = 30$ bar) und 31.1 ($RG = 500$ 1/h) sowie um Versuch 32.1 ($p = 20$ bar) also um die Versuche bei jeweils höherem Druck bzw. höherer Raumgeschwindigkeit. Alle anderen Kurven entsprechen in ihrem Verlauf dem in den Bildern 37 und 38 wiedergegebenen Typ, d. h. sie weisen bis etwa C_5/C_6 einen linea-

ren und steilen Abfall auf, mit nachfolgendem Übergang zu einer flacheren, gleichfalls näherungsweise linearen Abnahme.

Daneben fallen auch die für Fe-Kontakte typischen relativ niedrigen Methanolanteile auf.

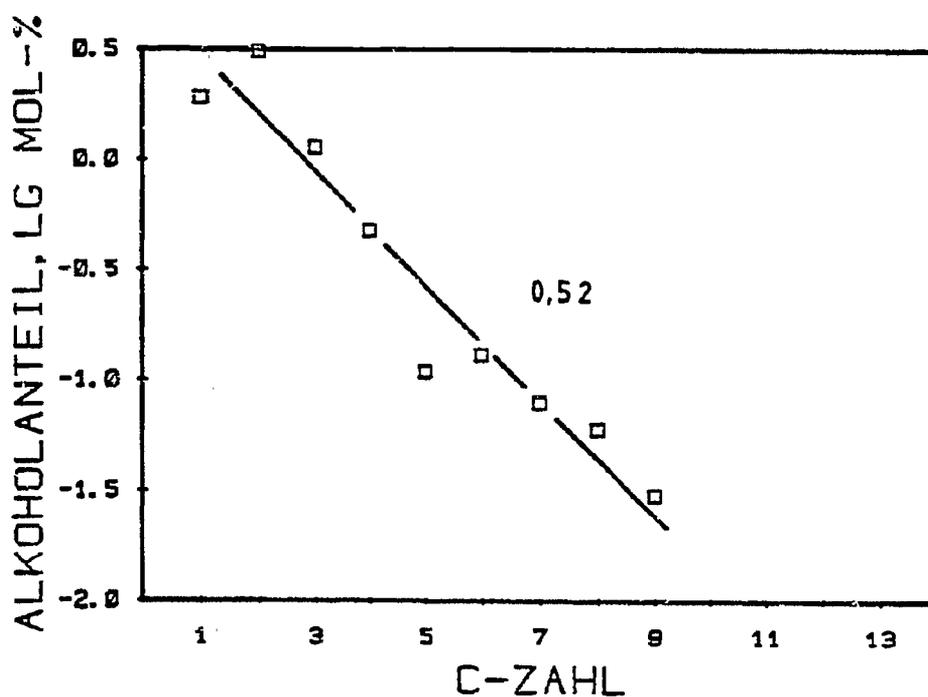


Bild 35: Logarithmische molare Anteile der n-Alkohole am Gesamtprodukt für Versuch 30.1

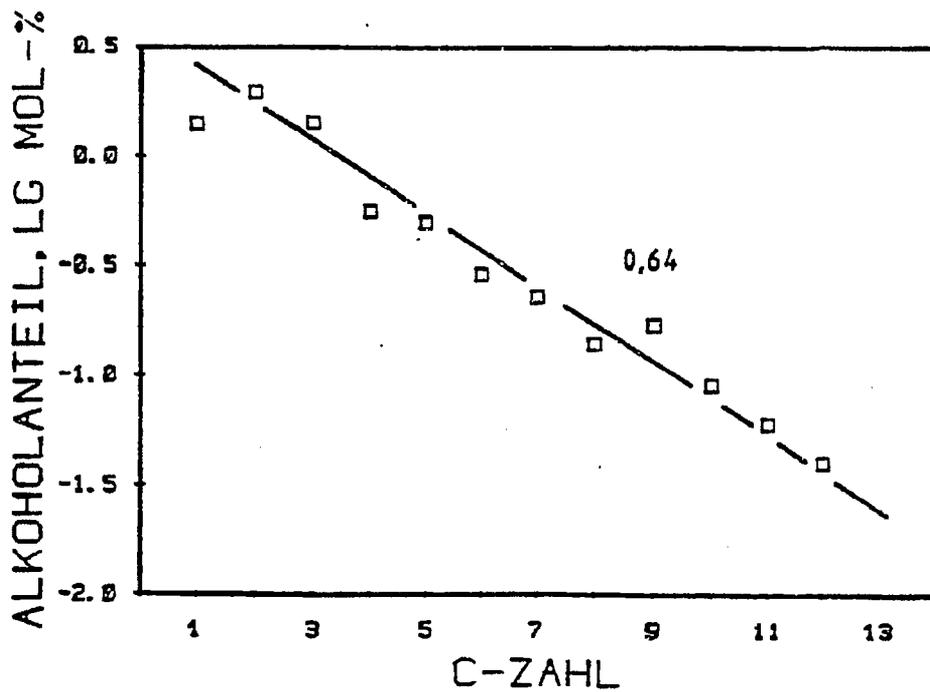


Bild 36: Logarithmische molare Anteile der n-Alkohole am Gesamtprodukt für Versuch 31.1

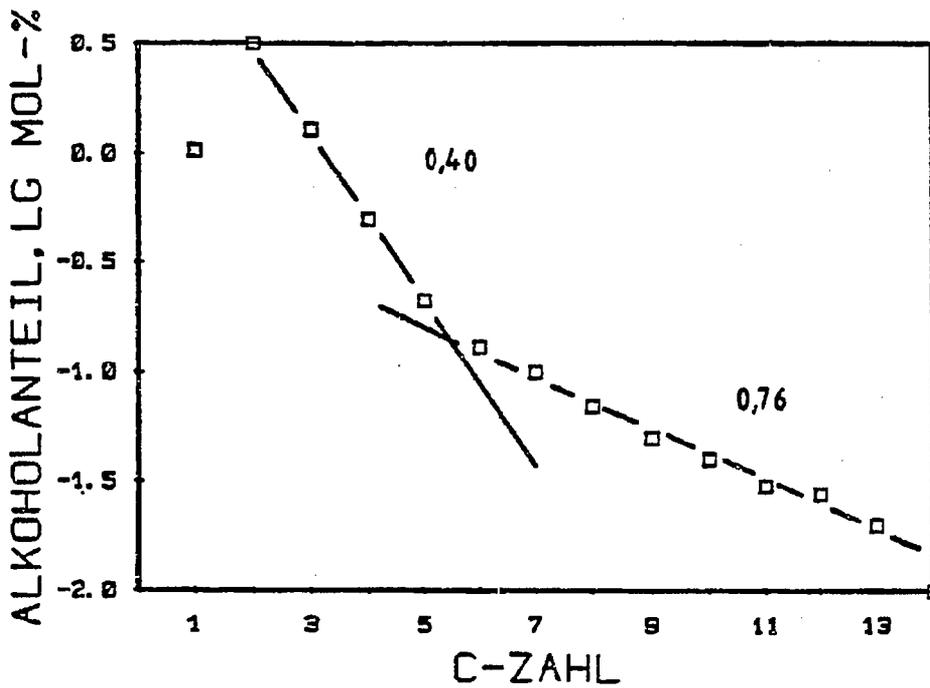


Bild 37: Logarithmische molare Anteile der n-Alkohole am Gesamtprodukt für Versuch 32.1

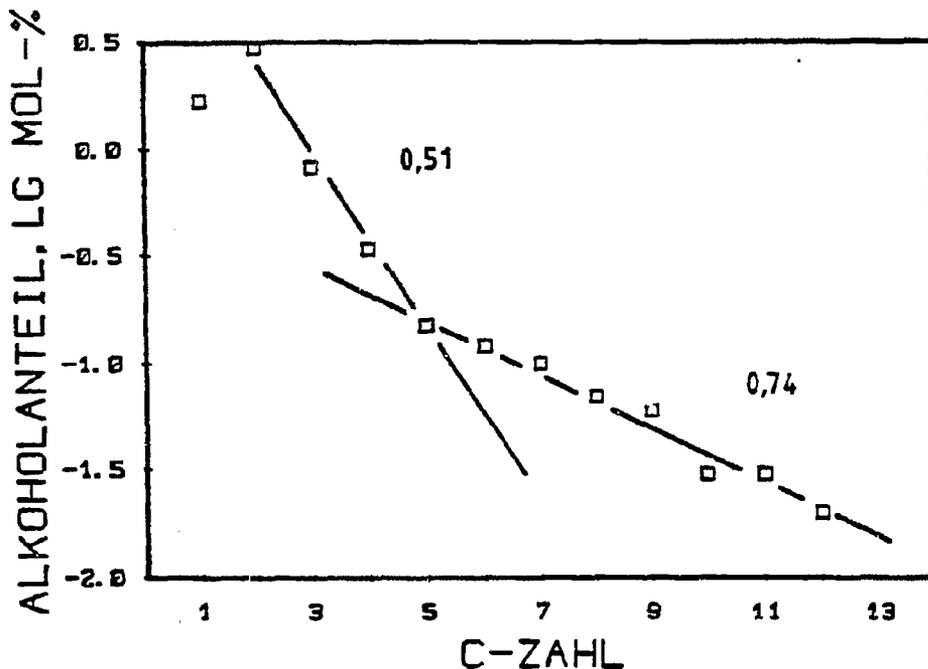


Bild 38: Logarithmische molare Anteile der n-Alkohole am Gesamtprodukt für Versuch 30.2

Betrachtet man die Bilder 35 - 38 so findet man eine deutliche Abhängigkeit der Werte für $P_{g,alc,1}$ und $P_{g,alc,2}$ von den Reaktionsbedingungen. Mit sinkendem Druck und abnehmender Raumgeschwindigkeit nimmt $P_{g,alc,1}$ ab, während $P_{g,alc,2}$ anwächst, was insofern konsistent ist, als bei den Versuchen mit dem höchsten Druck und der größten Raumgeschwindigkeit $P_{g,alc,1}$ und $P_{g,alc,2}$ zusammenfallen und ein einheitlich linearer Verlauf entsteht. Insgesamt gesehen liegt $P_{g,alc,1}$ aber mit Werten zwischen 0,4 und 0,6 deutlich unter dem für das Gesamtprodukt im Anfangsbereich geltenden Wert von etwa 0,7, während $P_{g,alc,2}$ - sofern vorhanden - mit Werten zwischen 0,7 und 0,8 darüber liegt.

Die gefundenen Geradensteigungen unterscheiden sich deutlich von denen der Produktkohlenwasserstoffe. Die $p_{g,oC,1}$ -Werte der Kohlenwasserstoffe z. B. liegen über 0,6.

6 ANFANGSSELEKTIVITÄT

6.1 Einführung

Die zeitlichen Änderungen der Selektivität und der Aktivität zu Synthesebeginn unter Berücksichtigung der Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator wurden untersucht.

6.2 Versuchsparameter

Es werden fünf Versuche (Versuchsreihe 17) besprochen, bei welchen die Synthesetemperatur von 220 °C in 30 °C-Schritten bis auf 340 °C gesteigert wurde.

Alle anderen Bedingungen der Katalysatorvorbehandlung und der Synthese wurden konstant gehalten, der Reaktionsdruck betrug 10 bar, die Raumgeschwindigkeit 500 h⁻¹ und die Synthesegaszusammensetzung H₂/CO = 2.

Es wurde der Katalysator 15 (Fe : Mn : K₂O = 100 : 279 : 12,4; in Massenteilen) mit der dreifachen Menge an Quarz vermischt eingesetzt.

Versuchsparameter:

	Temperatur T (°C)	Druck p (bar)	Raum- geschwindigkeit RG (h ⁻¹)	Dauer t (h)	Gasart
Trocknung	350	10	1000	10	N ₂
Reduktion	350	10	1000	50 - 72*	H ₂
Synthese	220 → 340	10	500	50	H ₂ /CO

* Es wurde so lange reduziert bis kein weiteres Reduktionswasser mehr nachweisbar war.

6.3 Kohlenstoffbilanzen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Die Bilder 39 - 43 beschreiben den zeitlichen Verlauf der Kohlenstoffströme.

Bei 220 °C Reaktionstemperatur (Bild 39) ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch klein (über 90 C-% unumgesetztes CO).

Vergleicht man die Bilder 40 - 43 so findet man folgende Abhängigkeiten:

- Anstieg des CO-Umsatzes mit der Temperatur
- Anstieg der Ausbeute an organischen Verbindungen und Anstieg der CO₂-Ausbeute mit zunehmender Synthesetemperatur
- Sowohl bei 250 °C Reaktionstemperatur (Bild 40), als auch bei 280 °C Reaktionstemperatur durchläuft die Rest-CO-Kurve ein Maximum bei 10 Minuten und nimmt dann ab. Die Abnahme deutet darauf hin, daß der Katalysator während der Synthese aktiviert wird.

Bei 250 °C Reaktionstemperatur ($U_{CO} = 80,3 \%$) nach 50 Stunden Laufzeit ist der Katalysator besonders aktiv.

- Vollständiger CO-Umsatz wird während der ersten 5 - 7 Minuten (bei 280 °C (Bild 41), 310 °C (Bild 42), 340 °C (Bild 43) erhalten.
- Eine relativ flache Summenkurve wurde bei 310 °C (Bild 42) und 340 °C (Bild 43) erhalten, dies entspricht einer relativ langen Kohlenstoffabscheidung.

Der "stationäre Zustand" wird mit zunehmender Synthesetemperatur später erreicht. Die Fläche zwischen der CO₂-Kurve und der Kurve des organischen Produktes nimmt mit steigender Reaktionstemperatur ab. Dies entspricht einer Abnahme der Kohlen-

stoffabscheidung. Bei 310 °C und 340 °C (Bild 42 und 43) erreicht die Kohlenstoffabscheidung (ermittelt aus der Differenz der Summenkurve zum Wert 100 %) erst nach 20 Stunden einen Wert kleiner als 10 %.

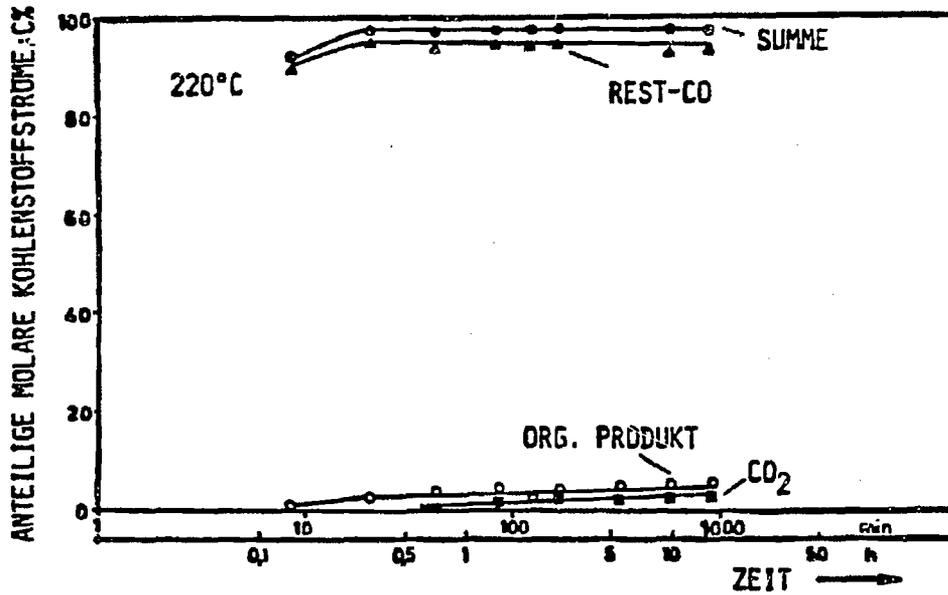


Bild 39: Zeitliche Änderung der anteiligen molaren Kohlenstoffströme

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12,4 K₂O

Reaktionstemperatur: 220 °C, Druck: 10 bar,

H₂/CO = 2; Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

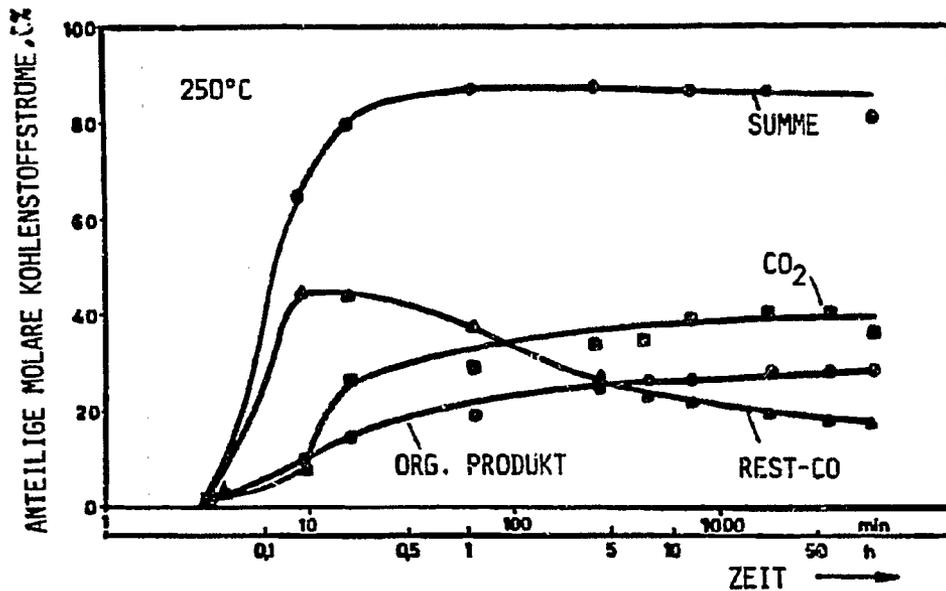


Bild 40: Zeitliche Änderung der anteiligen molaren Kohlenstoffströme

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12,4 K₂O

Reaktionstemperatur: 250 °C, Druck: 10 bar,

H₂/CO = 2; Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

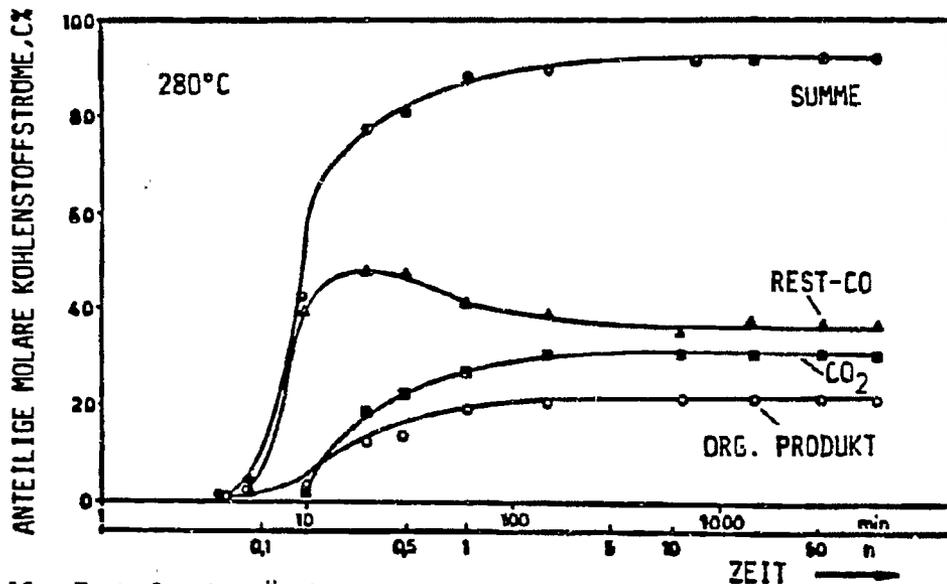


Bild 41: Zeitliche Änderung der anteiligen molaren Kohlenstoffströme

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12,4 K₂O

Reaktionstemperatur: 280 °C, Druck: 10 bar,

H₂/CO = 2; Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

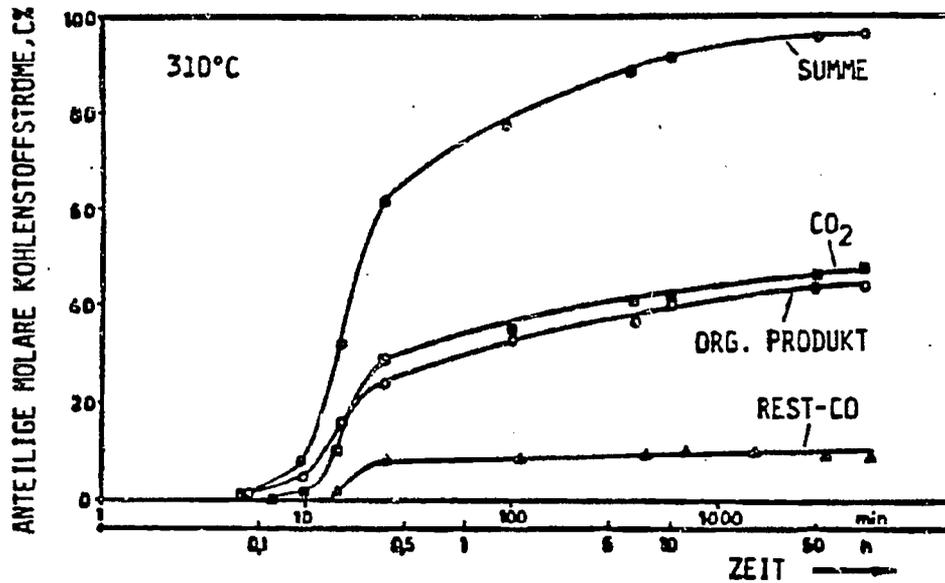


Bild 42: Zeitliche Änderung der anteiligen molaren Kohlenstoffströme

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12,4 K₂O

Reaktionstemperatur: 310 °C, Druck: 10 bar,

H₂/CO = 2; Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

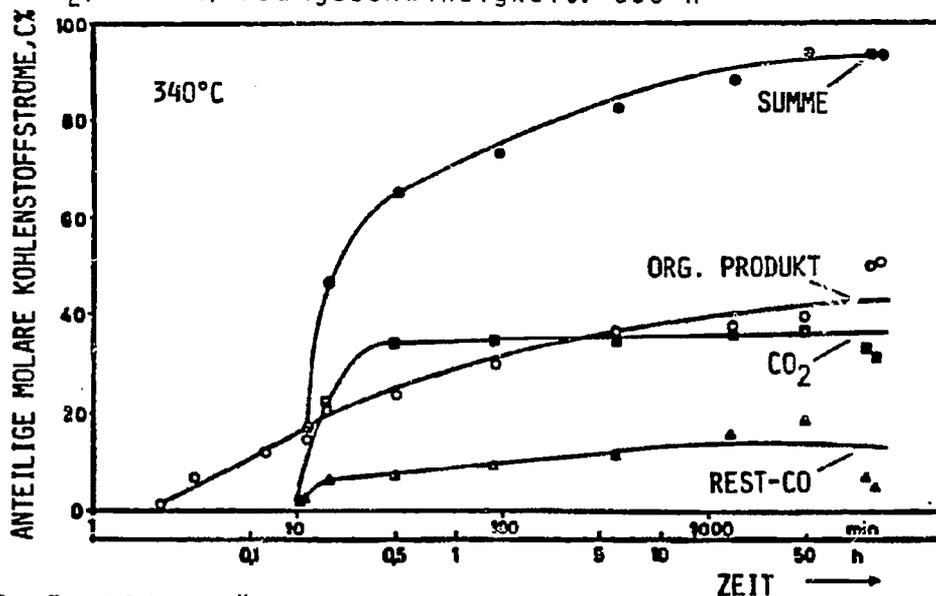


Bild 43: Zeitliche Änderung der anteiligen molaren Kohlenstoffströme

Katalysator: 100 Fe - 279 Mn - 12,4 K₂O

Reaktionstemperatur: 340 °C, Druck: 10 bar,

H₂/CO = 2; Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

7 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG

Neben der kinetischen Bewertung durch Aktivität und Selektivität wurden die Katalysatoren durch physikalisch-chemische Methoden charakterisiert. Mit einem Gerät vom Typ Sorptomatic 1800 (Carlo Erba) wurden nach der statisch-volumetrischen Methode Adsorptionsisothermen für Stickstoff bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ und für Wasserstoff bei 0 bis $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Aus der Tieftemperatur N_2 -Adsorption wurden die spezifische Oberfläche pro Gramm Katalysator sowie das spezifische Porenvolumen und der mittlere Porenradius für Poren mit einem Radius von maximal 50 nm bestimmt. Aus dem Desorptionsast der Isothermen wurden die Porenradienverteilungen ermittelt. Die Wasserstoff-Adsorption diente als relatives Maß für die aktive Katalysatoroberfläche.

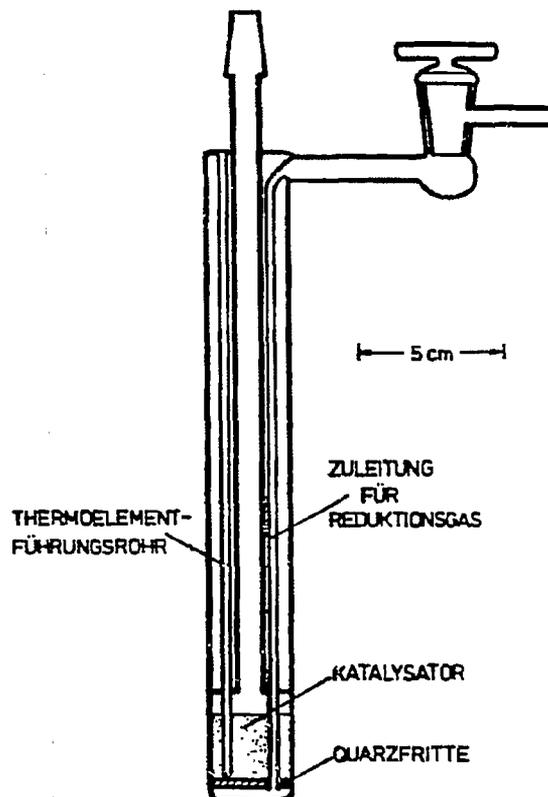


Bild 44: Quarzglas-Probenbürette

Die Adsorptionsmessungen wurden in speziellen Probenbüretten aus Quarzglas durchgeführt (Bild 44). In diesen Probengefäßen konnten die Katalysatoren reduziert, mit Inertgas gespült und im Hochvakuum ($p < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) evakuiert werden. Darüberhinaus wurden CO/H₂-Umsetzungen bei 1 bar in den Büretten durchgeführt und die gebrauchten Katalysatoren im selben Gefäß durch N₂-Adsorption und H₂-Chemisorption charakterisiert.

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Porosimeter 200 /Carlo Erba) wurden das spezifische Porenvolumen, der mittlere Porenradius, die spezifische Oberfläche sowie die Porenradienverteilung für Poren mit Radien von 4 bis 3000 nm bestimmt. Im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt und mittels Röntgenmikroanalyse die Verteilung der Elemente an der Katalysatoroberfläche untersucht.

7.1 Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen und mittlerer Porenradius

Die spezifische Oberfläche pro Gramm Katalysator A_s wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller /14, 15/ aus der Tieftemperaturadsorption von Stickstoff (-196 °C) berechnet. Der Platzbedarf eines N₂-Moleküls wird dabei zu $0,162$ nm² angenommen. Das spezifische Porenvolumen V_p wird nach der Gurvitsch-Regel /16/ aus dem bei einem relativen Druck $p_{ads}/p_0 = 0,98$ adsorbierten Volumen bestimmt, damit wird das Volumen der Poren mit einem Radius kleiner 50 nm erfaßt.

$$V_p = V_{ads} \cdot \rho_{N_2,l} / \rho_{N_2,g} \quad [V_p] = \text{cm}^3/\text{g} \quad (1)$$

$\rho_{N_2,l}$ = Dichte des flüssigen Stickstoffs

$\rho_{N_2,g}$ = Dichte des gasförmigen Stickstoffs

Nimmt man an, daß es sich bei den Poren um zylindrische Hohlräume handelt, so kann man einen mittleren Porenradius, R_m , berechnen.

$$R_m = 2 V_p / A_s \quad \left[R_m \right] = \text{nm} \quad (2)$$

Die Porenradienverteilung im Meso- und Makroporenbereich wurden mittels Quecksilberporosimetrie nach einer Methode von Ritter und Drake /17, 18/ bestimmt. Der Radius der Poren, die bei einem bestimmten Druck mit Quecksilber gefüllt werden läßt sich berechnen aus

$$R_p = \frac{2 \sigma \cdot \cos \theta}{p} \cdot 10^4$$

σ = Oberflächenspannung
 θ = Benetzungswinkel
 p = Druck

Durch Einsetzen der Stoffdaten von Quecksilber ($\sigma = 0,48 \text{ N/m}$, $\theta = 141,5^\circ$) erhält man

$$R_p = \frac{7500}{p} \quad \left[R_p \right] = \text{nm}$$

Das in einem Radienbereich vorliegende Porenvolumen ΔV_p wird durch die Absenkung einer Hg-Säule in einer Kapillaren mit 3 mm Innendurchmesser ermittelt. Der maximal erreichbare Druck beträgt bei dem verwendeten Gerät 2000 bar. Damit können Poren mit einem Radius größer 3,8 nm erfaßt werden. Um die einzelnen Messungen unabhängig vom tatsächlich erzielten maximalen Druck vergleichen zu können, wurden die spezifische Oberfläche A_s , das spezifische Porenvolumen V_p sowie der mittlere Porenradius R_m jeweils für Poren im Bereich $4 \text{ nm} \leq k_p \leq 3000 \text{ nm}$ berechnet.

7.1.1 Oxidische Katalysatorvorläufer

Der Einfluß der Zusammensetzung und der Trocknungstemperatur auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius von oxidischen Katalysatorvorläufern ist in Tabelle 18 dargestellt. Bei den Proben 10 und 12 handelt es sich um alkalisierte Eisenoxidfällungen, die aus Eisennitratlösungen mit K_2CO_3 gefällt wurden (10), bzw. mit wäßriger Ammoniaklösung (12) gefällt und dann im Rotationsverdampfer mit wäßriger K_2CO_3 -Lösung alkalisiert wurden. Bei der

Fällung mit Ammoniaklösung und anschließend alkalisieren kann der K_2O -Gehalt im Katalysator wesentlich genauer eingestellt werden, die Fällung mit K_2CO_3 ergibt jedoch eine gleichmäßige Verteilung des K_2O im Feststoff (vgl. Kapitel 7.3). Die Katalysatorvorläufer 14 und 16 wurden durch gemeinsame Fällung aus Eisennitratlösung und Aluminiumnitrat (14) bzw. Mangannitrat (16) hergestellt.

Tabelle 18: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und der Trocknungstemperatur auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius von oxidischen Katalysatorvorläufern. Ergebnisse der N_2 -Adsorption bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Katalysator	$T_{tr.}$ $^\circ\text{C}$	V_m cm^2/g	A_s m^2/g	V_p cm^3/g	R_m nm
12 (Fe-2,6K ₂ O)	250	26,27	115,2	0,212	3,7
	450	8,11	35,5	0,148	8,3
10 (Fe-15K ₂ O)	250	26,11	114,5	n. b.	n. b.
	450	7,26	31,8	0,036	2,3
14 (Fe-20Al ₂ O ₃ -16K ₂ O)	250	54,36	238,4	0,250	2,1
	450	36,86	161,6	0,167	2,1
16 (Fe-346Mn-23,3K ₂ O)	250	12,03	52,8	0,117	4,4
	450	9,52	41,7	0,159	7,6

Bei allen vier Proben nimmt die spezifische Oberfläche durch die Erhöhung der Trocknungstemperatur ab, bei den Proben 10 und 12 auf rund 30 % des Wertes bei $250\text{ }^\circ\text{C}$. Die Zugabe von Al_2O_3 vergrößert die spezifische Oberfläche um einen Faktor 2 und stabilisiert sie, so daß man nach dem Trocknen bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ rund 70 % des ursprünglichen Wertes erhält. Durch Zugabe von Manganoxid erhält man nach dem Trocknen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ eine spezifische Oberfläche von $52,8\text{ m}^2/\text{g}$, die bei der $200\text{ }^\circ\text{C}$ höheren Trocknungstemperatur auf $41,7\text{ m}^2/\text{g}$ ($\approx 80\%$) zurückgeht. Das spezifische Porenvolumen nimmt bei den Katalysatorvorläufern 12 und 14 mit steigender Temperatur ab, Manganoxid bewirkt

dagegen eine Zunahme von V_p . Für die Al_2O_3 -haltige Probe ist der mittlere Porenradius unabhängig von der Vorbehandlung, bei den Katalysatorvorläufern 12 und 16 wird R_m durch Erhöhung der Trocknungstemperatur verdoppelt.

Die Erhöhung des K_2O -Gehaltes bewirkt eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der oxidischen Proben (Tabelle 19) und eine Zunahme des spezifischen Porenvolumens. Eine Ausnahme bildet hier nur die mit K_2CO_3 gefällte Probe 10.

Tabelle 19: Einfluß des Alkaligehaltes auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius von oxidischen Katalysatorvorläufern nach Trocknung bei 450 °C. Ergebnisse der N_2 -Adsorption bei -196 °C

Katalysator	K_2O -Gehalt Gew-%	V_m , cm^3/g	A_s , m^2/g	V_p , cm^3/g	R_m nm
17 (Fe)	0	4,23	18,6	0,075	8,1
18 (Fe-2,4 K_2O)	1,6	7,00	30,7	0,037	2,4
12 (Fe-2,6 K_2O)	1,7	8,11	35,5	0,148	8,3
19 (Fe-10,1 K_2O)	6,3	11,57	50,7	0,144	5,7
10 (Fe-15 K_2O)	9,8	7,26	31,8	0,036	2,3

Die Katalysatorvorläufer 18 und 19 wurden durch Alkalisieren, ausgehend von der Eisenoxidfällung 17 hergestellt. Die N_2 -Adsorptionsisothermen sind in Bild 45 dargestellt. Mit steigendem K_2O -Gehalt wird bei gleichem Druck mehr Stickstoff adsorbiert.

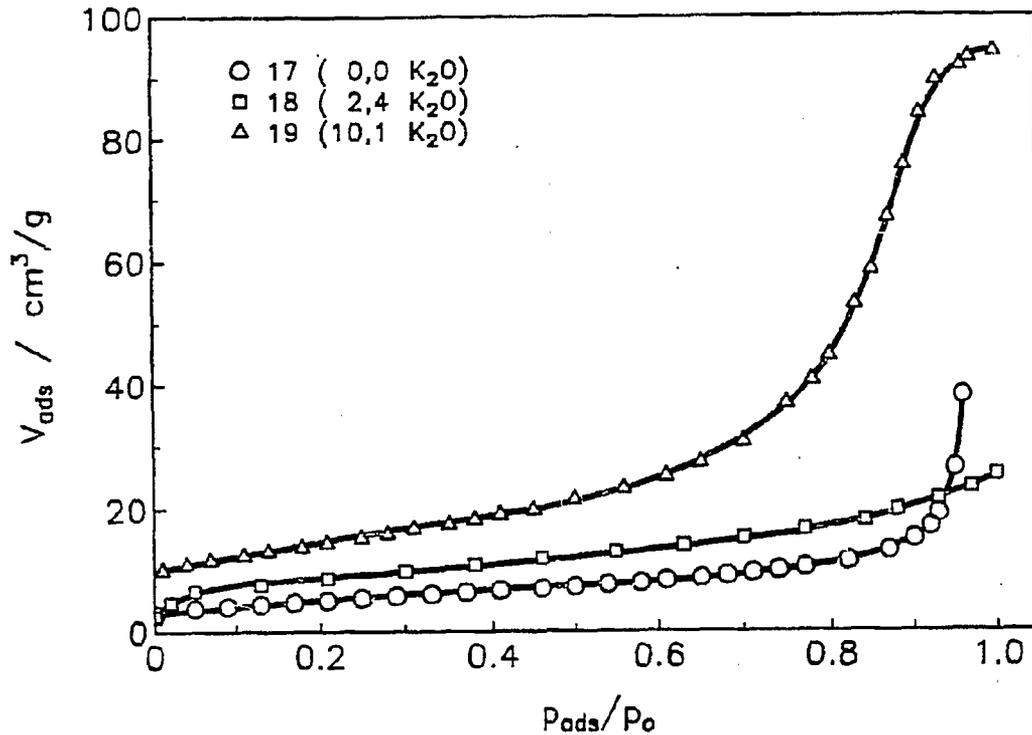


Bild 45: Stickstoffadsorptionsisothermen bei -196 °C für oxidische Katalysatorvorläufer mit unterschiedlichem Alkaligehalt, nach Trocknung bei 450 °C

Die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie untersuchten oxidischen Proben wurden, nach dem Trocknen bei 160 °C im Trockenschrank, vor Versuchsbeginn bei 25 °C rund 30 Minuten bei 10^{-3} mbar evakuiert. In der Tabelle 20 werden die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie für Poren mit einem Radius von 4 bis 3000 nm mit denen der N_2 -Adsorption bei -196 °C verglichen.

Die nach der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen liegen bei allen Proben über den durch Hg-Porosimetrie bestimmten Werten, d. h. bei allen Katalysatorvorläufern ist ein Anteil an Poren mit Radien kleiner 4 nm vorhanden. Besonders deutlich wird dies bei der Probe 14, hier wird durch die

Tabelle 20: Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffadsorption bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Quecksilberporosimetrie. Proben vor den Adsorptionsmessungen bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum und vor der Hg-Porosimetrie bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ an Luft getrocknet

Katalysator	N ₂ -Adsorption			Hg-Porosimetrie ²⁾		
	A _s m ² /g	V _p ¹⁾ cm ³ /g	R _m ¹⁾ nm	A _s m ² /g	V _p cm ³ /g	R _m nm
12 (Fe-2,6K ₂ O)	115,2	0,212	3,7	44,0	0,163	7,4
10 (Fe-15K ₂ O)	114,5	n. b.	n. b.	52,1	0,155	5,9
14 (Fe-20Al ₂ O ₃ -16K ₂ O)	238,4	0,250	2,1	11,7	0,032	5,5
15 (Fe-279Mn-12,5K ₂ O)	49,3	0,083	3,4	32,6	0,406	24,9
16 (Fe-346Mn-23,3K ₂ O)	52,8	0,117	4,4	35,5	0,521	29,4

1) gültig für Poren mit $R_p \leq 50\text{ nm}$

2) gültig für Poren mit $4\text{ nm} \leq R_p \leq 3000\text{ nm}$

Zugabe von Al₂O₃ ein mikroporöses System erzeugt mit einem mittleren Porenradius von 2,1 nm (N₂-Adsorption), nur rund 5 % der Gesamtoberfläche liegen in Poren mit einem Radius zwischen 4 nm und 3000 nm vor. Bei den Eisen-Manganoxidproben 15 und 16 werden zwei Drittel der Gesamtoberfläche von Poren im Meso- und Makroporenbereich gebildet, das mit der Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen liegt bei diesen Proben um einen Faktor 5 über dem Wert aus der N₂-Adsorption, daraus ergeben sich die für oxidische Katalysatorvorläufer relativ großen mittleren Porenradien von rund 25 nm und 30 nm, dies stellt eine der Besonderheiten des Systems Eisen/Manganoxid dar.

7.1.2 Reduzierte Katalysatoren

Bei den durch Adsorptionsmessungen charakterisierten Proben wurde die Reduktion mit Wasserstoff in den Adsorptionsbüretten durchgeführt. Der Reduktionsgrad und der Reduktionsverlauf wurden dabei zum einen gravimetrisch bestimmt aus dem Gewichtsverlust der Katalysatoren und zum anderen durch Auffangen des bei der Reduktion gebildeten Wassers in mit Kieselgel und Molekularsieb 5A gefüllten Trockenröhrchen und anschließender gravimetrischer Bestimmung der Wassermenge (vgl. Kap. 4). Beim Vergleich der beiden Methoden treten Abweichungen beim Reduktionsgrad von bis zu 10 % auf. Da bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes der Proben weniger Fehlerquellen vorhanden sind, werden im folgenden nur diese Werte angegeben. Zum Ermitteln des Reduktionsverlaufes bei Syntheseversuchen im Festbettreaktor, bei denen die reduzierten Katalysatoren nicht mehr gewogen werden können, ist die Genauigkeit der Trockenröhrchen-Methode ausreichend.

In Bild 46 ist der Verlauf der Reduktion bei 280 °C und 350 °C für den alkalisierten Eisenfällungskatalysator 10 (Fe - 15 K₂O) dargestellt. Bei der höheren Temperatur ist die Reduktion deutlich schneller, hier ist als Ergänzung auch der Endwert der Reduktion bei 350 °C aus einer weiteren Meßreihe eingetragen, der nach 144 Stunden zu einem Reduktionsgrad von 99,6 % führt.

Die Reduktionen wurden in sechs Teilschritten durchgeführt, nach jedem Teilschritt wurde der Katalysator mit Stickstoff gespült und dann bei 450 °C im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) entgast, anschließend wurden jeweils N₂-Adsorptionsmessungen bei -196 °C und H₂-Adsorptionsmessungen bei 60 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Stickstoffadsorptionsmessungen zeigt Tabelle 21. Die spezifischen Oberflächen der beiden bei 450 °C im Hochvakuum vorbehandelten Proben weisen einen Unterschied von weniger als 1 % auf, die mittleren Porenradien liegen mit

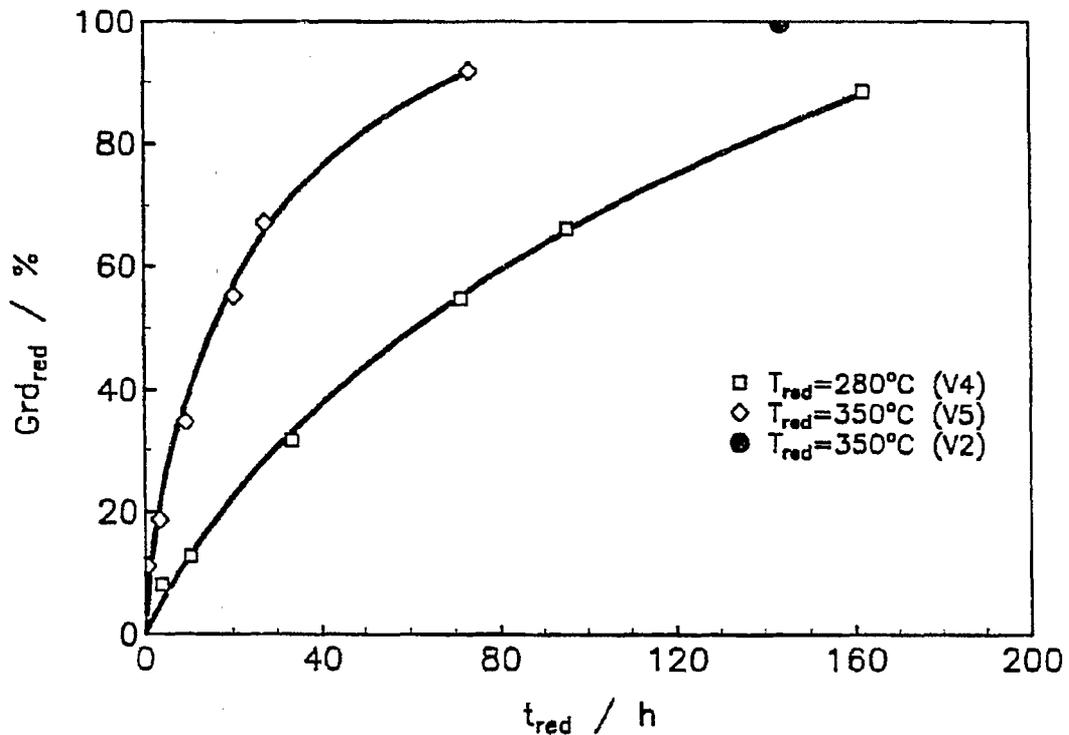


Bild 46: Verlauf der Reduktion mit Wasserstoff bei 280 °C und 350 °C für den alkalisierten Eisenkatalysator 10 (Fe - 15 K₂O), $\dot{V}_{H_2, n} = 7.2 \text{ l/h}$

rund 2 nm an der Grenze zwischen Mikro- und Mesoporenbereich. Das spezifische Porenvolumen nimmt bei beiden Temperaturen nach dem ersten Reduktionsteilschritt zu, dies bedingt in Kombination mit der gleichzeitigen Abnahme der spezifischen Oberfläche ein Ansteigen des mittleren Porenradius. Bei weiterer Reduktion wird das spezifische Porenvolumen kleiner. In Bild 47 sind die Werte für die spezifische Oberfläche aus Tabelle 21 als Funktion des Reduktionsgrades graphisch dargestellt. Bei der tieferen Reduktionstemperatur (280 °C) ändert sich die Oberfläche ab einem Reduktionsgrad von 50 % nur noch geringfügig, bei der höheren Reduktionstemperatur (350 °C)

Tabelle 21: Einfluß des Reduktionsgrades auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius für den alkalisierten Eisenfällungskatalysator 10 (Fe-15K₂O). Ergebnisse der N₂-Adsorption bei -196 °C nach Trocknung bei 450 °C und Reduktion bei 280 °C und 350 °C

T _{red} °C	Grd _{red} %	t _{red} h	V _m cm ³ /g	A _s m ² /g	V _p cm ³ /g	R _m nm
280	0	-	7,26	31,8	0,036	2,3
	8,2	3,7	5,49	24,1	0,049	4,1
	12,9	10,4	5,09	22,3	0,041	3,7
	31,6	33,2	3,39	14,8	0,017 ¹⁾	2,3
	54,8	71,3	2,93	12,9	0,015 ²⁾	2,3
	66,2	95,2	2,84	12,5	0,018	2,9
	88,4	162,2	2,75	12,0	0,019	3,2
350	0	-	7,21	31,6	0,030	1,9
	11,2	0,5	4,73	20,8	0,049	4,7
	18,8	3,3	3,75	16,4	0,022	2,7
	34,7	9,3	3,17	13,9	0,017	2,4
	55,2	20,2	2,62	11,5	0,015	2,6
	67,1	27,4	2,34	10,3	0,013	2,5
	91,8	73,3	1,77	7,8	0,012	3,1
350	99,6	143,7	1,75	7,7	0,016	4,2

1) bei $p_{ads}/p_0 = 0,93$

2) bei $p_{ads}/p_0 = 0,95$

sinkt A_s ab einem Reduktionsgrad von 20 % linear und erreicht bei Grd_{red} = 90 % einen gegenüber der Reduktion bei 280 °C um 35 % geringeren Endwert. Ein Vergleich mit dem aus einer getrennten Meßreihe ermittelten Wert bei vollständiger Reduktion bei 350 °C zeigt, daß durch weitere Reduktion keine wesentliche Abnahme der spezifischen Oberfläche erzielt wird.

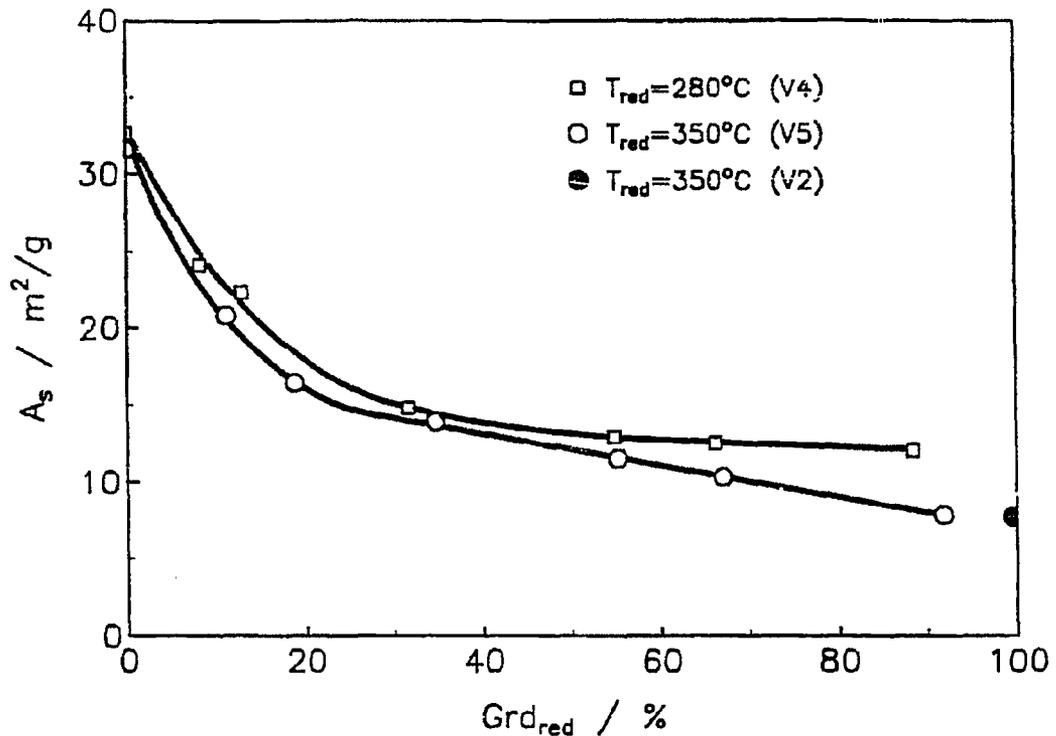


Bild 47: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad und von der Reduktionstemperatur für den Eisenfällungskatalysator 10 (Fe - 15 K₂O)

Der Einfluß der Katalysatorzusammensetzung sowie der Vorbehandlung auf die Struktur von reduzierten Eisenfällungskatalysatoren zeigt Tabelle 22. Die Zugabe von Al₂O₃ (14) stabilisiert die Struktur des Katalysators auch bei der Reduktion, gleichzeitig wird die Reduktion erschwert und man erreicht maximale Reduktionsgrade von rund 40 %. Vergleicht man die Ergebnisse für Katalysator 12 (FeK) und Katalysator 15 (FeMnK) so erkennt man, daß Manganoxid keine Stabilisierung der Katalysatorstruktur bewirkt. Bei allen vier Katalysatoren bewirkt eine Erhöhung der Reduktionstemperatur eine Verringerung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens.

Tabelle 22: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und der Vorbehandlung auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius von Eisenfällungskatalysatoren. Ergebnisse der N₂-Adsorption bei -196 °C

Katalysator	T _{tr} °C	T _{red} °C	Grd _{red} %	V _m cm ³ /g	A _s m ² /g	V _p cm ³ /g	R _m nm
12 (Fe-2,6K ₂ O)	250	350	95,0	3,01	13,2	0,020	3,0
	250	280	75,3	3,97	17,4	0,030	3,4
	450	280	100	4,47	19,6	0,023	2,3
14 (Fe-20Al ₂ O ₃ -16K ₂ O)	250	350	39,0	12,10	53,1	0,094	3,6
	250	280	38,5	23,32	102,3	0,284 ¹⁾	-
	450	280	32,5	18,41	80,7	0,135 ²⁾	-
15 (Fe-279Mn-12,5K ₂ O)	250	350	-	2,88	12,6	0,032	5,1
	250	280	-	5,07	22,2	0,032 ³⁾	-
10 (Fe-15K ₂ O)	450	350	91,8	1,77	7,8	0,012	3,1
	450	280	88,4	2,75	12,0	0,019	3,2

1) bei $P_{ads}/P_0 = 0,91$

2) bei $P_{ads}/P_0 = 0,86$

3) bei $P_{ads}/P_0 = 0,92$

Die N₂-Adsorptionsisothermen für drei Katalysatoren mit unterschiedlichem Kaliumgehalt nach der Reduktion bei 350 °C sind in Bild 48 dargestellt. Im Gegensatz zu Bild 45 nimmt nach der Reduktion das bei gleichem Druck adsorbierte N₂-Volumen ab. K₂O stellt keinen strukturellen Promotor dar, wie man aus Messungen an oxidischen Katalysatorvorläufern fälschlich schließen könnte.

Für Messungen nach der Hg- porosimetrie-Methode mußten die reduzierten Proben an Luft in andere Probengefäße umgefüllt

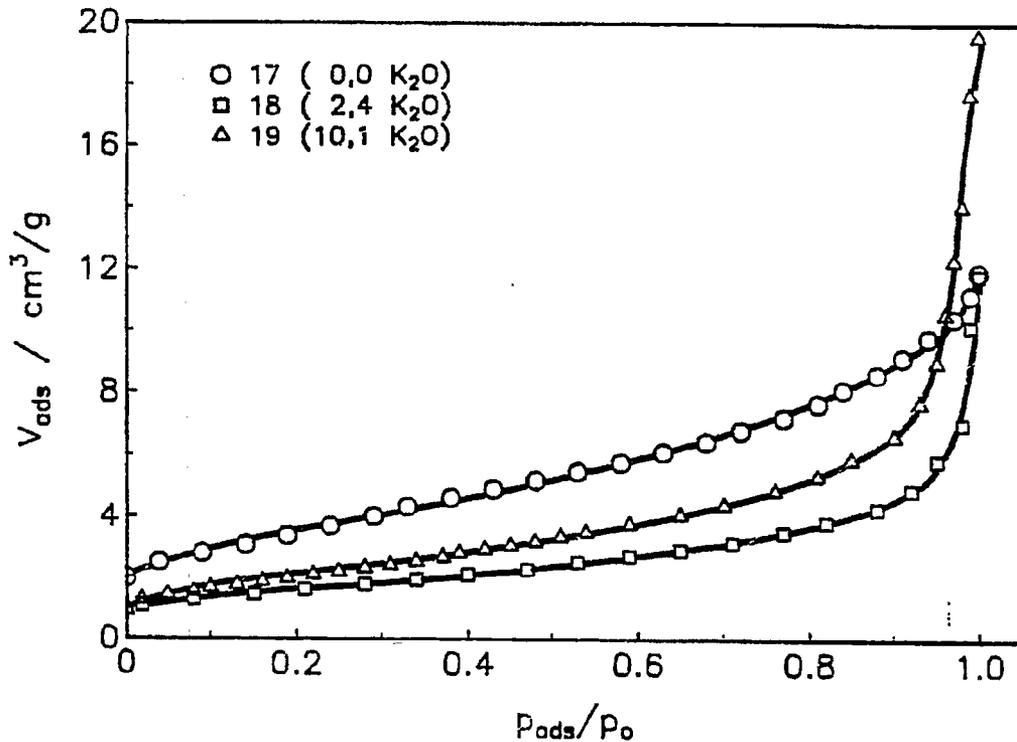


Bild 48: Stickstoffadsorptionsisothermen bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ für Eisenfällungskatalysatoren mit unterschiedlichem Alkali-gehalt, nach Trocknung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ und Reduktion bei $350\text{ }^\circ\text{C}$

werden. Durch Abkühlen der Katalysatoren auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ vor dem Öffnen der Bürette und nach einer Haltedauer von 6 Stunden langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die reduzierten Proben passiviert. Beim Umfüllen an Luft wurde bei keinem Katalysator eine Erwärmung oder gar ein Aufglühen wie es beim Oxidieren bei Raumtemperatur auftreten kann, beobachtet.

Trotzdem beobachtet man bei besonders aktiven Katalysatoren (12, 14, 17), daß die spezifische Oberfläche nach der Hg-Methode über dem Wert aus der Stickstoffadsorption liegt, dies kann möglicherweise durch eine teilweise Oxidation der Katalysatoren bedingt sein (Tabelle 23). Bei den inaktiveren Katalysatoren, die hohe Mengen an Kalium oder Manganoxid als Promo-

toren enthalten, werden mit beiden Methoden ähnliche Werte für A_s erhalten. Bei allen Katalysatoren wird das spezifische Porenvolumen durch die Reduktion gesteigert (Hg-Porosimetrie), bei den beiden Eisen-Manganoxid-Katalysatoren berechnet man sehr große mittlere Porenradien. Diese Katalysatoren besitzen relativ große Transportporen, die einen schnelleren Stofftransport ermöglichen /19/, wodurch auch das verringerte Auftreten von Sekundärreaktionen bei der CO/H₂-Umsetzung (z. B. Hydrierung von primär gebildeten α -Olefinen) mit diesen Kontakten teilweise erklärt werden kann.

Tabelle 23: Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffadsorption bei -196 °C und der Quecksilberporosimetrie für Eisenfällungskatalysatoren nach Reduktion bei 350 °C

Katalysator	N ₂ -Adsorption			Hg-Porosimetrie ²⁾		
	A_s m ² /g	V_p ¹⁾ cm ³ /g	R_m ²⁾ nm	A_s m ² /g	V_p cm ³ /g	R_m nm
17 (Fe)	13,0	0,017	2,6	18,8	0,239	25,4
12 (Fe-2,6K ₂ O)	13,2	0,020	3,0	27,4	0,367	26,8
10 (Fe-15K ₂ O)	7,8	0,012	3,1	8,0	0,326	81,5
14 (Fe-20Al ₂ O ₃ -16K ₂ O)	53,1	0,094	3,6	79,5	0,340	8,6
15 (Fe-279Mn-12,5K ₂ O)	12,6	0,032	5,1	11,9	0,456	76,6
16 (Fe-346Mn-23,3K ₂ O)	8,9	0,017	3,8	9,9	0,555	112,1

1) gültig für Poren mit $P_p \leq 50$ nm

2) gültig für Poren mit 4 nm $\leq P_p \leq 3000$ nm

7.2 Porenradienverteilung

Aus dem Desorptionsast der Stickstoffadsorptionsisothermen bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden nach einer Methode von Barrett, Joyner und Halenda /20/ die Porenradienverteilungen im Mesoporenbereich ($2\text{ nm} \leq R_p \leq 50\text{ nm}$) ermittelt. Die Porenradien werden nach der Kelvingleichung und einem Korrekturfaktor nach Wheeler /21/ der die Multischichtadsorption berücksichtigt, berechnet. Das Porenvolumen in einem Radienbereich wird aus dem im zugehörigen Druckbereich desorbierten Gas bestimmt. Porenradienverteilungen im Meso- und Makroporenbereich wurden mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt.

7.2.1 Porenradienverteilung von oxidischen Katalysatorvorläufern

Beim Trocknen der oxidischen Katalysatorvorläufer im Vakuum kommt es zu einer Veränderung des spezifischen Porenvolumens durch Sintern. Das Ausmaß dieser Veränderung hängt von der Katalysatorzusammensetzung und von der Trocknungstemperatur ab. In der Tabelle 24 ist das Porenvolumen unterteilt in fünf Radienbereiche, die Summe ($2 - 50\text{ nm}$) sowie deren Anteil am spezifischen Porenvolumen dargestellt. Bei dem alkalisierten Eisenoxid (12) und der Eisen-Manganoxidprobe (16) wird durch Erhöhung der Trocknungstemperatur die Verteilung zu höheren Porenradien hin verschoben, beim Katalysatorvorläufer 16 wird gleichzeitig das spezifische Porenvolumen vergrößert. Durch Promotierung mit Al_2O_3 (14) erzeugt man ein mikroporöses System, der größte Teil (72 - 64 %) des spezifischen Porenvolumens liegt in Poren $< 2\text{ nm}$ vor.

In den Bildern 49 und 50 sind Ergebnisse der Hg-Porosimetrie in kumulativer Darstellung für alkalisierte Eisenoxide (Bild 49) und für mit Manganoxid promotierte Katalysatorvorläufer (Bild 50) jeweils nach Trocknung bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

Tabelle 24: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und der Trocknungstemperatur auf die Porenradialverteilung von drei oxidischen Katalysatorvorläufern

Katalysator	T_{tr} °C	V_p cm ³ /g	Porenvolumen, 10 ⁻³ cm ³ /g							Summe (2 - 50 nm)	% von V_p
			2 - 4 nm	4 - 6 nm	6 - 8 nm	8 - 10 nm	10 - 50 nm				
12 (Fe-2,6K ₂ O)	250	0,212	73,3	18,3	8,6	6,4	34,4	141,0	67		
	450	0,148	10,1	14,1	16,1	15,1	71,6	127,0	86		
14 (Fe-20Al ₂ O ₃)	250	0,250	58,0	2,3	1,0	0,4	2,7	64,4	26		
	450	0,167	35,6	6,3	2,7	1,5	1,0	47,1	28		
16 (Fe-346Mn-23,3K ₂ O)	250	0,117	15,2	12,7	11,5	9,5	37,8	86,7	74		
	450	0,159	13,5	16,0	18,3	20,6	66,8	135,2	85		

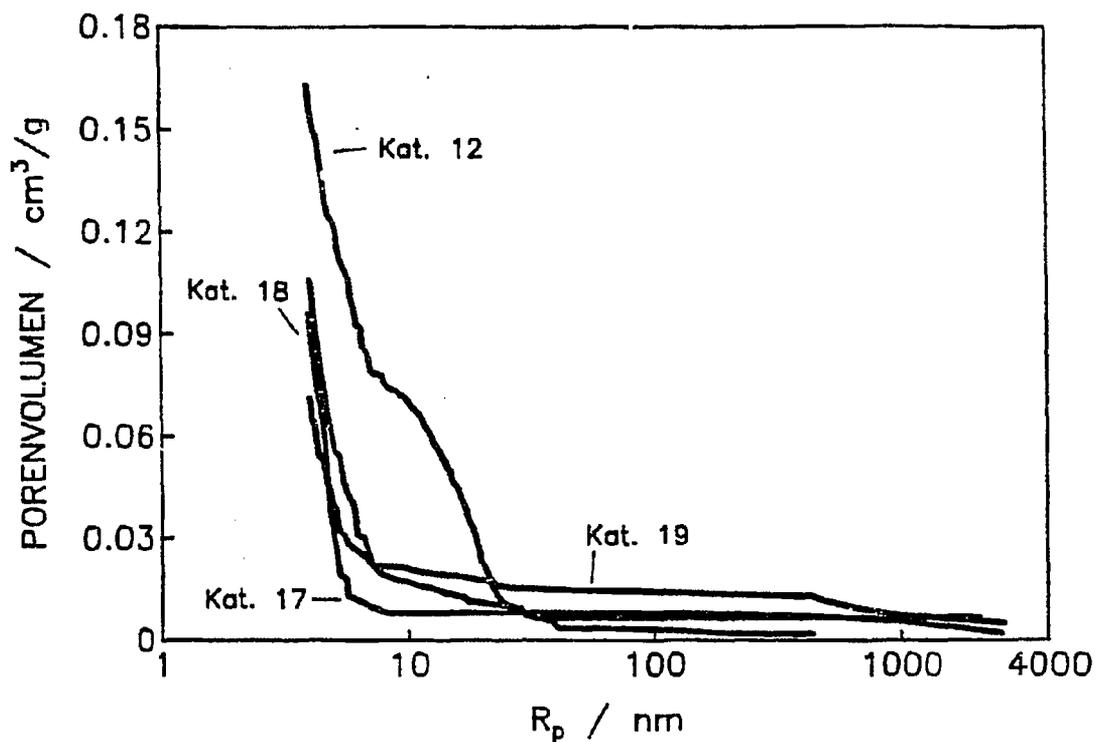


Bild 49: Kumulative Porenradienverteilung aus Hg-Porosimetrie für alkalisierte Eisenoxid-Katalysatorvorläufer, Proben bei 160 °C getrocknet

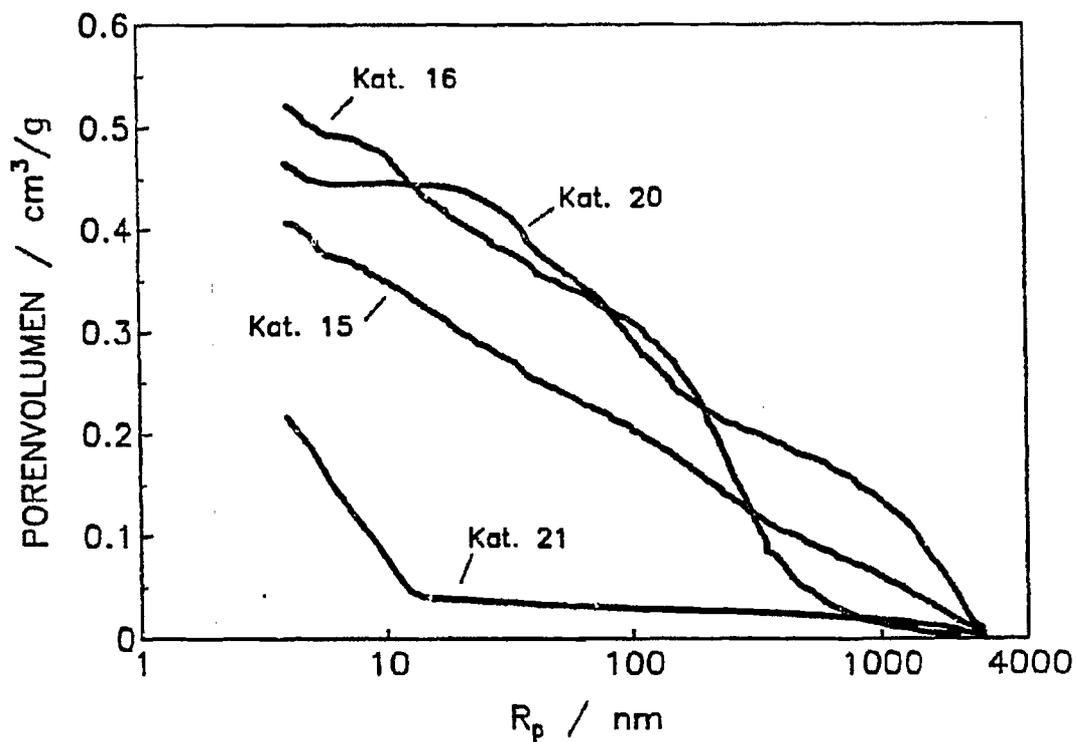


Bild 50: Kumulative Porenradienverteilung aus Hg-Porosimetrie für Eisen-Manganoxid-Katalysatorvorläufer, Proben bei 160 °C getrocknet

Bei den alkalisierten Eisenoxiden liegen nach der Trocknung bei 160 °C hauptsächlich Poren mit Radien kleiner 10 nm vor. Das Porenvolumen im Bereich $4 \text{ nm} \leq R_p \leq 3000 \text{ nm}$ liegt zwischen 0,07 und $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ein Einfluß des Kaliumoxids auf die Porenradienverteilung ist nicht erkennbar. Bei den Eisenoxid-Manganoxid-Katalysatorvorläufern erkennt man mit zunehmendem Mangangehalt eine Zunahme des Porenvolumens im Bereich $10 \text{ nm} \leq R_p \leq 1000 \text{ nm}$. Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmten Porenvolumina ($4 \text{ nm} \leq R_p \leq 1000 \text{ nm}$) liegen zwischen 0,45 und $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$, eine Ausnahme bildet nur der Katalysatorvorläufer 21 (Fe - 53 Mn) bei dem Eisen die Überschußkomponente darstellt.

7.2.2 Porenradienverteilung von reduzierten Katalysatoren

Die Porenradienverteilungen für den alkalisierten Eisenkatalysator 10 in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad zeigt Tabelle 25. Bei beiden Reduktionstemperaturen (280 °C und 350 °C) steigt nach dem ersten Reduktionsschritt ($\text{Grd}_{\text{red}} = 8,2 \%$ bzw. $11,2 \%$) das spezifische Porenvolumen an. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Poren mit $R_p \leq 4 \text{ nm}$ zu, 72 - 74 % des spezifischen Porenvolumens liegen im Bereich größer 2 nm. Wird der Reduktionsgrad gesteigert, so nimmt V_p ab. Der Anteil der Poren im Bereich $2 \text{ nm} \leq R_p \leq 50 \text{ nm}$ durchläuft ein Minimum ($50 \div 55 \%$ von V_p). Bei hohen Reduktionsgraden ($\approx 90 \%$) wird die Verteilung wieder zu größeren Porenradien verschoben. Die vollständige Reduktion bei 350 °C ($\text{Grd}_{\text{red}} = 99,6 \%$) bewirkt ein leichtes Ansteigen des spezifischen Porenvolumens und eine Zunahme des Anteils der Poren größer 2 nm (73 % von V_p).

In den Bildern 51 und 52 sind die kumulativen Porenradienverteilungen aus der Hg-Porosimetrie für reduzierte Eisen- bzw. Eisen-Manganoxid-Katalysatoren aufgetragen.

Die Reduktion bewirkt bei den Eisenkatalysatoren eine Zunahme des Porenvolumens, hauptsächlich durch die Bildung von Poren im Bereich $10 \text{ nm} \leq R_p \leq 100 \text{ nm}$ (Bild 51). Vergleicht man

Tabelle 25: Einfluß des Reduktionsgrades auf die Porenradialverteilung für den alkalisierten Eisenfällungskatalysator 10 (Fe - 15 K₂O). Ergebnisse der N₂-Adsorption bei -196 °C nach Trocknung bei 450 °C und Reduktion bei 280 °C bzw. 350 °C

T _{red} °C	Grd _{red} %	V _D cm ³ /g	Porenvolumen, 10 ⁻³ cm ³ /g						Summe	% von V _D
			2 - 4 nm	4 - 6 nm	6 - 8 nm	8 - 10 nm	10 - 50 nm			
280	0	0,036	7,8	2,9	1,3	0,7	2,6	15,3	43	
	8,2	0,049	5,4	4,4	4,4	4,7	16,3	35,2	72	
	12,9	0,041	10,8	7,8	2,6	1,5	4,3	27,0	66	
	31,6	0,017 ¹⁾	2,8	1,7	1,2	0,8	1,9	8,4	49	
	54,8	0,015 ²⁾	2,3	1,2	0,8	0,6	2,5	7,4	49	
	66,2	0,018	2,5	1,5	1,1	0,8	4,9	10,8	60	
350	88,4	0,019	3,0	1,9	1,4	1,2	4,3	11,8	62	
	0	0,030	6,0	1,9	0,9	0,3	2,0	11,2	37	
	11,2	0,049	6,4	7,0	10,7	8,4	3,6	36,1	74	
	18,8	0,022	4,1	2,5	1,7	1,0	2,9	12,2	55	
	34,7	0,017	3,0	1,5	0,9	0,7	2,6	8,7	51	
	55,2	0,015	2,4	1,4	1,0	0,7	2,8	8,3	55	
350	67,1	0,013	1,9	1,2	0,8	0,6	2,7	7,2	55	
	91,8	0,012	1,6	1,0	0,8	0,5	3,6	7,5	63	
	99,6	0,016	1,8	1,2	1,0	1,0	6,7	11,7	73	

1) bei P_{ads}/P₀ = 0,93

2) bei P_{ads}/P₀ = 0,95

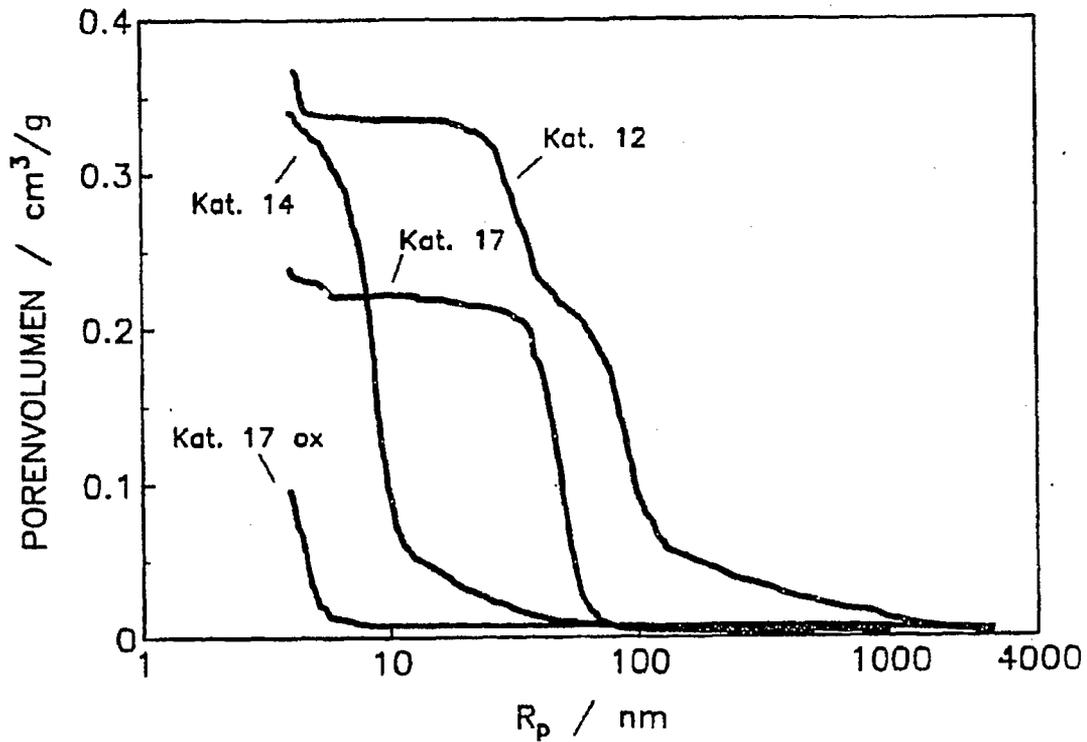


Bild 51: Kumulative Porenradienverteilung aus Hg- porosimetrie. Proben nach Reduktion bei 350 °C bzw. nach Trocknung bei 160 °C (17 ox)

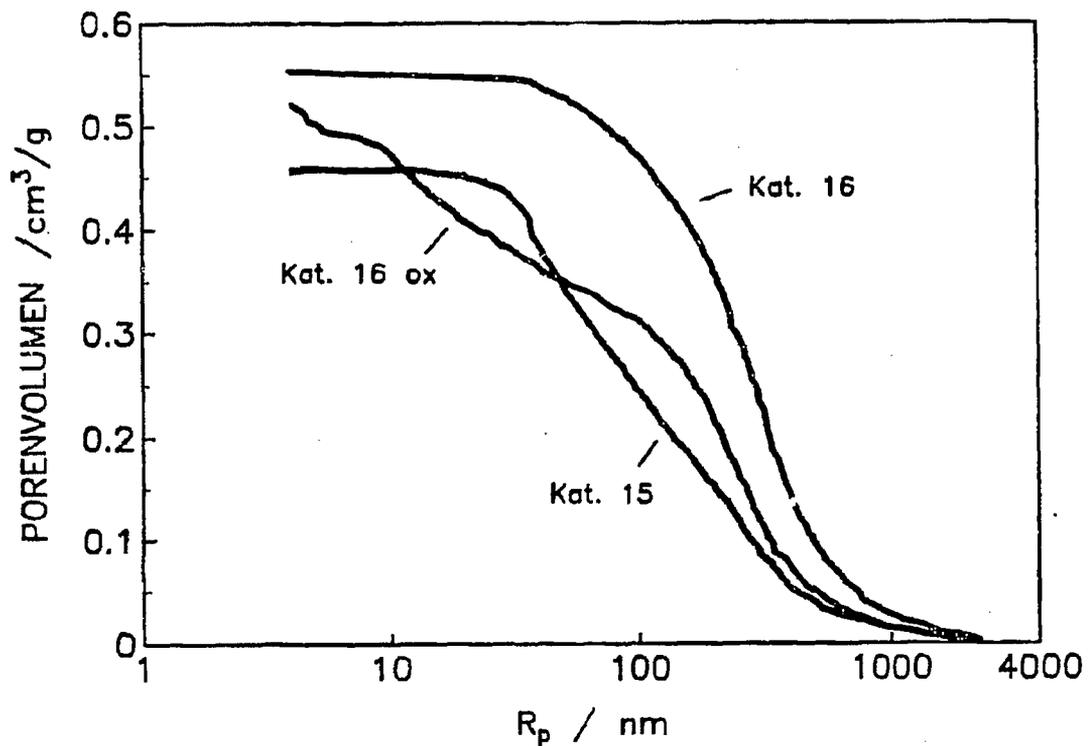


Bild 52: Kumulative Porenradienverteilung aus Hg- porosimetrie für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren, Proben nach Reduktion bei 350 °C (15, 16) bzw. nach Trocknung bei 160 °C (16 ox)

Katalysator 17 vor und nach der Reduktion, so ist das Porenvolumen beim reduzierten Katalysator um einen Faktor 3 größer als beim oxidischen Katalysatorvorläufer, das Maximum in der Porenradienverteilung liegt nach der Reduktion zwischen 20 und 50 nm. Bei dem Eisen-Aluminiumoxid-Katalysator 14 wird durch die Reduktion das Porenvolumen ebenfalls vergrößert, das Maximum in der Radienverteilung liegt aber weiterhin unter $R_p = 10$ nm.

Bei Eisen-Manganoxid-Katalysatoren wird das Porenvolumen durch die Reduktion ebenfalls vergrößert, das Maximum in der Verteilung liegt oberhalb 100 nm (Bild 52). Vergleicht man die Ergebnisse für den Katalysator 16 nach der Reduktion bei 350 °C und nach dem Trocknen bei 160 °C so erkennt man, daß das Porenvolumen kaum von der Reduktion beeinflusst wird, der Anteil der Poren mit $R_p > 100$ nm nimmt jedoch deutlich zu.

7.3 Wasserstoffchemisorption

Für Eisenkatalysatoren gibt es derzeit kein Standardverfahren, mit dem die metallische Oberfläche ermittelt werden kann /22/, auch die von Brunauer und Emmett /23/ vorgeschlagene CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen ist mit Unsicherheiten behaftet. Nach einer IUPAC-Empfehlung wird Wasserstoff als Adsorptionsgas vorgeschlagen /24/. Bei pulverförmigen, porösen Katalysatoren werden keine Sättigungsbelegungen wie sie bei Eisenfilmen beobachtet werden ($1,6 \cdot 10^{15}$ H-Atome/cm², /25/) erreicht, der Begriff der vollständigen Bedeckung ist für diese Systeme nicht klar definiert /26/.

Die Wasserstoffadsorption bei Temperaturen oberhalb 0 °C diente als relatives Maß zur Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche, als Bewertungsgröße wurde die H₂-Aufnahme bei 60 °C und 1 bar eingeführt.

Mit dem reinen Eisenkatalysator 17 wurden bei Variation der Adsorptionstemperatur um jeweils 60 °C im Bereich von 0 °C bis 240 °C fünf Isothermen aufgenommen. Der maximale Druck p_{ads}

betrug dabei rund 1600 mbar. Bild 53 zeigt, daß von 60 °C bis 240 °C die Maximalbelegung mit H₂ mit steigender Temperatur abnehmen und daß die bei 0 °C gemessene Isotherme noch tiefer als die bei 240 °C gemessene liegt. Diese Beobachtungen decken sich mit Untersuchungen, die in der Literatur beschrieben werden. So erhielten Emmett und Harkness /27/ aus der an einem Eisenkatalysator für die Ammoniaksynthese gemessenen Isobaren bei 1 bar eine maximale H₂-Aufnahme bei rund 60 °C.

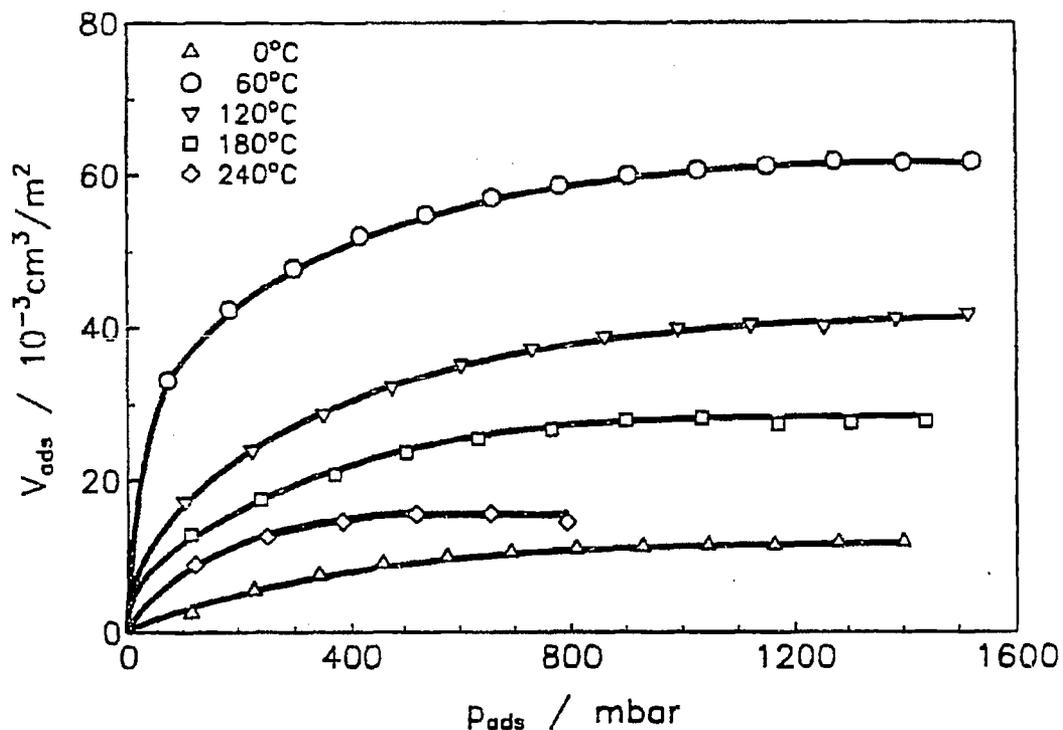


Bild 53: Wasserstoffadsorptionsisothermen für Katalysator 17, bei Adsorptionstemperaturen von 0 °C bis 240 °C, bezogen auf die Gesamtoberfläche ($A_s = 13,0 \text{ m}^2/\text{g}$), Katalysator bei 450 °C getrocknet und bei 350 °C reduziert, $\text{Grd}_{\text{red}} = 100 \%$

Die Isotherme bei 60 °C erreicht bei 1000 mbar einen Grenzwert von $0,06 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, dies entspricht bei einer spezifischen Oberfläche von $13,0 \text{ m}^2/\text{g}$ einer H₂-Adsorption von $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Bei der Manganoxidfällung 20 wird die maximale H₂-Aufnahme erst bei höheren Temperaturen (240 °C) erreicht. Bild 54 zeigt die H₂-Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich von 60 °C bis 300 °C. Ähnlich wie bei Eisen-Manganoxid-Katalysatoren beobachtet man eine Zunahme der adsorbierten H₂-Menge mit steigender Temperatur. Alle Isothermen, mit Ausnahme der bei 120 °C gemessenen, erreichen einen Grenzwert der H₂-Aufnahme bei Drücken kleiner oder gleich 600 mbar. Um sicherzustellen, daß die geringe Adsorption bei 300 °C nicht aus einer irreversiblen Schädigung der Probe bei der vorangegangenen Messung bei 240 °C resultiert, wurde mit einer zweiten, bei 450 °C reduzierten Probe Messungen bei 300 °C und anschließend bei 240 °C durchgeführt, auch in diesem Fall lag die H₂-Aufnahme bei 300 °C (0,035 cm³/m² bei 1 bar), deutlich unter der bei

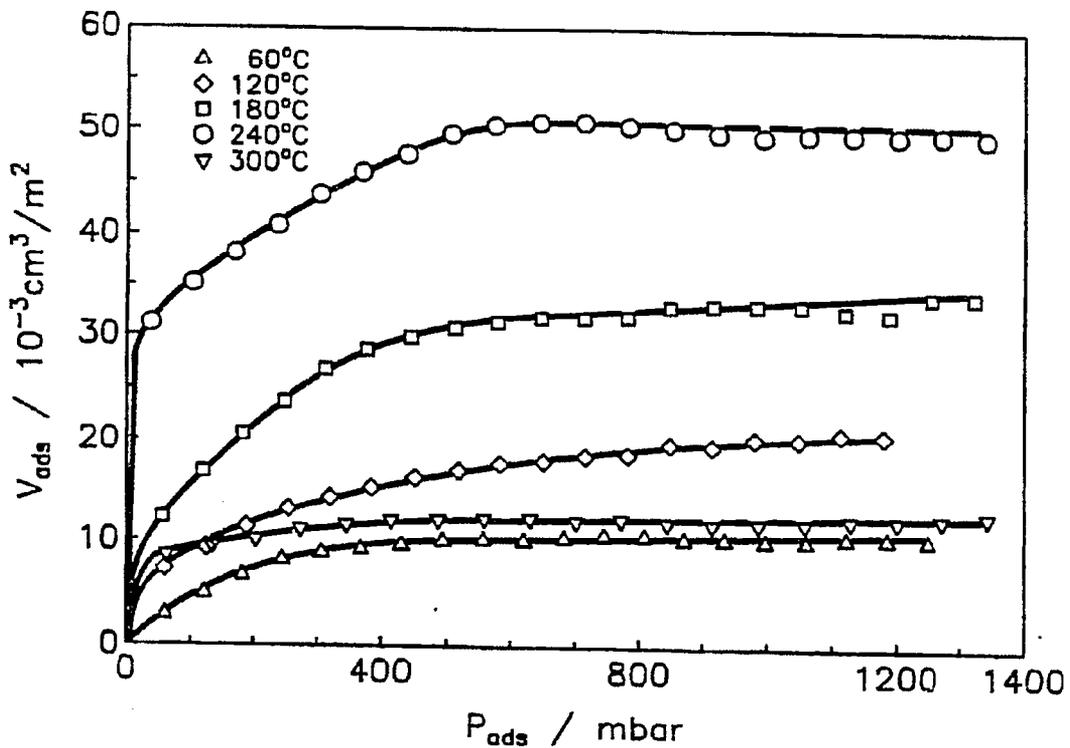


Bild 54: Wasserstoffadsorptionsisothermen für Katalysator 20, bezogen auf die Gesamtoberfläche ($A_s = 16,8 \text{ m}^2/\text{g}$), Katalysator bei 450 °C getrocknet und bei 400 °C reduziert

240 °C gemessenen ($0,106 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ bei 1 bar). Ob es sich bei der H_2 -Aufnahme bei hohen Temperaturen um Oberflächenadsorption oder zumindest teilweise auch um Absorption im MnO -Gitter handelt, kann aus den Messungen nicht geklärt werden.

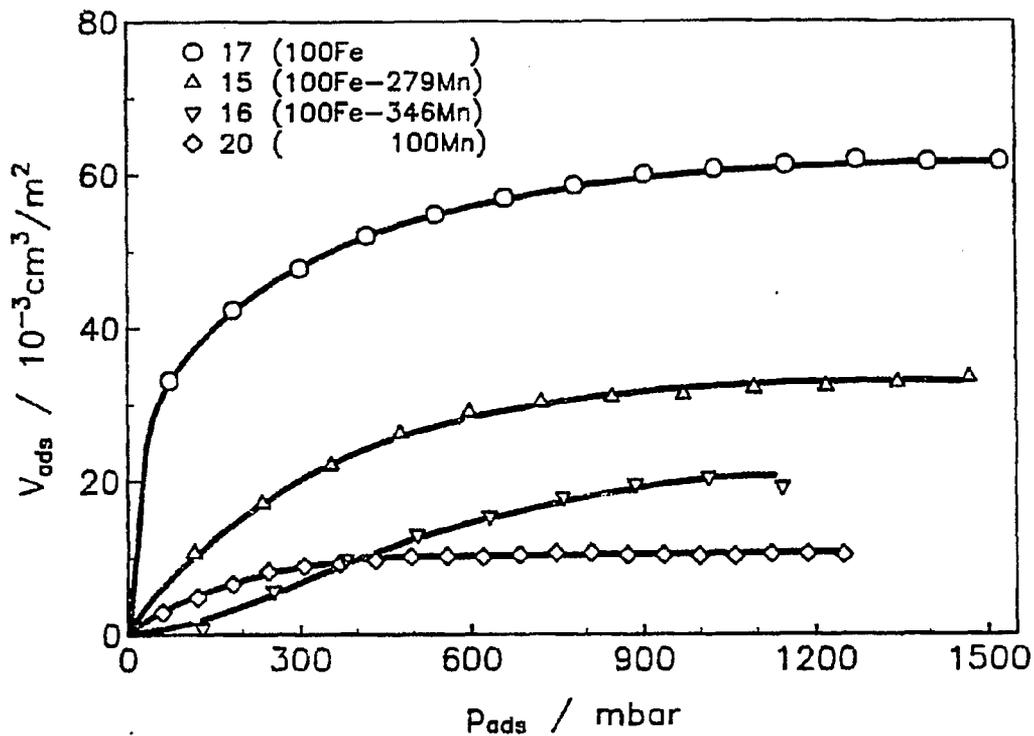


Bild 55: Wasserstoffadsorptionsisothermen bei 60 °C, bezogen auf die Gesamtoberfläche, für vier Katalysatoren mit unterschiedlichem Manganoxidgehalt.

Kat. 17: $T_{\text{tr}} = 450 \text{ °C}$, $T_{\text{red}} = 350 \text{ °C}$, $A_S = 13,0 \text{ m}^2/\text{g}$;

Kat. 15: $T_{\text{tr}} = 250 \text{ °C}$, $T_{\text{red}} = 350 \text{ °C}$, $A_S = 12,6 \text{ m}^2/\text{g}$;

Kat. 16: $T_{\text{tr}} = 450 \text{ °C}$, $T_{\text{red}} = 350 \text{ °C}$, $A_S = 8,9 \text{ m}^2/\text{g}$;

Kat. 20: $T_{\text{tr}} = 450 \text{ °C}$, $T_{\text{red}} = 400 \text{ °C}$, $A_S = 16,8 \text{ m}^2/\text{g}$

Bild 55 zeigt die Wasserstoffadsorptionsisothermen bei 60 °C für vier Katalysatoren mit unterschiedlichem Mangangehalt. Die Zugabe von Manganoxid bewirkt eine Abnahme der H₂-Adsorption, die aber auch bei reinem Manganoxid (20) nicht Null wird. Die H₂-Chemisorption bei 60 °C dient trotzdem als relatives Maß für die aktive (Eisen-)Oberfläche, da bei dieser Temperatur ein Maximum in der Adsorption an Eisen einer geringen Adsorption an Manganoxid gegenübersteht.

Durch die Dotierung mit Kaliumcarbonat wird die spezifische Oberfläche von reduzierten Eisenkatalysatoren herabgesetzt

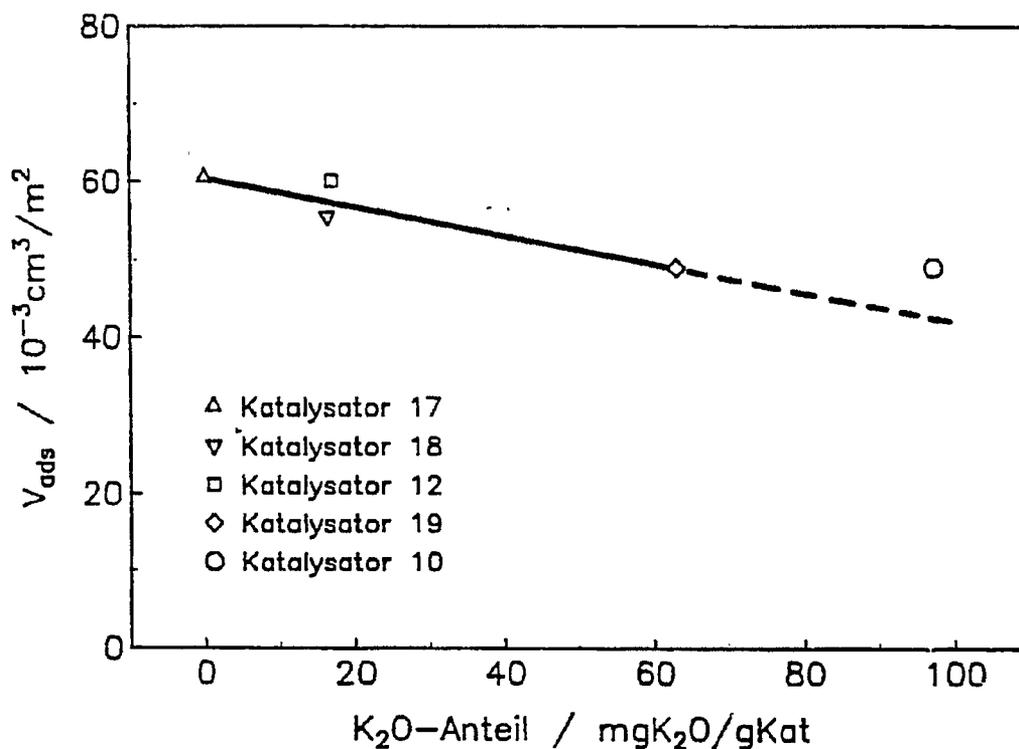


Bild 56: Wasserstoff-Adsorption bei 60 °C und 1 bar, bezogen auf die Gesamtoberfläche, für Eisenkatalysatoren mit unterschiedlichem Kaliumgehalt, Katalysatoren bei 450 °C getrocknet und bei 350 °C (Katalysator 12 bei 280 °C) reduziert

(vgl. Kap. 7.1.2). Die flächenspezifische H_2 -Chemisorption nimmt dabei mit steigendem K_2O -Gehalt ebenfalls ab (Bild 56). Im Vergleich mit dem nichtalkalisierten Katalysator 17 nimmt die H_2 -Adsorption durch Zugabe von 1,6 Gew-% K_2O (Katalysator 18) um 8,3 % und durch Zugabe von 6,3 Gew-% K_2O (Katalysator 19) um 19,2 % ab. Eine Ausnahme bildet hier der mit K_2CO_3 gefällte Katalysator 10, trotz des hohen K_2O -Gehaltes von 9,8 Gew-% tritt gegenüber Katalysator 19 keine weitere Abnahme der H_2 -Adsorption auf. Dies kann durch die homogenere Verteilung des Kaliums im Feststoffvolumen bei der Fällung mit K_2CO_3 gegenüber der Nachalkalisierung mit K_2CO_3 nach Fällung mit NH_3 -Lösung erklärt werden. Beim nachträglichen Alkalisieren wird K_2O nur an der Oberfläche des Katalysators gebunden, allerdings kann hierbei der gewünschte Kaliumgehalt besser eingestellt werden.

Tabelle 26: Einfluß der Katalysatorzusammensetzung und der Vorbehandlung auf die H_2 -Adsorption bei 60 °C und 1 bar für 3 Eisenfällungskatalysatoren

Katalysator	T_{tr} °C	T_{red} °C	Grd _{red} %	A_s m ² /g	V_{ads} , 1 bar	
					cm ³ /g	10 ⁻³ cm ³ /m ²
12 (Fe-2,6K ₂ O)	250	350	95,0	13,2	0,652	49,4
	250	280	75,3	17,4	0,984	56,6
	450	280	100	19,6	1,177	60,1
14 (Fe-20Al ₂ O ₃ -16K ₂ O)	250	350	39,0	53,1	0,815	15,3
	250	280	38,5	102,3	1,265	12,4
	450	280	32,6	80,7	0,946	11,7
15 (Fe-279Mn-12,5K ₂ O)	250	350	-	12,6	0,395	31,3
	250	280	-	22,2	0,223	10,0

Die Wasserstoffadsorption wird neben der Katalysatorzusammensetzung auch durch die Vorbehandlungsbedingungen beeinflusst (Tabelle 26). Bei dem alkalisierten Eisenkatalysator 12 nimmt

mit steigender Gesamtoberfläche die massenspezifische H_2 -Adsorption zu. Die flächenspezifische H_2 -Adsorption steigt ebenfalls an, die Zunahme ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Durch die Zugabe von Al_2O_3 wird die spezifische Oberfläche vergrößert. Die Oberfläche besteht jedoch nur zu geringeren Teilen aus metallischem Eisen, was aus den geringen flächenspezifischen H_2 -Aufnahmen zu erkennen ist. Bemerkenswert ist auch, daß die erreichten Reduktionsgrade der Al_2O_3 -haltigen Proben sehr gering sind. Von Problemen bei der Reduktion von Eisen in Katalysatoren, die große Mengen an schwerreduzierbaren Oxiden enthalten, wird auch von Baerns /28/ berichtet. Der Eisen-Manganoxid-Katalysator 15 nimmt nach der Reduktion bei der höheren Temperatur mehr Wasserstoff auf, dies läßt auf eine vollständigere Reduktion des Eisens schließen.

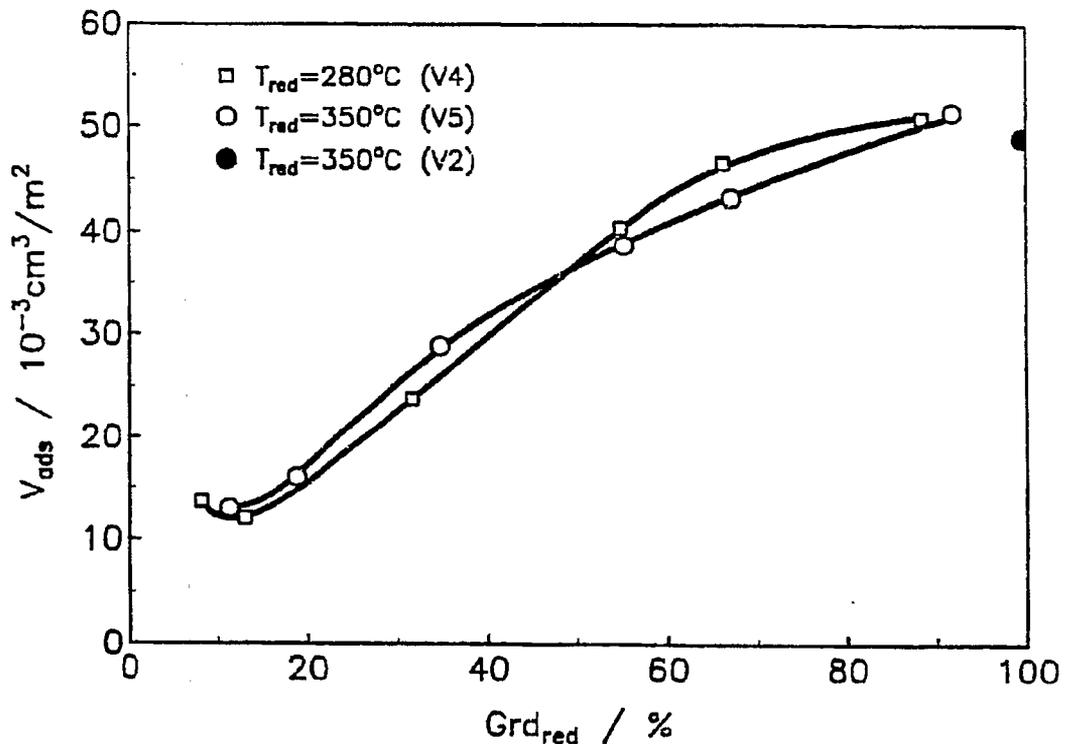


Bild 57: Wasserstoffadsorption bei 60°C und 1 bar für den alkalisierten Eisenkatalysator 10 nach Reduktion bei 280°C (V4) und 350°C (V5, V2)

Der Einfluß des Reduktionsgrades auf die Wasserstoffadsorption bei 60 °C und 1 bar zeigt Bild 57. Der bei 280 °C und 350 °C stufenweise reduzierte Eisenkatalysator 10 nimmt mit zunehmendem Reduktionsgrad mehr Wasserstoff auf. Dabei ist die flächenspezifische Adsorption unabhängig von der Reduktionstemperatur. Der nach vollständiger Reduktion bei 350 °C gemessene Wert von $0,049 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von den beiden Maximalwerten bei 280 °C und 350 °C ($0,051 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) zu unterscheiden und konnte mehrmals reproduziert werden.

Im Gegensatz zu der flächenspezifischen Adsorption sinkt die massenspezifische H_2 -Adsorption bei der höheren Reduktionstemperatur ab einem Reduktionsgrad von rund 60 % (Tabelle 27). Dies bedeutet für die CO/H_2 -Umsetzungen, daß mit Erhöhung des Reduktionsgrades die Zahl der aktiven Zentren bei vorgegebener Katalysatoreinwaage abnimmt.

Tabelle 27: Einfluß des Reduktionsgrades auf die H_2 -Adsorption bei 60 °C und 1 bar für den alkalisierten Eisenfällungskatalysator 10 (Fe - 15 K_2O)

T_{red} °C	Grd _{red} %	A_s m^2/g	$V_{\text{ads, 1 bar}}$	
			cm^3/g	$10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2$
280	8,2	24,1	0,329	13,6
	12,9	22,3	0,267	12,0
	31,6	14,8	0,352	23,8
	54,8	12,9	0,521	40,4
	66,2	12,5	0,583	46,6
	88,4	12,0	0,609	50,8
350	11,2	20,8	0,269	12,9
	18,8	16,4	0,262	16,0
	34,7	13,9	0,401	28,9
	55,2	11,5	0,445	38,7
	67,1	10,3	0,446	43,3
	91,8	7,8	0,401	51,4
350	99,6	7,7	0,377	49,0

In Bild 58 ist der zeitliche Verlauf der H₂-Adsorption nach Zugabe von jeweils 7,75 cm³ Wasserstoff zu der zuvor im Hochvakuum entgasten Probe dargestellt. Bei 60 °C wird die größte H₂-Menge aufgenommen, das Adsorptionsgleichgewicht wird nach rund 180 Minuten erreicht. Mit steigender Temperatur nimmt die adsorbierte H₂-Menge ab, gleichzeitig erfolgt die Gleichgewichtseinstellung wesentlich schneller.

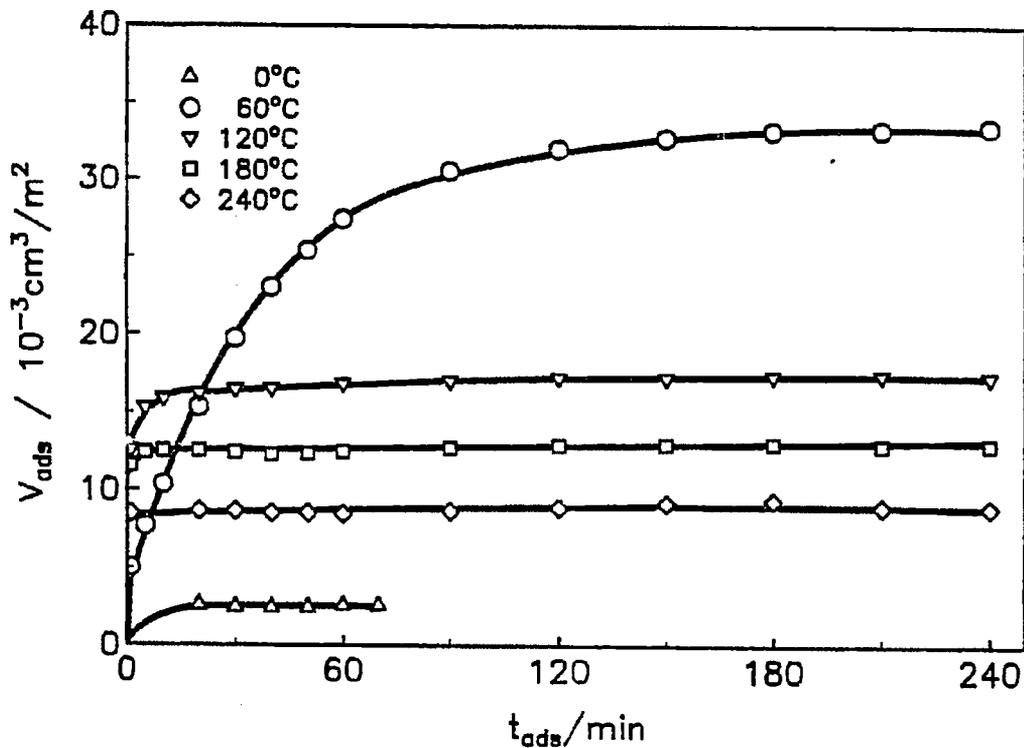


Bild 58: Zeitabhängigkeit der Wasserstoffaufnahme für den Katalysator 17, nach Zudosieren von 7,75 cm³ H₂. Katalysator bei 450 °C getrocknet und bei 350 °C reduziert. A_S = 13,0 m²/g

Bei dem Manganoxidkatalysator 20 wurden jeweils 3,85 cm³ H₂ zu der entgasten Probe zudosiert (Bild 59), hier nimmt die adsorbierte H₂-Menge mit steigender Temperatur zu, die Dauer bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts wird dabei länger und beträgt rund 120 Minuten bei einer Adsorptionstemperatur von 240 °C.

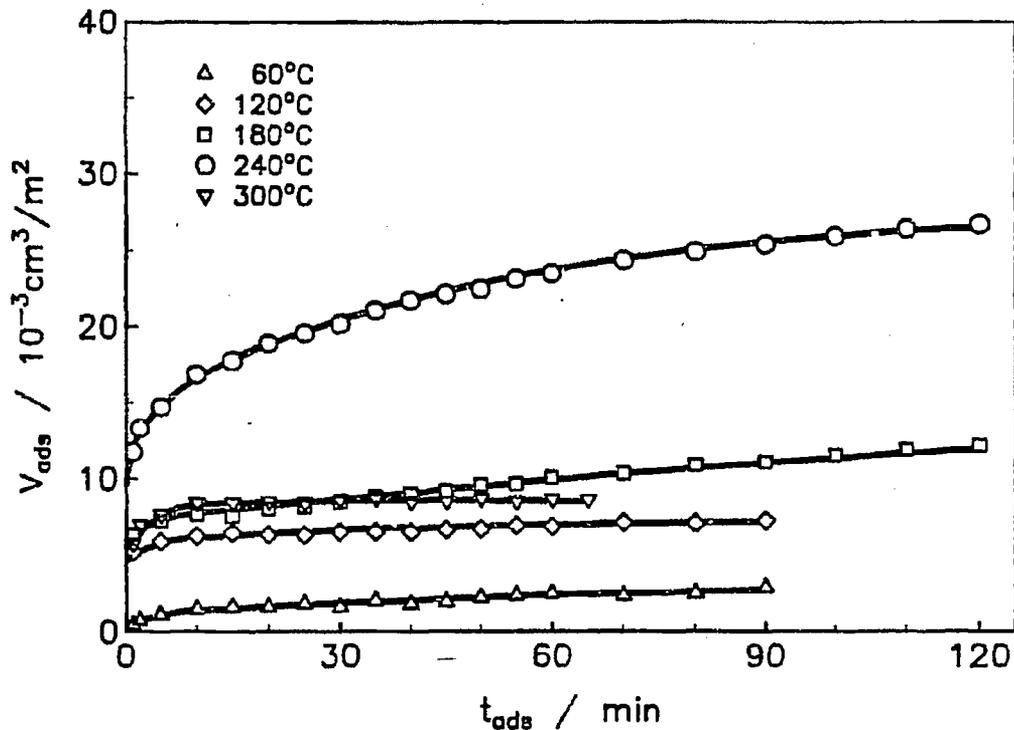


Bild 59: Zeitabhängigkeit der Wasserstoffaufnahme für den Katalysator 20, nach Zudosieren von $3,85 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$. Katalysator bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert. $A_s = 16,8 \text{ m}^2/\text{g}$

7.4 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenstrahlmikroanalyse

Die Elektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit die Oberflächentopographie von Festkörpern sowie deren Veränderung durch äußere Einflüsse (Trocknung, Reduktion, Synthese) zu beobachten. Für die Untersuchungen an Katalysatoren werden vorwiegend die Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Bei der Raster-Elektronenmikroskopie wird die Probenoberfläche punktweise mit einem Elektronenstrahl geringer Ausdehnung (5 - 20 nm) abgetastet. Für REM-Untersuchungen muß die Festkörperoberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Proben werden mit einem elektrisch leitenden Überzug (z. B. durch Aufdampfen von Gold) versehen /29/.

Zur chemischen Analyse der Katalysatoroberfläche wird die Röntgenstrahlmikroanalyse verwendet, dabei wird die charakteristische Röntgenstrahlung bestimmt, die unter der Einwirkung energiereicher Elektronen von der Probenoberfläche emittiert wird. Der Anregungsbereich des Elektronenstrahls beträgt ca. $1 \mu\text{m}^3$ und ist der begrenzende Faktor für die erreichbare laterale Auflösung. Die chemische Elementaranalyse der Oberfläche ist demzufolge nicht begrenzt auf die äußerste Atomlage sondern ergibt einen Mittelwert über eine Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$.

In den Bildern 60 bis 65 sind die REM-Aufnahmen und das Ergebnis einer Röntgenstrahlmikroanalyse dargestellt. Die Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe angefertigt. Die maximal 10 000-fache Vergrößerung ermöglicht die Darstellung von Oberflächeneinheiten bis ca. 50 nm, dieser Bereich wird auch mit der Hg-Porosimetrie erfaßt.

Bild 60 zeigt ein Korn des alkalisierten Eisenkatalysators 12 nach der Trocknung bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Das abgebildete Teilchen besitzt scharfe Kanten und eine relativ glatte Oberfläche mit mehreren Löchern, deren Durchmesser rund $5 \mu\text{m}$ beträgt. Diese Löcher sind wahrscheinlich durch das beim Trocknen entweichende Wasser gebildet worden. Bild 61 zeigt einen Ausschnitt aus dem Katalysatorkorn bei 4000-facher Vergrößerung. Neben der ovalen Öffnung erkennt man kleine Partikel auf der Oberfläche. Die Röntgenstrahlmikroanalyse ergibt eine homogene Verteilung des Kaliums, die erreichbare Auflösung erlaubt keine Aussage darüber, ob es sich bei den kleinen Partikeln um Kaliumoxid handelt, ähnliche Partikel sind jedoch auch auf Aufnahmen von nichtalkalisierten Proben zu sehen. Nach der Reduktion bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich die Form der Katalysatorkörner deutlich, die scharfen Kanten sind nur noch selten vorhanden, die Oberfläche wird rauher (Bild 62). Der aluminiumhaltige Katalysator 10 besitzt auch im oxidischen Zustand eine raue Oberfläche. Bei 10 000-facher Vergrößerung erkennt man sehr feine Oberflä-

chenstrukturen (Bild 63) bei den BET-Messungen wurden für den Katalysator 14 auch relativ große spezifische Oberflächen ($240 \text{ m}^2/\text{g}$ nach Trocknung bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum) gefunden. Die Röntgenstrahlmikroanalysen zeigen homogene Verteilungen von Aluminium und Kalium.

Die Oberfläche des Eisen-Manganoxid-Katalysators 16 ist amorpher als die der alkalisierten Eisenkatalysatoren, man findet hauptsächlich runde Teilchen. Bei 4000-facher Vergrößerung erkennt man sehr rauhe Oberflächen (Bild 64). Die Röntgenmikroanalyse des Katalysators 16 (Bild 65) zeigt den Kaliumpeak (3313 eV), die K_{α} -Linie des Mangans (5908 eV) sowie als Summe den K_{α} -Peak des Eisens und den K_{β} -Peak des Mangans (6403 eV). Aus dem Vergleich von mehreren Röntgenmikroanalysen kann geschlossen werden, daß die Verteilung der Elemente in den äußeren Schichten der Katalysatorkörner homogen ist.

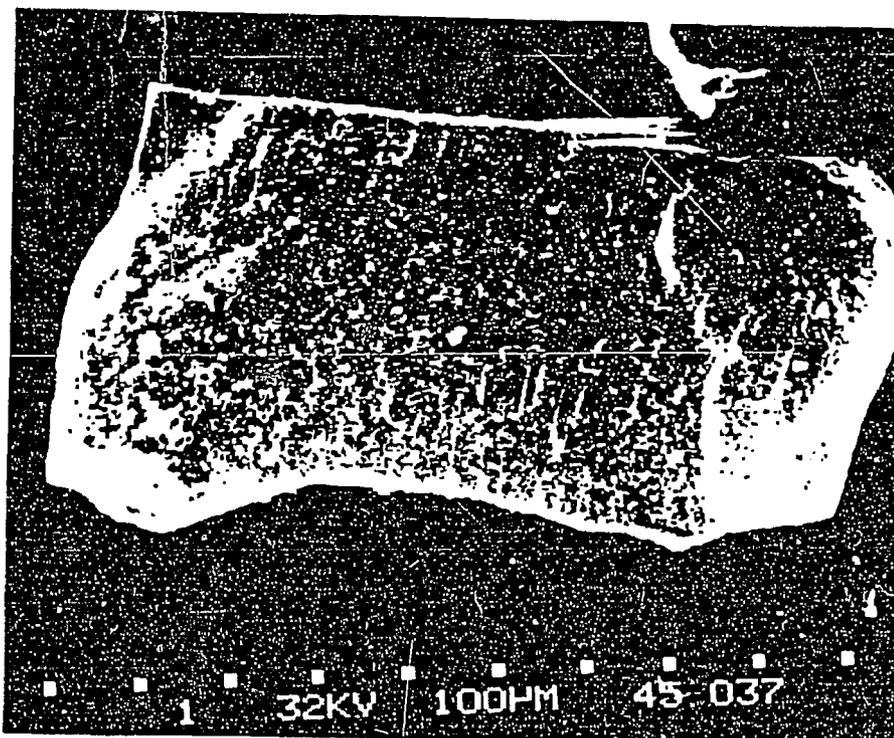


Bild 60: REM-Aufnahme, Katalysator 12 ($\text{Fe} - 2,6 \text{ K}_2\text{O}$) im oxidischen Zustand, 130-fache Vergrößerung

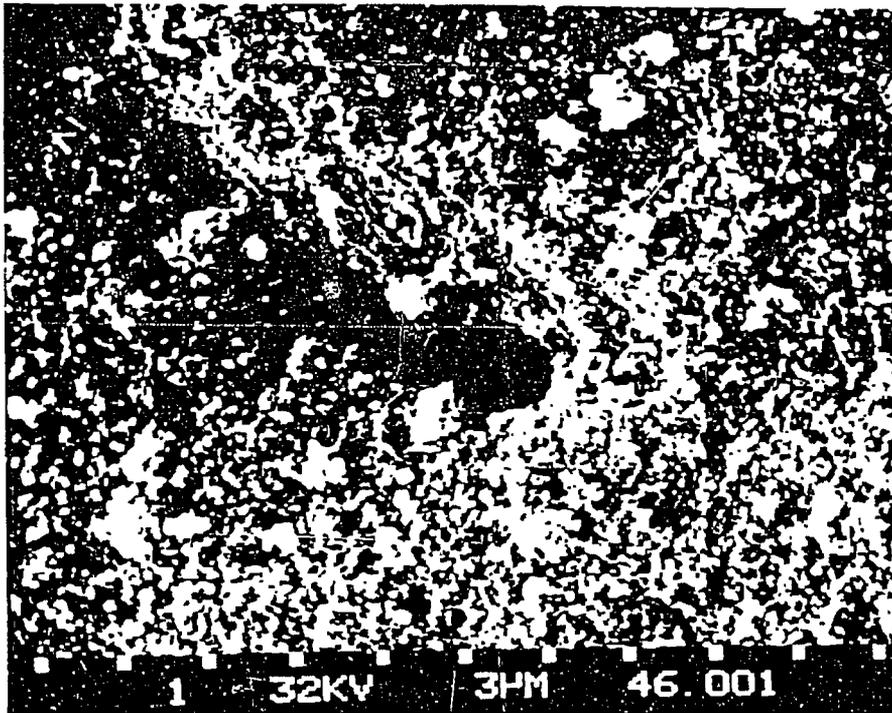


Bild 61: REM-Aufnahme, Katalysator 12 (Fe - 2,6 K₂O) im oxidischen Zustand, 4000-fache Vergrößerung

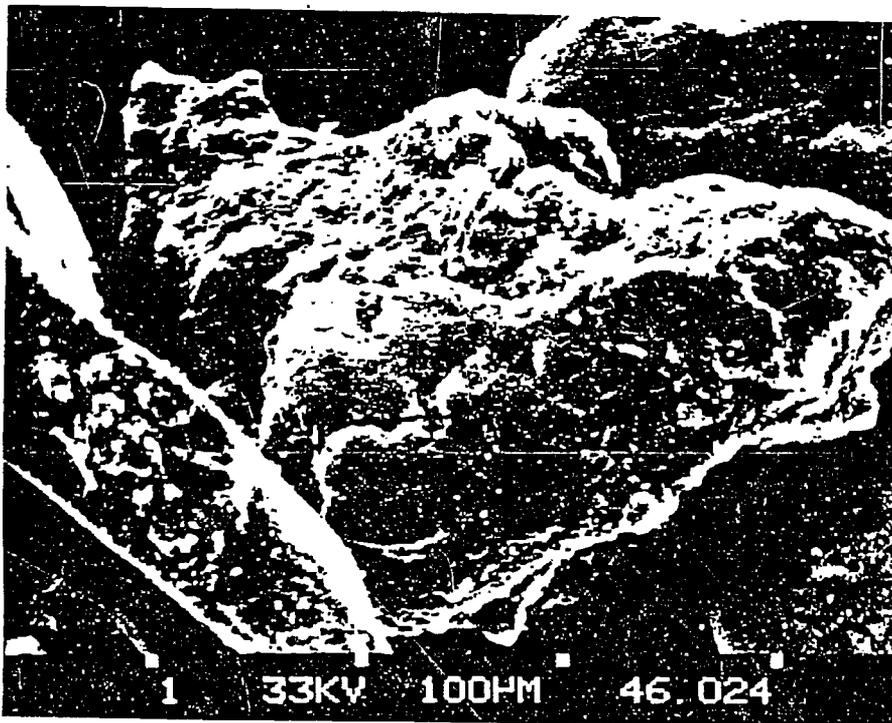


Bild 62: REM-Aufnahme, Katalysator 12 (Fe - 2,6 K₂O) nach Reduktion bei 350 °C, 300-fache Vergrößerung

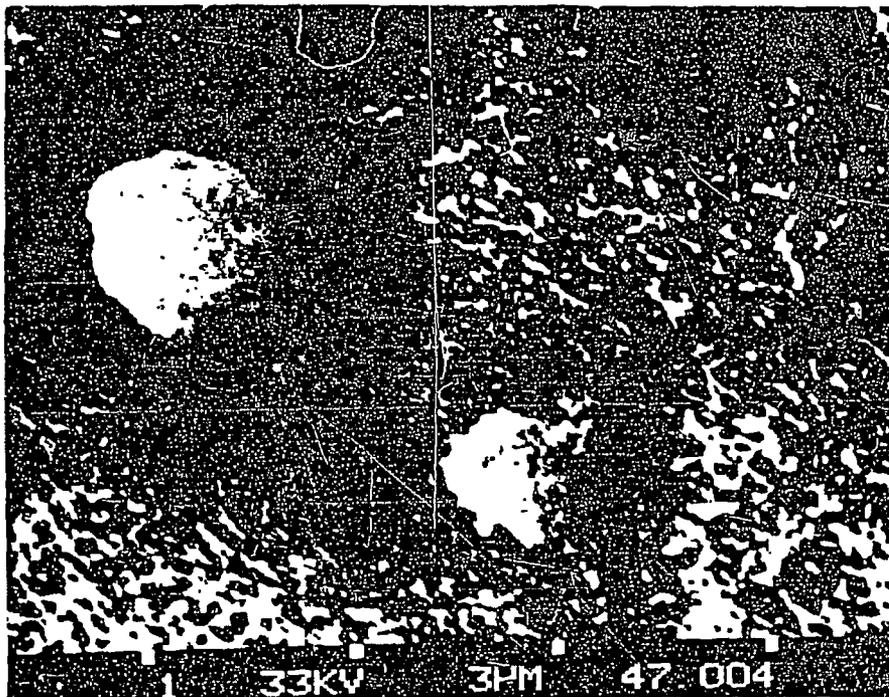


Bild 63: REM-Aufnahme, Katalysator 14 (Fe - 20 Al₂O₃) im oxidischen Zustand, 10 000-fache Vergrößerung

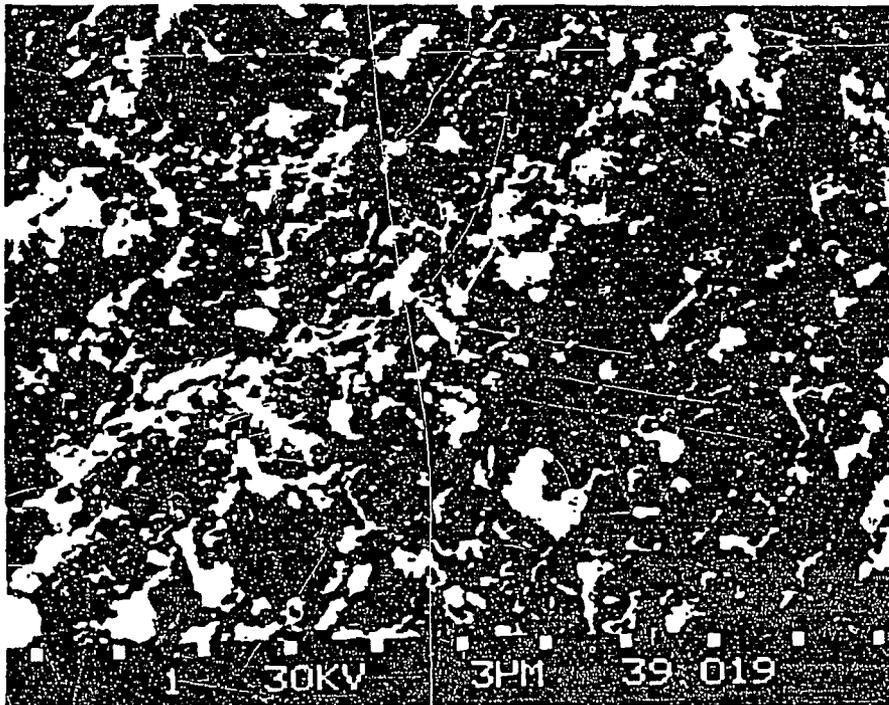


Bild 64: REM-Aufnahme, Katalysator 16 (Fe - 346 Mn) im oxidischen Zustand, 4000-fache Vergrößerung

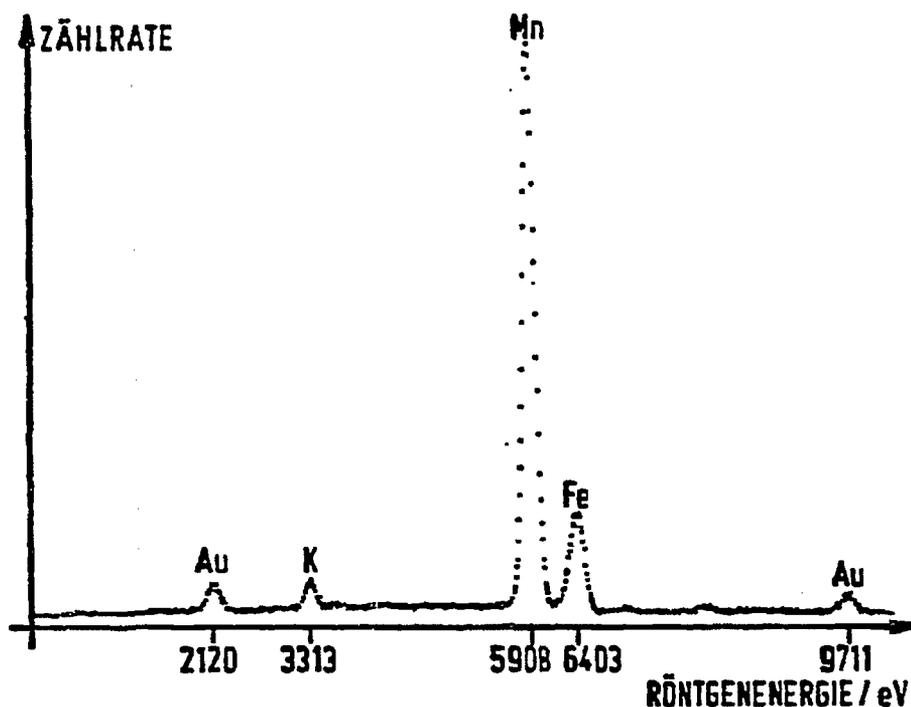


Bild 65: Röntgenmikroanalyse, Katalysator 16 (Fe - 346 Mn),
Analyse der in Bild 64 abgebildeten Fläche

7.5 Charakterisierung von gebrauchten Katalysatoren

Mit dem Eisenfällungskatalysator 17 (Fe) und dem Eisen-Mangan-oxidkatalysator 16 (Fe - 346 Mn - 23,3 K₂O) wurden CO/H₂-Umsetzungen in den Adsorptionsbüretten durchgeführt. Die Katalysatoren konnten so nach der Reduktion und nach verschiedenen Syntheselaufzeiten ohne Proben transfer an Luft durch N₂-Adsorption bei -196 °C und durch H₂-Chemisorption bei 60 °C charakterisiert werden. Bei den CO/H₂-Umsetzungen erfolgte die Probennahme mit Hilfe der Ampullen-Gesamtprobentechnik /9/, die Ampullenproben wurden gaschromatographisch analysiert /8/.

7.5.1 Charakterisierung des Eisenfällungskatalysators 17 nach unterschiedlicher Synthesedauer

Der Katalysator 17 (Fe) wurde in zwei Stufen reduziert, zunächst 165 Stunden bei 350 °C bis zu einem Reduktionsgrad von 93,5 % und anschließend 47 Stunden bei 450 °C bis zur vollständigen Reduktion. Die Synthese wurde in drei Abschnitte unterteilt, nach 24, 48 und 120 Stunden wurde der Katalysator bei der Reaktionstemperatur mit Stickstoff gespült, in N₂ auf 450 °C aufgeheizt und dann im Hochvakuum entgast. Nach der Messung der N₂-Adsorption und der H₂-Chemisorption wurde der Katalysator in Helium auf 250 °C aufgeheizt und die Synthese fortgesetzt. Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck	1	bar
Temperatur	250	°C
Raumgeschwindigkeit	400	h ⁻¹
Synthesegaszusammensetzung, H ₂ /CO	1,7	
Katalysatoreinwaagen, m _{ox}	19,912	g
m _{red}	13,922	g

Bild 66 zeigt die Gesamtproduktverteilungen der organischen Produkte am Ende der drei Syntheseabschnitte. Mit zunehmender Synthesedauer steigt der Methangehalt an, gleichzeitig nehmen die Anteile im mittleren C-Zahlbereich (C₅ - C₁₁) ab. Die geringen Mengen an Produkten mit höheren C-Zahlen bleiben konstant. Da nur Spuren an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen entstehen, kann die Katalysatoroberfläche durch Spülen mit Inertgas und Entgasen im Hochvakuum gereinigt werden. Die organischen Produkte bestehen hauptsächlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit einem Anteil der n-Alkane von C₁ - C₆ am Gesamtprodukt von rund 72 %.

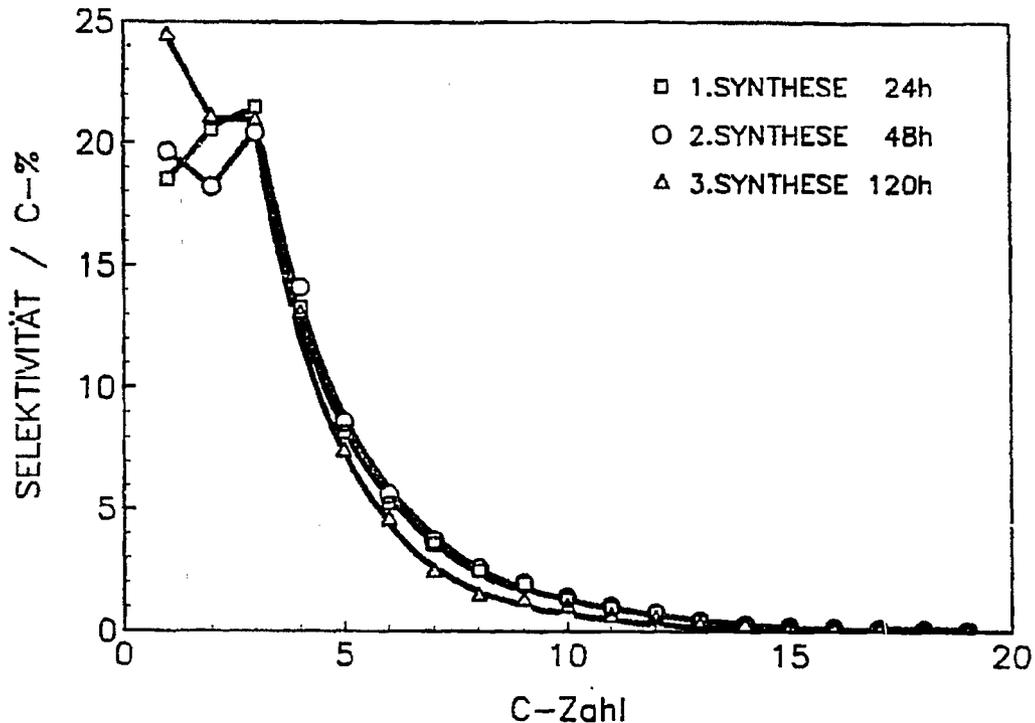


Bild 66: Verteilung des organischen Produktes in C-% über der C-Zahl für die Synthese im Bürettenreaktor mit dem Eisenkatalysator 17, Probenahmen nach 24, 48 und 120 Stunden

Die logarithmische molare Auftragung der Verteilung des organischen Produktes folgt einer Schulz-Flory-Verteilung und kann durch zwei Geraden mit Schnittpunkt bei C_g beschrieben werden (Bild 67). Die aus den Geraden ermittelten Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten (vgl. Kap. 5.4) sind in Tabelle 28 aufgetragen. Nach 24 Stunden (Ende des ersten Syntheseabschnitts) 48 Stunden (Ende des zweiten Syntheseabschnitts) und nach 72 Stunden sind $p_{g,oC,1}$ und $p_{g,oC,2}$ konstant, erst durch die Katalysatordesaktivierung nach 120 Stunden, die mit einem Rückgang der Ausbeute an organischem Produkt in den Ampullenproben verbunden ist, sinkt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Bereich kleiner C-Zahlen ($p_{g,oC,1}$), während $p_{g,oC,2}$ ansteigt.

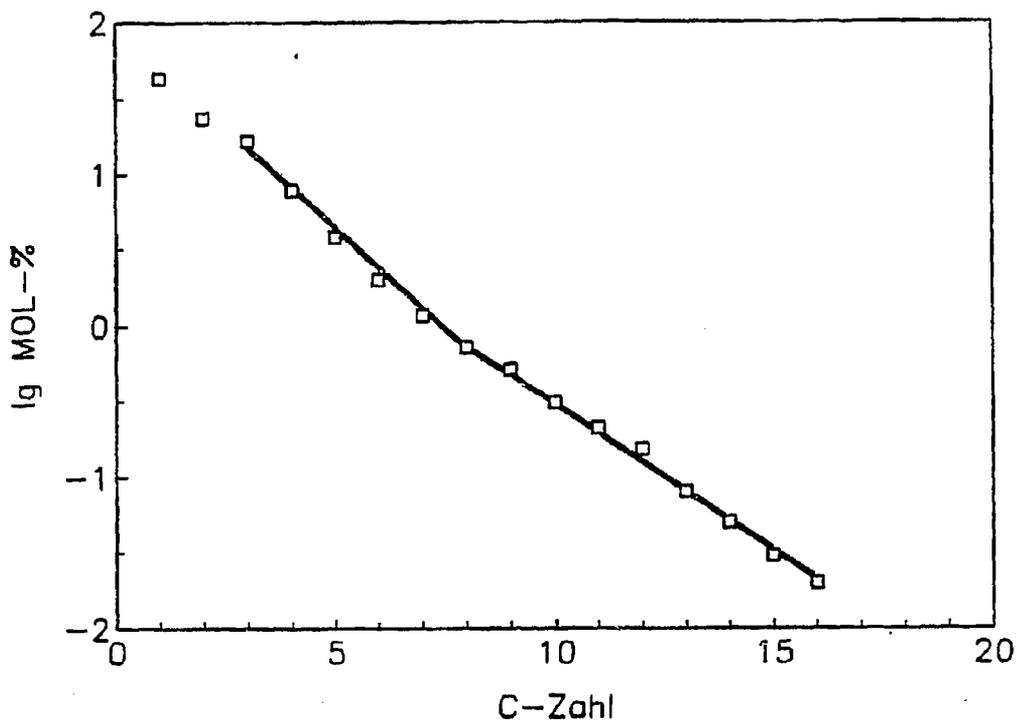


Bild 67: Logarithmische molare Verteilung des organischen Produkts für die Synthese im Bürettenreaktor mit dem Eisenkatalysator 17, Probennahme nach 24 Stunden

Tabelle 28: Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten für die 3 Syntheseabschnitte bei der CO/H₂-Umsetzung mit dem Eisenkatalysator 17

Syntheseabschnitt	Gesamtsynthesedauer, h	AAP C-%	P _{g,oC,1} (C ₃ - C ₈)	P _{g,oC,2} (C ₉ - C ₁₄)
1	24	18,1	0,53	0,63
2	48	12,3	0,54	0,63
3	72	14,8	0,53	0,63
3	120	9,6	0,48	0,67

In der Tabelle 29 ist der zeitliche Verlauf der Umsätze, Ausbeuten und Produktzusammensetzung für den 1. Syntheseabschnitt dargestellt.

Tabelle 29: Umsätze, Ausbeuten, Produktzusammensetzung und Olefinanteile für die CO/H₂-Umsetzung mit dem Eisenkatalysator 17 (Fe) im Bürettenreaktor, 1. Syntheseabschnitt (0 - 24 Stunden)

Synthesedauer,		min	5	10	30	55	1130	1330	1440
U _{CO} ,	%		20,2	25,7	21,0	21,4	26,5	31,6	30,5
U _{H₂} ,	%		11,3	11,4	11,4	12,0	18,7	20,7	20,6
A _{AP} ,	C-%		0,2	1,5	3,9	6,0	14,0	18,7	18,1
A _{CO₂} ,	C-%		2,3	3,6	3,9	4,6	7,7	10,9	10,0
C _{Verlust} ¹⁾ ,	C-%		17,7	20,6	13,2	10,8	4,8	2,0	2,4
Produktzusammensetzung									
C ₁ ,	C-%		30,4	19,6	17,5	17,1	17,1	18,2	18,5
C ₂ ,	C-%		4,9	17,8	17,9	18,4	19,5	20,7	20,6
C ₃ ,	C-%		15,6	22,1	21,8	22,2	21,3	21,8	21,5
C ₄ ,	C-%		12,5	16,6	15,3	15,6	13,9	13,5	13,3
C ₅₊ ,	C-%		36,6	23,5	27,1	26,5	27,9	25,6	25,8
Alkohole u. O-Verb.,	C-%		0	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3
Olefinanteile									
C ₂ ,	Mol-%		0	22,9	10,0	7,1	5,9	5,8	5,9
C ₃ ,	Mol-%		73,8	52,0	21,9	14,2	9,6	12,4	15,1
C ₄ ,	Mol-%		51,8	68,5	41,3	34,4	25,1	30,7	34,4
α-Olefinanteile ²⁾									
C ₄ ,	Mol-%		50,8	26,3	27,3	25,6	26,7	26,1	26,7
C ₆ ,	Mol-%		0,1	7,6	7,5	7,2	7,5	7,6	7,7

1) C_{Verlust} = U_{CO} - A_{AP} - A_{CO₂}

2) α-Olefinanteile in den n-Olefinen

Der CO-Umsatz beträgt in den ersten 60 Minuten der Synthese 20 - 25 %, der erhöhte Wert nach 10 Minuten könnte durch eine Erhöhung der Temperatur zu Beginn der Umsetzung bedingt sein. Es wurde eine maximale Temperaturerhöhung von 5 °C beobachtet. Nach 24 Stunden beträgt der CO-Umsatz 30,5 %. Der Wasserstoffumsatz steigt während der gesamten Versuchsdauer an und beträgt 20,6 % nach 24 Stunden. Zu Beginn der Synthese liegt die CO₂-Ausbeute über der Ausbeute an organischem Produkt in den Ampullenproben, in dieser Phase wird verstärkt Kohlenstoff auf dem Katalysator abgeschieden, der Sauerstoff wird in Form von CO₂ entfernt. Diese Kohlenstoffabscheidung zeigt sich auch in der Differenz der in das Reaktionsgefäß eintretenden bzw. austretenden Kohlenstoffströme (C-Verlust), in den ersten 10 Minuten der Umsetzung beträgt der Kohlenstoffverlust 80 - 90 % vom insgesamt umgesetzten CO. Der bei der Kohlenstoffabscheidung freiwerdende Sauerstoff kann auch von H₂ als Wasser entfernt werden, eine Oxidation des reduzierten Eisens wird dagegen nach Ralek /30/ bei 1 bar Gesamtdruck nicht beobachtet, sondern findet erst bei höherem Druck (ab 10 bar) statt. Auch nach längeren Syntheselaufzeiten werden nur Eisencarbide und Graphit nachgewiesen. Nach 24 Stunden beträgt der Kohlenstoffverlust nur noch 2,4 %.

Die Produktzusammensetzung zeigt zunächst einen hohen Methananteil (nach 5 min), einen sehr kleinen C₂-Anteil und einen hohen Anteil der C₅₊-Kohlenwasserstoffe. Bei den C₅₊-Produkten kann es sich um Aufbauprodukte aus Ethen handeln, das sehr reaktive Ethen wird zu Versuchsbeginn vollständig in sekundären Reaktionen verbraucht. Nach 24 Stunden liegt das Maximum der Produktverteilung bei den C₃-Kohlenwasserstoffen, nur rund 25 % des umgesetzten Kohlenstoffs ist in Produkten > C₄ enthalten, d. h. es werden relativ kurz-kettige Produkte gebildet.

In den Chromatogrammen werden nur noch Spuren an C₁₈ - C₂₀-Produkten gefunden. Alkohole und sonstige sauerstoffhaltige Verbindungen werden kaum gebildet (0,2 - 0,4 %). Das Produkt besteht in der Hauptsache aus Paraffinen, die C₂ - C₄-Olefin-

anteile nach 24 Stunden liegen unter 35 %. Die α -Olefinanteile in den n-Olefinen erreichen schon nach 10 Minuten konstante werte, die mit steigender C-Zahl geringer werden.

Tabelle 30: Kohlenstoffbilanz nach einer Synthesedauer von 24 Stunden

C im Einsatz CO = C_{ein}	28,31 g	100 %
C im nichtumgesetzten CO	20,94 g	74,0 %
C in organischen Produkten	4,02 g	14,2 %
C in CO ₂	2,07 g	7,3 %
C auf dem Katalysator	0,80 g	2,8 %
ΣC_{aus}	27,83 g	98,3 %
CVerlust = $C_{\text{ein}} - \Sigma C_{\text{aus}}$	0,48 g	1,7 %

Die Tabelle 30 zeigt die Kohlenstoffbilanz für den ersten Syntheseabschnitt (0 - 24 Stunden). Die Kohlenstoffmenge im eingesetzten Kohlenmonoxid beträgt 28,3 g. Aus dem zeitlichen Verlauf des CO-Umsatzes und den Ausbeuten an organischem Produkt und Kohlendioxid erhält man die aus dem Reaktionsgefäß austretende Kohlenstoffmenge, die 95,5 % des eingesetzten Kohlenstoffs beträgt. Die Gewichtszunahme des Katalysators nach einer Synthesedauer von 24 Stunden wird nach Spülen mit N₂ bei 250 °C und 450 °C und nach dem Entgasen im Hochvakuum bestimmt, sie beträgt 0,8 g. Eine Elementaranalyse des Katalysators nach 120 Stunden Synthese ergab einen Kohlenstoffgehalt von 17,6 Gew-% bei einer Gewichtszunahme von 17,8 %. Es kann deshalb angenommen werden, daß auch nach einer Synthesedauer von 24 Stunden die Gewichtszunahme ausschließlich durch Kohlenstoff hervorgerufen wird. Damit erhält man eine Differenz der in den Reaktor eintretenden zur austretenden Kohlenstoffmenge (+ C auf dem Katalysator) von 1,7 %, diese kann zum Teil durch die beim Spülen mit N₂ aus dem Reaktor entfernten Produkt erklärt werden.

Eine Abschätzung mit Hilfe der spezifischen Oberfläche des reduzierten Katalysators ($8,1 \text{ m}^2/\text{g}$) und dem Platzbedarf eines Eisenatoms an der Oberfläche ($0,061 \text{ nm} / 31/$) ergibt für die vollständige Carbidierung aller Oberflächen-Eisenatome (zu Fe_2C) einen Kohlenstoffbedarf von $0,02 \text{ g}$. Zur Carbidierung aller Eisenatome in $13,922 \text{ g}$ Katalysator (Reineisen) werden $1,5 \text{ g}$ Kohlenstoff benötigt. Dieser Wert wird nach einer Synthesedauer von 48 Stunden (2. Syntheseabschnitt) überschritten, hier erhält man eine Gewichtszunahme von $1,8 \text{ g}$. Nach dem 3. Syntheseabschnitt (120 h) beträgt die Gewichtszunahme des Katalysators $3,0 \text{ g}$.

Im 2. Syntheseabschnitt (24 - 48 h) werden ähnlich wie im 1. Abschnitt Anfahrvorgänge beobachtet, der CO-Umsatz beträgt jedoch zu Synthesebeginn nur rund 10 %, es wird wenig CO_2 gebildet und nur ein geringer Kohlenstoffverlust beobachtet. Die Ausbeuten steigen kontinuierlich an, dabei ist die Ausbeute an organischem Produkt immer größer als die CO_2 -Ausbeute. Nach einer Gesamtsynthesedauer von 48 Stunden beträgt der C-Verlust 1,1 %, der CO-Umsatz liegt mit rund 20 % etwas niedriger als nach 24 Stunden, die Ausbeuten betragen 12,3 % (A_{Ap}) bzw. 4,9 % (A_{CO_2}). Bei der Produktverteilung fällt auf, daß der Anteil an Methan zunimmt, das Maximum bei C_3 bleibt jedoch erhalten, Alkohole und sonstige sauerstoffhaltige Verbindungen sind nur in geringen Anteilen vorhanden (0,4 C-%). Bei leicht erhöhtem Olefingehalt ist der α -Olefingehalt im 2. Syntheseabschnitt konstant geblieben.

In der Tabelle 31 sind Umsätze, Ausbeuten und Produktzusammensetzungen im 3. Syntheseabschnitt (48 - 120 Stunden) dargestellt. In diesem Abschnitt wurde ein wasserstoffreicheres Synthesegas eingesetzt ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,89$).

Tabelle 31: Umsätze, Ausbeuten, Produktzusammensetzung und Olefinanteile für die CO/H₂-Umsetzung mit dem Eisenkatalysator 12 (Fe) im Bürettenreaktor, 3. Syntheseabschnitt (48 - 120 Stunden)

Synthesedauer, min		20	240	480	720	1440	2880	3540	4320
h			4	8	12	24	48	59	72
Umsätze, Ausbeuten									
UCO ₂	%	2,8	8,6	13,9	16,1	21,6	18,0	13,2	12,3
UH ₂	%	1,7	6,2	9,7	10,9	14,9	13,3	9,8	9,8
AAP	C-%	0,4	2,9	6,3	9,2	14,8	12,9	10,3	9,6
ACO ₂	C-%	0,4	0,9	2,4	3,8	6,3	5,0	3,7	3,2
CVerlust	C-% ¹⁾	2,0	4,8	5,2	3,1	0,3	0,1	-0,8	-0,5
Produktzusammensetzung									
C ₁	C-%	55,3	24,6	21,1	22,4	20,7	22,2	23,5	24,4
C ₂	C-%	10,7	15,6	16,0	17,2	17,9	19,1	20,6	21,1
C ₃	C-%	12,9	19,3	20,2	21,1	21,0	21,1	21,1	20,9
C ₄	C-%	11,3	15,0	15,2	15,4	14,5	13,7	13,6	13,0
C ₅₊	C-%	6,6	24,4	26,8	23,9	25,7	23,6	20,7	19,9
Alkohole u. O-Verbindungen	C-%	3,2	1,1	0,7	0	0,2	0,4	0,5	0,7
Olefinanteile									
C ₂	Mol-%	63,7	26,0	17,5	14,1	9,3	9,9	14,4	16,0
C ₃	Mol-%	78,7	50,0	37,8	29,5	20,1	27,2	29,8	29,8
C ₄	Mol-%	72,8	64,6	57,0	48,8	39,5	49,3	57,0	64,2
α-Olefinanteile²⁾									
C ₄	Mol-%	37,8	24,7	23,5	23,4	23,8	24,2	23,9	24,3
C ₆	Mol-%	0	8,0	8,4	n.b.	8,2	8,6	9,0	10,0

1) CVerlust = UCO - AAP - ACO₂

2) α-Olefinanteile in den n-Olefinen

Der CO-Umsatz steigt kontinuierlich an und erreicht nach 24 Stunden einen maximalen Wert von 21,6 %, nach 48 Stunden beginnt die Katalysatordesaktivierung der Kohlenmonoxid-Umsatz fällt auf 12,3 % (72 h). Parallel dazu verläuft der H₂-Umsatz mit einem Maximum nach 24 Stunden und einem Endwert von 9,8 % (72 h). Nach 48 Stunden wird kein Kohlenstoffverlust (C_{Verlust}) mehr beobachtet, d. h. der CO-Umsatz ist gleich der Summe aus den Ausbeuten an organischem Produkt und an CO₂. Während der Desaktivierung wird sogar ein Kohlenstoffüberschuß im Produkt beobachtet, die Desaktivierung kann nur dadurch erklärt werden, daß zuvor abgeschiedener reaktiver Oberflächenkohlenstoff durch inaktivieren (graphitischen) Kohlenstoff ersetzt wird.

Nach einer Syntheselaufzeit von 20 Minuten besteht das Produkt zu über 50 % aus Methan, geringen Mengen an C₅₊-Kohlenwasserstoffen (6,6 %) und einem relativ hohen Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen. In den ersten 24 Stunden während denen der Umsatz steigt, nehmen der Methangehalt und der Gehalt an Sauerstoffverbindungen ab, der Gehalt der C₅₊-Kohlenwasserstoffe nimmt zu.

Die Desaktivierung des Katalysators ist begleitet von einem Anstieg des CH₄-Wertes, bei gleichzeitiger Abnahme des C₅₊-Anteils.

Die Olefinanteile im C₂-C₄ sind zu Synthesebeginn für diesen Katalysator außergewöhnlich hoch, nehmen jedoch mit steigender Aktivität rasch ab, durchlaufen ein Minimum nach 24 Stunden und steigen in der Desaktivierungsphase wieder an. Der α-Olefinanteil in C₄ bleibt mit Ausnahme der Anfangsphase (20 min) während der gesamten Umsetzung konstant bei rund 24 %, der C₆-α-Olefinanteil steigt mit abnehmender Katalysatoraktivität leicht an.

Einfluß der CO/H₂-Umsetzung auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius

Für den Eisenkatalysator 17 wurden N₂-Adsorptionsisothermen bei -196 °C nach der Trocknung bei 450 °C, im reduzierten Zustand und jeweils nach den drei Syntheseab schnitten aufgenommen.

Wie Tabelle 32 zeigt, nimmt die spezifische Oberfläche durch die Reduktion auf weniger als die Hälfte ab. Die erste und zweite Synthese haben keinen großen Einfluß auf die spezifische Oberfläche. Nach der dritten Synthese, d. h. nach einer Gesamtsynthesedauer von 120 Stunden nimmt A_S um rund 50 % zu. Das spezifische Porenvolumen sinkt durch die Reduktion auf weniger als 1/3 des Wertes für den oxidischen Katalysator. Nach den Synthesen beträgt V_p konstant 0,012 cm³/g der Wert nach der dritten Synthese wurde allerdings bei p_{ads}/p₀ = 0,92 bestimmt und nicht wie die übrigen Werte bei p_{ads}/p₀ = 0,98. Der mittlere Porenradius nimmt durch die Syntheseversuche auf weniger als die Hälfte ab, dies wird deutlicher, wenn man die Porenradienverteilung betrachtet. Nach Trocknung und Reduktion sind hauptsächlich Poren mit Radien größer 10 nm vorhanden. Nach den Synthesen liegt das Maximum der Radienverteilung bei Poren kleiner 2 nm, man beobachtet eine deutliche Abnahme des Anteils der Poren größer 4 nm. Ob diese Abnahme durch ein Blockieren der großen Poren bei der Synthese bedingt ist, oder ob die kleineren Poren blockiert werden und die großen Poren durch eine Belegung der Porenwand nach der Synthese einen kleineren Radius aufweisen, kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht geklärt werden.

Einfluß der CO/H₂-Umsetzung auf die H₂-Adsorption

Adsorptionsversuche mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 0 °C und 240 °C haben gezeigt, daß die maximale H₂-Aufnahme für den Eisenkatalysator 17 bei 60 °C erfolgt (vgl. Kapitel 7.3). In Bild 68 sind die H₂-Adsorptionsisothermen, gemessen

bei 60 °C für die reduzierte Probe und jeweils nach den drei Syntheseversuchen dargestellt. Das Volumen des pro Gramm Katalysator adsorbierten Wasserstoffs V_{ads} , wurde immer mit der Einwaage des reduzierten Katalysators (13,922 g) berechnet, da angenommen wird, daß die Adsorption nur an Eisen stattfindet. Eine Arbeit von Emmett und Podgurski /32/ hat gezeigt, daß Eisencarbide sich im H_2 -Adsorptionsverhalten nicht von reinem Eisen unterscheiden. Dies gilt auch für die vier in Bild 68 dargestellten Isothermen. hier ergibt sich bei 1200 mbar eine Abweichung des adsorbierten Volumens von rund 15 %.

Tabelle 32: Ergebnisse der N_2 -Adsorption für den Eisenkatalysator 17, im oxidischen Zustand, nach der Reduktion sowie nach 3 verschiedenen Syntheselaufzeiten

	ox	red	1. Synthese, 24 h	2. Synthese, 48 h	3. Synthese, 120 h
A_S , m^2/g	18,6	8,1	7,7	8,9	12,1
V_p , cm^3/g	0,075	0,023	0,012	0,012	0,012 ¹⁾
R_m , m	8,1	5,7	3,1	2,7	2,0
Porenvolumen, $10^{-3} cm^3/g$					
2 - 4 nm	4,0	1,9	1,8	2,1	2,3
4 - 6 nm	3,0	1,3	0,8	1,1	1,0
6 - 8 nm	3,1	1,1	0,5	0,7	0,5
8 - 10 nm	4,2	1,1	0,4	0,4	n. b. 3)
10 - 50 nm ²⁾	50,3	13,2	3,6	2,0	1,3
Summe	64,6	18,6	7,1	6,3	5,1
% von V_p	86	81	59	53	43

1) bei $p_{ads}/p_0 = 0,92$

2) berechnet aus dem im Druckbereich $p_{des}/p_0 = 0,98$

($R_p = 50$ nm) bis $p_{des}/p_0 = 0,9$ ($R_p = 10$ nm) desorbierten Volumen

3) n. b. = nicht bestimmt

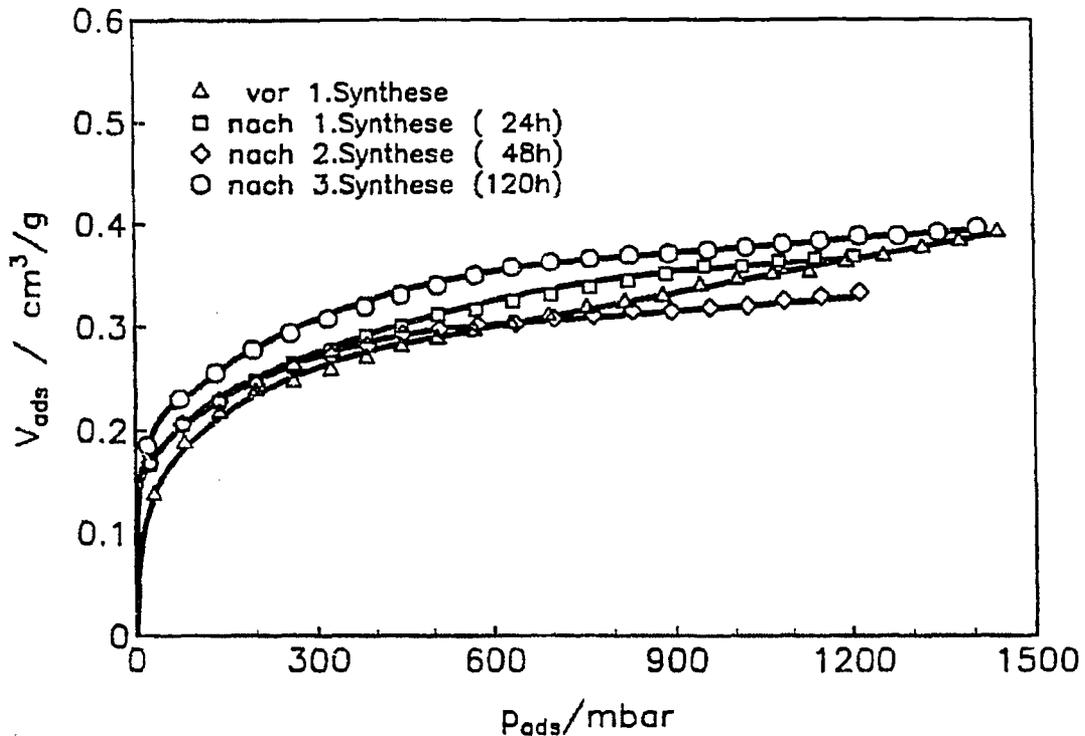


Bild 68: Wasserstoffadsorptionsisothermen bei 60 °C für den Eisenkatalysator 17 nach der Reduktion und nach den drei Syntheseabschnitten

7.5.2 Charakterisierung des Eisen-Manganoxid-Katalysators 16 nach der Synthese

Mit dem Katalysator 16 (100 Fe - 346 Mn - 23,3 K₂O) wurde eine Synthese in der Adsorptionsbürette durchgeführt. In der Tabelle 33 sind die Syntheseparameter und die Ergebnisse der Umsetzung dargestellt.

Der Katalysator wurde bei 450 °C getrocknet und bei 350 °C reduziert. Die Synthese wurde bei einer Temperatur von 250 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 500 h⁻¹ gestartet. Da Eisen-Manganoxid-Katalysatoren bei niedrigerem Druck eine geringere Aktivität besitzen als Eisenkatalysatoren [28] wurden nur sehr geringe Umsätze ($U_{CO} < 5 \%$) und Ausbeuten ($A_{Ap} \leq 0,2 \%$) erhal-

Tabelle 33: Syntheseparameter und Synthesergebnisse für die CO/H₂-Umsetzung im Bürettenreaktor, Katalysator 16 (Fe - 346 Mn - 23,3 K₂O)

Synthesetemperatur	°C	310
Raumgeschwindigkeit RG,	h ⁻¹	50
Synthesegaszusammensetzung,	H ₂ /CO	1,89
Katalysatoreinwaagen,	m _{ox.} g	10,690
	m _{red.} g	9,596
Synthesedauer bis zum Zeitpunkt der Probennahme ¹⁾ ,	h	23,2
Umsätze und Ausbeuten		
U _{CO} ,	%	25,8
U _{H₂} ,	%	5,6
AAP,	C-%	3,5
A _{CO₂} ,	C-%	11,3
C _{Verlust} ,	C-%	11,0
Produktzusammensetzung		
C ₁ ,	C-%	25,0
C ₂ ,	C-%	17,6
C ₃ ,	C-%	13,4
C ₄ ,	C-%	8,7
C ₅₊ ,	C-%	31,8
Alkohole u. O-Verbindungen,	C-%	3,5
Olefinanteile		
C ₂ ,	Mol-%	84,3
C ₃ ,	Mol-%	89,0
C ₄ ,	Mol-%	87,1
α-Olefinanteile ²⁾		
C ₄ ,	Mol-%	95,6
C ₆ ,	Mol-%	95,2

1) Gesamtdauer der Synthese: 95,8 h

2) α-Olefine in den n-Olefinen

ten. Nach einer Synthesedauer von 24 Stunden wurde die Temperatur auf 280 °C und nach weiteren 24 h auf 310 °C gesteigert. Bei 310 °C betrug der Umsatz rund 5 %, die Ausbeute an organischem Produkt 0,5 %. Zur weiteren Umsatzerhöhung wurde die Raumgeschwindigkeit auf 50 h⁻¹ gesenkt. Nach einer Synthesedauer von 23,2 Stunden (rund 96 h Gesamtdauer der Synthese) beträgt der CO-Umsatz ähnlich wie bei dem Eisenkatalysator 17 25,8 %. Der H₂-Umsatz ist sehr gering (5,6 %), die CO₂-Ausbeute liegt wesentlich höher als die Ausbeute an organischem Produkt. Schließt man die Kohlenstoffabscheidung als mögliche Erklärung für den hohen Kohlenstoffverlust (C-11 %) aus und nimmt man an, daß aus stöchiometrischen Überlegungen pro gebildeter CH₂-Gruppe maximal ein CO₂-Molekül entstehen kann, dann kann die Differenz nur als Wachs erklärt werden. Tatsächlich konnten nach Versuchsende größere Mengen Wachs im gläsernen Reaktionsgefäß festgestellt werden, die Katalysatoreinwaage nach der Umsetzung betrug 10,3 g, dies entspricht einer Gewichtszunahme von 6,8 %.

Die Produktzusammensetzung zeigt einen für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren hohen Methananteil und einen im Vergleich zum Eisenkatalysator 17 erhöhten Anteil an C₅₊-Kohlenwasserstoffen und an Sauerstoffverbindungen. Trotz der geringeren Raumgeschwindigkeit und der höheren Reaktionstemperatur beobachtet man die für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren typischen hohen Olefingehalte auch beim sehr reaktiven Ethen. Die α -Olefinanteile liegen über 95 % und sind unabhängig von der C-Zahl.

Einfluß der Synthese auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius

Die Ergebnisse der N₂-Adsorption bei -196 °C für den Katalysator 16 nach der Trocknung bei 450 °C (ox), der Reduktion bei 350 °C (red) und der Synthese sind in der Tabelle 34 dargestellt. Die spezifische Oberfläche wird durch die Reduktion verkleinert und durch die Synthese wieder vergrößert. Das Porenvolumen im Bereich < 50 nm und der mittlere Porenradius

nehmen bei der Reduktion ebenfalls ab, nach der Synthese ist zwar das spezifische Porenvolumen gestiegen, der mittlere Porenradius ist jedoch weiter abgesunken. Dies erkennt man auch aus der Verteilung des Porenvolumens bei der nach der Synthese rund 40 % der Poren mit Radien kleiner 50 nm im Bereich kleiner 2 nm vorliegen. Die Wasserstoffadsorption bei 60 °C nahm von 0,25 cm³/g vor der Synthese auf 0,20 cm³/g nach der Synthese ab.

Bei den Charakterisierungen durch N₂-Physisorption und H₂-Chemisorption liegt ein möglicher Fehler in der eventuell nicht quantitativen Entfernung der gebildeten höhermolekularen Produkte, die durch Spülen mit N₂ bei 250 °C und 450 °C und durch Evakuieren im Hochvakuum (450 °C) versucht wurde.

Tabelle 34: Ergebnisse der N₂-Adsorption für den Eisenmanganoxid-Katalysator 16 (Fe - 346 Mn - 23,3 K₂O) im oxidischen Zustand, nach der Reduktion und nach der Synthese

	ox	red	nach Synthese
A _s , m ² /g	41,7	7,9	15,2
V _p , cm ³ /g	0,159	0,016	0,021
R _m , nm	7,6	4,1	2,8
Porenvolumen, 10 ⁻³ cm ³ /g			
2 - 4 nm	13,5	2,3	2,9
4 - 6 nm	16,0	1,7	1,8
6 - 8 nm	18,3	1,8	1,4
8 - 10 nm	20,6	1,9	1,0
10 - 50 nm ¹⁾	66,8	3,7	5,3
Summe	135,2	11,4	12,4
% von V _p	85	71	59

1) berechnet aus dem im Durchbereich $p_{des}/p_0 = 0,98$ ($R_p = 50$ nm) bis $p_{des}/p_0 = 0,9$ ($R_p = 10$ nm) desorbierten Volumen

8. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte in einer kontinuierlich betriebenen Fällungsapparatur. Durch Variation der Bedingungen ist es möglich, die Katalysatorzusammensetzung gezielt zu ändern und zu reproduzieren. Die gefällten Katalysatoren wurden nach verschiedenen Vorbehandlungen zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften, und zur Messung von Selektivität- und Aktivität bei der Synthesegasumsetzung, eingesetzt.

Die kinetische Katalysatorcharakterisierung durch Synthesegasumsetzung wurde anhand eines Kurztestprogrammes oder durch ein ausführliches Versuchsschema vorgenommen. Die Versuchsbewertung wurde aus gaschromatographischen Analysen des Reaktionsprodukts erhalten.

Durch die Gas/Dampf-Gesamtproben-Ampullentechnik, verbunden mit den darauf abgestellten gaschromatographischen Methoden, war es möglich, die bei der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung gebildeten Produkte sehr genau zu analysieren. Durch Zumischen von Inertverbindungen zum Synthesegas wurden innere Standards erhalten, auf denen die Berechnung von Umsatz und Ausbeute basierte.

Im Vergleich zu früheren Arbeiten /4/ wurden Eisen-Mangan-Matrixkatalysatoren mit erniedrigtem Mangananteil erzeugt, die eine gute Langzeitstabilität aufwiesen. Geringere Kaliumanteile beeinflussen die Katalysatoraktivität günstig. Der Zusatz von Kupfer erhöhte die Aktivität. Ein Titanzusatz erniedrigte die Aktivität.

Der Anstieg der Aktivität eines Eisen-Mangan-Katalysators zu Beginn der Laufzeit wurde quantitativ studiert.

Mit Eisen-Matrix-Katalysatoren werden hohe α -Olefinanteile im Produkt erzielt. So beträgt beispielsweise die 1-Olefinausbeute mit Katalysator 30 (100 Fe 877 Mn 43 K₂O) 70 Mol-% der C₁₀-Kohlenwasserstoffe.

Es muß ein Mindestgehalt an Matrixkomponente vorhanden sein, um ein in bezug auf α -Olefine primäres Produkt zu erhalten. Andernfalls werden sekundäre Reaktionen der Isomerisierung und Hydrierung von α -Olefinen zu vorherrschenden Reaktionsschritten.

Ein wichtiger, die Selektivität beeinflussender Faktor ist der Kaliumgehalt des Katalysators. Kleine Kaliummengen steigern die Olefinausbeute. Mit kaliumdotierten Eisenkatalysatoren werden auch hohe Olefinselektivitäten im Bereich kleiner Moleküle erhalten. Die Olefinanteile im Reaktionsprodukt nehmen jedoch mit zunehmender C-Zahl stark ab.

Mit Eisen-Mangan-Matrix-Katalysatoren bleibt das Olefin-Paraffin-Verhältnis im Syntheseprodukt über weite C-Zahlbereiche konstant ($BW_{O/p1}$ und $BW_{O/p2}$). Bei mittlerem Gehalt an Matrixkomponente erniedrigt sich der Olefinanteil ab C₁₅.

Durch die Ampullenprobentechnik war es möglich, die Anfangsselektivität bei der Synthese zu verfolgen. Mit zunehmender Synthesedauer verschiebt sich die Produktzusammensetzung von bevorzugt Methan zu Molekülen mit längeren Ketten. Zu Beginn der Synthese findet man nur wenig Olefine und zwar bevorzugt β -Olefine. Bereits nach ca. 20 Minuten können α -Olefine mit 95 % der n-Olefine vorherrschen. Dies bedeutet, daß sich das katalytische System erst nach einiger Zeit formiert und die Selektivitätsgrößen erreichen nach dieser Zeit ihre stationären Werte die über mehrere Wochen konstant bleiben können.

Die logarithmische Darstellung der Gesamtproduktverteilung erreicht nach etwa einer Stunde Synthesedauer konstante Werte. Es sind zwei Geraden mit verschiedenen Steigungen zu unterscheiden. Im Modell des schrittweisen Kettenwachstums entspricht dies unterschiedlichen Wachstumswahrscheinlichkeiten. Der Schnittpunkt dieser Geraden wird mit zunehmender Synthesedauer zu höheren C-Zahlen hin verschoben. Während der Formierungsphase ändert sich die Wachstumswahrscheinlichkeit im zweiten C-Zahlbereich von kleinen Werten kurz nach Synthesebe-

ginn über eine Zeitspanne in der nur eine Wachstumswahrscheinlichkeit über den gesamten Bereich zu erkennen ist, schließlich zu einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit die größer ist als die im vorderen C-Zahlbereich.

Die Änderung der Selektivität in der Versuchsanfangsphase mit dem Eisen-Mangan-Katalysator (15) lassen auf einen Zusammenhang mit der Kohlenstoffabscheidung schließen. Je aktiver der Katalysator ist, desto länger (bis zu 3 Tage) findet eine Kohlenstoffabscheidung statt. Der stationäre Zustand wird erreicht, wenn die Rest-CO-Kurve in dem "Bilanzdiagramm" parallel zur Zeitkoordinate verläuft.

In der Versuchsphase der anfänglichen Kohlenstoffabscheidung (ca. 7 Minuten) ist der CO-Umsatz vollständig und stellt sich dann auf einen Wert von beispielsweise 30 - 40 % ein. Die Ausbeute an organischen Verbindungen wird durch Temperaturerhöhung stärker erhöht als die des Kohlendioxids. Dadurch ist es möglich, das Ausmaß der Konvertierung durch Temperaturänderung teilweise zu steuern.

Die im Rahmen der physikalisch-chemischen Katalysatorcharakterisierung durchgeführten N_2 -Adsorptionsmessungen ergaben große spezifische Oberflächen der durch Fällung hergestellten Eisenoxide. Die Oberfläche wird durch geringe Mengen an Al_2O_3 gegen Sintern bei der Trocknung und der Reduktion stabilisiert. Manganoxid bewirkt keine Vergrößerung der spezifischen Oberflächen, dagegen wird das spezifische Porenvolumen nur bei Eisen-Manganoxid-Katalysatoren durch thermische Behandlung (450 °C) vergrößert. Manganoxidhaltige Katalysatoren unterscheiden sich von reinen Eisenkatalysatoren vor allem durch die Porenradienverteilung im Makroporenbereich (> 50 nm). Während bei Eisenkatalysatoren kaum Poren in diesem Bereich vorhanden sind besitzen Eisen-Manganoxid-Katalysatoren ein Maximum der Verteilung für Poren mit Radien größer 50 nm.

Bei der Reduktion verringert sich die spezifische Oberfläche aller untersuchten Katalysatoren. Bei alkalisierten Eisenkatalysatoren beobachtet man den stärksten Abfall bei kleinem Reduktionsgrad ($\leq 10\%$). Bei gleicher Reduktionstemperatur erhält man ähnlich große spezifische Oberflächen, unabhängig von der vorangegangenen thermischen Behandlung; höhere Reduktionstemperaturen verringern diesen Wert. Die Reduktion mit Wasserstoff ist der für die Ausbildung der Katalysatorstruktur entscheidende Teilschritt der Vorbehandlung. Die Quecksilberporosimetriemessungen ergaben bei allen untersuchten Katalysatoren einen Anstieg des spezifischen Porenvolumens im Meso- und Makroporenbereich durch die Reduktion. Eisen-Manganoxid-Katalysatoren unterscheiden sich von Eisenkatalysatoren durch einen größeren mittleren Porenradius. Die Makroporen erlauben bei der Synthese einen schnellen Stofftransport, wodurch Sekundärreaktionen (Hydrierung, Isomerisierung) in den Hintergrund treten.

Als relatives Maß für die Größe der metallischen Katalysatoroberfläche bzw. die Zahl der Hydrierzentren dient die Wasserstoffadsorption bei 60 °C und 1 bar. Die H_2 -Adsorption nimmt mit steigendem Mangangehalt der Katalysatoren ab. Durch Zugabe von Alkaliverbindungen (durch Imprägnieren der oxidischen Katalysatorvorstufen mit z. B. Kaliumcarbonat) wird die H_2 -Aufnahme gleichfalls gesenkt. Aus den Syntheseversuchen ist bekannt, daß die Olefingehalte im Produkt durch Kaliumdotierung ansteigen, und daß insbesondere Manganoxid zu einer Steigerung der α -Olefinselektivität führt.

Durch CO/H_2 -Umsetzung in der Adsorptionsbürette wurden dieselben Katalysatorproben kinetisch charakterisiert und gleichzeitig Kohlenstoffbilanzen der Versuche erstellt, wobei auch der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff berücksichtigt wurde. Die physikalisch-chemische Charakterisierung ergab für einen Eisenkatalysator eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Syntheselaufzeit. Dies kann durch

die Entstehung von Carbid- und Graphitschichten erklärt werden. Gleichzeitig sinkt der mittlere Porenradius. Ein Einfluß der Synthese auf die H₂-Adsorption war nicht festzustellen.

9 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der Arbeit war es, Matrixkatalysatoren für die Synthese von α -Olefinen aus Synthesegas herzustellen und die Matrixwirkung, insbesondere durch kinetische Methoden zu charakterisieren und mit physikalisch-chemischen Messungen an den Katalysatoren in Beziehung zu setzen.

Katalysatorherstellung:

Die Katalysatoren wurden durch gemeinsame Fällung der Komponenten aus ihren Metallsalzlösungen erhalten. Dazu wurde eine Fällungsapparatur aufgebaut. Die Parameter der Fällung, Temperatur, pH-Wert und Konzentrationen der Ausgangslösungen wurden systematisch variiert, definierte, reproduzierbare Arbeitsweisen entwickelt und günstige Bedingungen für die Herstellung von Matrixkatalysatoren ermittelt.

Die Zusammensetzung von Eisen-Mangan-Katalysatoren wurden in weiten Bereichen geändert, beispielsweise in bezug auf die Gehalte an Eisen und Mangan von 100 Fe zu 279 Mn bis 100 Fe zu 1073 Mn.

Reduktion:

Es wurde eine Methode zur Verfolgung des Verlaufs der Reduktion der Katalysatoren ausgearbeitet. Kupferzusätze zum Katalysator erleichtern die Reduktion mit Wasserstoff, begünstigen jedoch bei der Synthese die Nachhydrierung von Olefinen und heben so die Matrixwirkung auf.

Synthese:

Mittlere Mangangehalte erwiesen sich als vorteilhaft bezüglich Ausbeute an organischen Produkten und Bildung von Olefinen.

So wurde mit den Katalysatoren mit 279 Mn- und 877 Mn-Masseteilen pro 100 Masseteile Eisen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, eine Olefinselektivität um 60 % erreicht die sich in den C-Zahlbereich bis C₂₀ erstreckte, mit annähernd 100 %iger α -Olefinselektivität. Die Einflüsse von Raumgeschwindigkeit und Reaktionsdruck und Temperatur wurden mit den verschiedenen Katalysatoren untersucht.

Zunehmende Reaktionstemperatur begünstigte die Sekundärreaktion. Ein Vergleich der Versuche zeigt, daß niederer Druck den Olefingehalt in C₂ steigert. Damit verbunden ist eine generelle Erhöhung der Olefinselektivität über den betrachteten C-Zahlbereich.

Es wurden Bewertungsgrößen eingeführt, die es erlauben, Selektivitätsmerkmale quantitativ zu erfassen. Wichtig im Zusammenhang dieser Arbeit sind diejenigen Bewertungsgrößen, die die Primärselektivität, die für Matrixkatalysatoren typisch ist erfassen. Hohe Werte von BW_{SH1} und $BW_{O1,pr}$ erhält man mit den Katalysatoren 100 Fe - 877 Mn und 100 Fe - 1073 Mn. Die Primärselektivität wird belegt durch Werte von 1 bzw. 0,94 für BW_{SH1} und 82 bzw. 80 für $BW_{O1,pr}$. Die Bewertungsgröße für die sekundäre Hydrierung BW_{SH2} liegt für diese Katalysatoren bei 1, was bedeutet, daß die sekundäre Olefinhydrierung auch im hohen C-Zahlbereich unterdrückt ist. β -Olefine entstehen durch Doppelbindungsverschiebung aus α -Olefinen. Zur Erfassung der Bindungsisomerisierung wurden die Bewertungsgrößen $BW_{O1,lin,prim}$ und $BW_{O1,isom}$ eingeführt.

$BW_{O1,lin,prim}$ beträgt bei den Versuchen mit 877 Anteilen Mangan auf 100 Fe zwischen 93 und 98, abhängig von den Versuchsbedingungen. $BW_{O1,isom}$ erreicht für diesen Katalysator Werte von 1, was eine vollständig unterdrückte Isomerisierungsneigung der höheren α -Olefine bedeutet. D. h. eine denkbare Readsorption und Reaktion der Olefine findet nicht statt.

Einige Syntheseprodukte mit den Merkmalen der Primärselektivität wurden zur Bestimmung der methylverzweigten Anteile am Gesamtprodukt der Kohlenwasserstoffe einer Hydrierung zugeführt. Anhand der Verteilung wurden nach dem Kettenwachstum- und -verzweigungsschema von Pichler, Schulz und Elstner Modellparameter berechnet. Es wurde dabei gefunden, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit im Bereich niederer C-Zahlen keine Konstante ist, sondern sich ebenso wie die Verzweigungswahrscheinlichkeit mit der C-Zahl ändert.

Physikalisch-chemische Katalysatorcharakterisierung

Als Ergänzung zu den Syntheseversuchen wurden die Katalysatoren durch Gasadsorptionsmessungen und Hg-Porosimetrie charakterisiert. Es wurden außerdem rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt und die Verteilung der Elemente an der Katalysatoroberfläche mittels Röntgenstrahlmikroanalyse untersucht.

Aus der Tieftemperatur N_2 -Adsorption wurden die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen in Poren mit Radien kleiner 50 nm, der mittlere Porenradius und die Porenradienverteilung ermittelt. Eisenoxide besitzen relativ große spezifische Oberflächen, die durch thermische Behandlung bei 450 °C und besonders durch die Reduktion verkleinert werden. Durch Zugabe von Al_2O_3 wird die Katalysatorstruktur gegen Sintern stabilisiert.

Die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie zeigen, daß bei Eisen-Manganoxid-Katalysatoren im Gegensatz zu Eisenkatalysatoren die Porenradienverteilungen Maxima im Makroporenbereich besitzen. Diese großen Poren ermöglichen einen schnelleren Stofftransport während der CO/H_2 -Umsetzungen, so daß Primärprodukte das Katalysatorkorn schneller verlassen können und nicht in Sekundärreaktionen umgesetzt werden.

Die Wasserstoffadsorption dient als relatives Maß für die metallische Katalysatoroberfläche (Fe). Mit zunehmendem Mangengehalt sinkt die flächenspezifische H₂-Aufnahme, gleichzeitig steigt bei den Syntheseversuchen der Gehalt an α -Olefinen im Produkt. Diese Tendenz wird auch bei Dotierung der Katalysatoren mit Kalium beobachtet.

CO/H₂-Umsetzungen in den Adsorptionsbüretten ermöglichten neben der kinetischen Charakterisierung der Katalysatoren die Bilanzierung der Kohlenstoffströme unter Berücksichtigung der auf dem Katalysator abgeschiedenen Kohlenstoffmenge sowie die Charakterisierung der gebrauchten Katalysatoren durch Adsorptionsmessungen an denselben Katalysatorproben.

10 LITERATUR

- / 1/ H. Schulz, H. Gökcebay
in "Catalysis of Organic Reactions"
Herausgeber J. R. Kosak, Kapitel 7, S. 153, Marcel
Dekker, Inc. New York - Basel (1984)
- / 2/ H. Schulz, S. Rösch, H. Gökcebay
Proc. "International Conference on Coal Science"
Düsseldorf, September 1981, S. 522, Verlag Glück auf,
Essen
- / 3/ H. Schulz
C₁-Mol. Chem. 1 (1985) 231
- / 4/ H. Schulz, H. Gökcebay
Dissertation H. Gökcebay, unveröffentlicht
Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH) (1980)
- / 5/ B. Büssemeier, C. D. Frohning, B. Cornils
Hydrocarbon Proc. 55 (11) (1976) 105
- / 6/ H. Kölbel, K. D. Tillmetz
Deutsche Offenlegungsschrift 2 518 964 (1976)
- / 7/ H. Schulz und Mitarbeiter
"Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-
Tropsch-Synthese"
Forschungsbericht zum FE-Vorhaben 1135A, Fach-
Inform. Zentr. Karlsruhe (1983)
- / 8/ H. Schulz, W. Böhringer, C. P. Kohl, N. M. Rahman,
A. Will
DGMK-Forschungsbericht 320
Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und
Kohlechemie, Hamburg (1984)

- / 9/ H. Schulz
Erdöl- und Kohle- Erdgas- Petrochemie vereinigt mit
Brennstoffchemie 30 (1977) 123
- /10/ J. Pawlowski
Chem.-Ing. Techn. 32 (1960) 820
- /11/ W. Rähse
React. Kinet. Catal. Lett. 6 (2) (1977) 259
- /12/ D. Bianchi, S. Borcar, F. Teule-Gay, C. O. Bennett
J. of. Catal. 82 (1983) 442
- /13/ H. Schulz, E. Bamberger, H. Gorre
Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis, Berlin 1984
II, S. 123, Herausgeber DECHEMA
Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- /14/ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller
J. Am Chem. Soc. 60 (1938) 309
- /15/ DIN 66 131, Oktober 1973
- /16/ J. C. P. Broekhoff in
"Preparation of Catalysts II"
Herausgeber B. Delmon, elsevier scientific publ. comp.
(1979)
- /17/ H. L. Ritter, L. C. Drake
Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 17 (1945) 782
- /18/ H. Jüntgen, M. Schwuger
Chem.-Ing. Techn. 38 (12) (1966) 1271
- /19/ A. Wheeler in
"Advances in Catalysis"
3. S. 249, Academic Press, New York (1951)

- /20/ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373
- /21/ A. Wneeler in
"Catalysis"
Herausgeber P. H. Emmett, 2. S. 105, Reinhold publ.
corp. New York (1955)
- /22/ R. J. Farrauto
AiChe Symp. Series 143, 70 (1974) 9
- /23/ S. Brunauer, P. H. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 310
- /24/ J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers, A. M. L. Hustings
Catal. Rev.-Sci. Eng. 27 (1) (1985) 151
- /25/ J. R. Anderson
"Structure of Metallic Catalysts"
Academic Press, London - New York (1975)
- /26/ G. C. Bond
"Catalysis by Metals"
Kapitel 5, 65. Academic Press (1968)
- /27/ P. H. Emmett, R. W. Harkness
J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1631
- /28/ G. C. Maiti, R. Malessa, M. Baerns
Appl. Catal. 5 (1983) 151
- /29/ R. Pfefferkorn, L. Reimer
"Rasterelektronenmikroskopie"
Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1973)
- /30/ W. Rähse, J. Heil, M. Ralek
Erdöl u. Kohle - Erdgas - Petrochemie 31 (8) (1978) 356

- /31/ V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny
Disc. Farad. Soc. 41 (1966) 1491
- /32/ H. H. Podgurski, J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5382

11 ANHANG

Symbolliste

T_{tr}	Trocknungstemperatur, °C
t_{tr}	Trocknungsdauer, h
T_{red}	Reduktionstemperatur, °C
t_{red}	Reduktionsdauer, h
Gr_{red}	Reduktionsgrad, %
V_m	Volumen einer Monoschicht adsorbierten Stickstoffs (NTP), cm ³ /g
A_s	spezifische Oberfläche, bestimmt nach der BET-Methode, m ² /g
V_p	spezifisches Porenvolumen, cm ³ /g
R_p	Porenradius, nm
R_m	mittlerer Porenradius, nm
P_{ads}	Adsorptionsdruck, mbar
P_o	Sättigungsdruck von Stickstoff bei -196 °C
V_{ads}	Volumen des adsorbierten Gases (NTP), cm ³ /g
$m_{a, Fe}$	Massenanteil, bezogen auf Fe
T_R	Reaktionstemperatur, °C
P_{ges}	Reaktionsdruck, bar
RG	Raumgeschwindigkeit, Volumenstrom Synthesegas pro Schüttvolumen Katalysator ml · h ⁻¹ · ml ⁻¹
τ_{eff}	Effektive Verweilzeit, sec

$$\tau_{eff} = \frac{P_{ges} \cdot T_n \cdot 3600}{RG \cdot P_n \cdot T_R}$$

H_2/CO	Volumenverhältnis (NTP) für H ₂ und CO im Synthesegas
U_{CO}	Umsatz an Kohlenoxid
U_{H_2}	Umsatz an Wasserstoff
AAP	Ausbeute an organischen Verbindungen in der Ampullenprobe, Angabe in Kohlenstoffanteilen, bezogen auf den C-Eingangsstrom

AHK	Ausbeute an Heißkondensat. Angabe in Kohlenstoffanteilen, bezogen auf den C-Eingangsstrom
A _{CO₂}	Ausbeute an CO ₂ . Angabe in Kohlenstoffanteilen, bezogen auf den C-Eingangsstrom
r _{m,CO}	Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs für die Bildung organischer Verbindungen, bezogen auf 1 g Katalysator, ermittelt aus der Gasanalyse (CO - CO ₂ Differenz im Frischgas und Produktgas, Maß der Katalysatoraktivität) ml · min ⁻¹ g ⁻¹ (NTP)
n _i	Molenstrom der Komponente i
x _i	Molenbruch der Komponente i
n	C-Zahl
M _{a,n} ⁱ	Anteilige Mole am Gesamtprodukt in %, bezogen auf die Summe der organischen Produkte
M _{a,n}	Anteilige Mole am Gesamtprodukt der Kohlenwasserstoffe in %, bezogen auf die C-Zahlfraktion n

Zusammensetzung der Katalysatoren, Zusammensetzung und Testprogramm

Kat.-Nr.	Zusammensetzung der Katalysatoren in Massenteilen ¹⁾				Zusammensetzung der Katalysatoren in Atomverhältnissen ³⁾				Fällungsmittel	FällungspH-Wert	Bemerkungen		
	Fe	(2 Fe) ²⁾	Mn	Al ₂ O ₃	Ti ⁴⁾	K ₂ O	Cu	Fe				Mn	Al
1 H1	100	6,9	-	-	688	87,3	-	1	-	-	8,02	1,03	-
2 H2	100	6,7	-	-	585	241	-	22	-	-	6,82	2,86	0,19
3 H3	100	62,8	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-	0,01	-
4 H4	100	59,2	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	0,01	0,08
5 (H1)	100	(13,1)	350	-	-	1,3	47	1	3,45	-	-	0,02	0,41
6 (H2)	100	(9,4)	524	-	-	2,5	59	1	5,33	-	-	0,03	0,52
7 (H3)	100	(8,2)	766	-	-	4,8	49	1	7,79	-	-	0,06	0,43
8 (H4)	100	(8,1)	630	-	-	3,7	27	1	6,40	-	-	0,04	0,24
9 (H5)	100	(6,0)	854	-	-	3,8	37	1	8,68	-	-	0,05	0,33
10 (A4)	100	(60,7)	-	-	-	15,4	-	1	-	-	-	0,18	-
11 (A6)	100	(66,1)	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
12 (A6)	100	(64,4)	-	-	-	2,6	-	1	-	-	-	0,03	-
13 (A7)	100	(61,0)	-	-	19,9	-	-	1	-	0,22	-	-	-
14 (A7)	100	(51,4)	-	-	19,9	-	-	1	2,84	0,22	-	0,19	-
15 (A8)	100	(17,8)	279	-	-	12,4	-	1	3,52	-	-	0,15	-
16 (A11)	100	(15,5)	346	-	-	23,4	-	1	-	-	-	0,28	-
17 (A12)	100	(67,8)	-	-	-	2,4	-	1	-	-	-	0,04	-
18 (A13)	100	(67,7)	-	-	-	10,1	-	1	-	-	-	0,12	-
19 (A14)	100	(62,4)	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
20 (A15)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21 (A16)	100	45,7	33	-	-	-	-	1	0,54	-	-	-	-
22 (B1-0)	100	(80,0)	-	-	-	-	-	1	-	0,22	-	-	-
23 (B1-1)	100	(60,0)	-	20,0	-	1,7	-	1	-	0,22	-	0,02	-
24 (B1-2)	100	(59,3)	-	20,0	-	3,3	-	1	-	0,22	-	0,04	-
25 (B1-5)	100	(58,3)	-	20,0	-	6,3	-	1	-	0,22	-	0,10	-
26 (B2-10)	100	(56,6)	-	20,0	-	16,6	-	1	-	0,22	-	0,19	-
27 (F-1)	100	(9,7)	560	-	-	33	-	1	5,69	-	-	0,39	-
28 (H-1)	100	(6,6)	877	-	-	33	-	1	8,92	-	-	0,39	-
29 (B1)	100	(6,6)	877	-	-	29	-	1	8,92	-	-	0,34	-
30 (B2)	100	(6,6)	877	-	-	43	-	1	8,92	-	-	0,51	-
31 (B3)	100	(6,4)	1005	-	-	27	-	1	10,22	-	-	0,32	-
32 (H)	100	(3,4)	1073	-	-	33	-	1	10,91	-	-	0,39	-
33 (F2)	100	(13,4)	430	-	-	-	-	1	4,37	-	-	-	-
34 (F3)	100	(17,7)	400	-	-	-	-	1	4,07	-	-	-	-

1) Bazogen auf den getrockneten Katalysator (Trocknungsbedingungen siehe Tabelle 2)
 2) Bazogen auf den getrockneten Katalysator, Analyseergebnis der oxidischen Kontaktform
 3) Katalysatorzusammensetzung bezogen auf ein Atom Eisen
 4) Die Fällung der Eisen-Titanoxid-Katalysatoren wurde mit Titanylacetylacetonat durchgeführt.

Tabelle A 2: Bedingungen von Trocknung und Reduktion der Katalysatoren vor ihrer Verwendung für die Synthese

Versuch Nr.	Kat. Nr.	Vortrocknung ¹⁾		Trocknung im Reaktor ²⁾			Reduktions- bedingungen ³⁾			Katalysator- einwaage ⁴⁾ g	Reduktionswasser mg/g Katalysator
		T, °C	t, h	T, °C	P, bar	t, h	T, °C	P, bar	t, h		
1.1	1	120	24	400	2	0,33	150 - 400	1	4,4		7
1.2	1	120	24	400	2	0,33	150 - 400	1	8,8		8
1.3	1	120	24	400	2	0,33	150 - 400	1	17,2		11
1.4	1	120	24	400	2	0,33	150 - 400	10	8,8		11
2.1	2	120	24	400	2	0,33	150 - 400	10	8,8		24
3.1	3	120	24	400	2	0,33	150 - 400	1	8,8		65
3.2	3	120	24	400	2	0,33	150 - 400	10	8,8		94
4.1	4	120	24	400	2	0,33	150 - 400	10	8,8		156
4.2	4	120	24	400	2	0,33	75 - 400	10	8,8		178
5.1	1	120	24	400	2	0,33	275	10	5,5	2,515	11
5.2	1	120	24	400	2	0,33	375	10	2,0	2,566	10
6.1	2	120	24	400	2	0,33	275	10	5,5	3,580	19
6.2	2	120	24	400	2	0,33	375	10	40	3,345	20
7.1	3	120	24	400	2	0,33	275	10	20,0	3,752	105
7.2	3	120	24	400	2	0,33	375	10	3,5	3,351	109
8.1	4	120	24	400	2	0,33	275	10	20	2,728	245
8.2	4	120	24	400	2	0,33	375	10	3,5	2,879	204
9	5	110	15	400	10	1	325	10	6	2,0185	54
10	6	110	15	400	10	1	325	10	4	2,0846	96
11	7	110	15	400	10	1	325	10	4	1,7827	68
12	8	110	15	400	10	1	325	10	4	2,0812	53
13	9	110	15	400	10	1	325	10	4	2,2585	55
14	12	120	15	350	10	24	350	10	48	3,1311	161
15	14	120	15	350	10	22	350	10	49	3,1801	168
16	15	120	15	350	10	23	350	10	48	2,3590	103
17.1	15	160	15	350	10	20	350	10	68	2,4206	103
17.2	15	160	15	350	10	20	350	10	70	2,2291	71
17.3	15	160	15	350	10	20	350	10	50	2,6556	117
17.4	15	160	15	350	10	20	350	10	69	2,4106	118
17.5	15	160	15	350	10	20	350	10	72	2,2085	96
18	17	160	15	450	1	20	350	1	99	-	777
19	17	160	15	450	1	45	350/450	1	165/48	19,912	338
20	22	120	15	350	10	20	350	10	163	2,558	110
21	23	120	15	350	10	20	350	10	65	2,6981	117
22	24	120	15	350	10	20	350	10	77	2,8185	114
23	25	120	15	350	10	20	350	10	30	2,7472	109
24	26	120	15	350	10	20	350	10	22	2,8558	98
25	27	120	12	350	1,5	23	350	10	23,5	2,9494	22
26	27	160	12	250	10	5	250	10	93 CO	3,3281	-
	-	-	-	-	-	-	250	10	116 H ₂	-	29
27	28	120	12	350	4,5	17,5	350	10	24	2,5385	62
28	32	120	12	350	4,5	20	350	10	16	2,2308	13
29	27	120	16	375	10	7	375	10	84	3,3437	27
30	29	160	13	350	10	24	350	10	24	1,7954	22
31	30	160	18	400	10	20	400	10	20	1,6500	29

Tabelle A 3: Vorbehandlung und Reaktionsbedingungen von Versuch 29 und 26; Katalysator 27

Versuchs-Nr.		29	26
Vortrocknung ¹⁾	T _{tr.} °C	120	160
	t _{tr.} h	120	12
Trocknung im Reaktor ²⁾	T _{tr.} °C	375	250
	P, bar	10	10
	t _{tr.} h	7	5
	RG, h ⁻¹	1000	500
Reduktionsbedingungen ³⁾	T _{red.} °C	375	250
	P, bar	10	10
	t _{red.} h	84	93, 116.
	RG, h ⁻¹	1000	500
Reduktionswasser pro g Katalysator ⁴⁾	mg	27	29
Synthesebedingungen	T _{R.} °C	250, 280	250
	P _{ges.} bar	10	10
	RG, h ⁻¹	500	500
	H ₂ /CO	1,73	1,66

1) Im Trockenschrank, vor und nach Kaliumdotierung

2) Im N₂-Strom (Versuch 29), Ar-Strom (Versuch 26)

3) Versuch 29 mit H₂, Versuch 26 mit CO (93 Stunden) und H₂ (116 Stunden)

4) Bei H₂-Reduktion

Tabelle A 4: Aktivität und Selektivität von Katalysator 27:
100 Fe - 560 Mn - 33 K₂O

Versuchsnummer Nr.		29	26
Versuchsparameter	TR, °C	250	250
	P _{ges} , bar	10	10
	RG	500	500
	H ₂ /CO	1,73	1,66
Umsatz ¹⁾	UCO, in %	19,8	6,5
Ausbeuten	AAP, in %	5,7	3,2
	ACO ₂ , in %	12,9	3,2
Reaktionsgeschwindigkeit	r _{Fe,CO} , cm ³ · min ⁻¹ · g ⁻¹	1,74	0,86
Kettenwachstum	P _{g,ol,1}	0,69	0,68
	P _{g,ol,2}	0,78	0,74
	n _{C,inters,1}	10,0	9,8
Methan- selektivität	BWC ₁	1,38	1,40
	C-%	11,7	10,7
Olefin- selektivität	M _{a,ol,C2}	78,8	76,2
	n _{C,inters,ol}	--	--
	BW _{O/P,1}	17,2	13,4
	BW _{O/P,2}	--	--
	n _{C,inters}	--	--
	BW _S H ₁	1,0	0,97
	BW _S H ₂	1	1
	BW _{ol,pr}	77,2	76,5
	BW _{ol,lin,prim}	95,1	97,1
	BW _{ol,isom}	1,02	1,03

1) Umsatz von Versuch 26 nach 43 Tagen Synthesedauer