

DE84752274



# DEVELOPMENT OF CATALYSTS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF LONG-CHAIN ALIPHATES FROM SYNTHESIS GAS

BUNDESMINISTERIUM FUER FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE, BONN-BAD GODESBERG (GERMANY, F.R.)

JUL 1984



U.S. Department of Commerce National Technical Information Service

# DE84752274

Dieses Heft enthält einen Arbeitsbericht über ein vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördertes Vorhaben.

Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichtes sind die Autoren.

Das Bundesministerium für Forschung und Technologie übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie der Beachtung privater Rechte Dritter.

Vertrieb:



7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 Telefon 0 72 47 / 82 46 00 / 01 Telex 7 826 487 fize d

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 26,50 + MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

Druck: Engelhardt Offsetdruck GmbH, Himmelschlüsselstraße 39, 8000 München 50

ISSN 0340-7608

BMFT-FB-T 84-148

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 84-148 Technologische Forschung und Entwicklung

Entwicklung von Katalysatoren und Verfahren für die Herstellung langkettiger Aliphaten aus Synthesegas

BHFT-FB-T--84-148

von

DE84 752274

Dr. Klaus Moraw Dr. Carl Dieter Frohning

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Anorganische Forschung Oberhausen

Forschungsleiter: Dr. Boy Cornils Projektleiter: Dr. Carl Dieter Frohning

MASTER SURLIMITED

FOREIGN SALES PROMIBITED

Juli 1984

NOTICE PORTIONS OF THIS REPORT ARE ILLEGIBLE. It has been reproduced from the best available copy to permit the broadest possible availability.

## pericutsblau

BMFFFB-T 84-148 Schußbericht			
Entwicklung von Katalysatoren und Verfahren f Herstellung langkettiger Aliphaten aus Synthe	für die segas		
3 Autorsen) (Neme, Vortunicai)	2. Anchialdenen are furtabras		
Moraw, Klaus; Frohning, Carl Dieter	ADTIL 1982		
It Durationende Invanion (Name, Aprend)	JULI 1964     Ber Ne Duschhernie : sublime		
Postfach 13 01 60	10. Forderungs accurenchen		
4200 Oberhausen 11	03VM499		
	127		
	12 Liceraturangahen		
	46		
j 53. Evideman Tavakultun Okume Autova -	14 Tabelien		
Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)	29		
Postfach 200706	15 NDONGUNZET:		
5300 Bonn 2	18		
15. Zustuliene Angaoen			
17. Vurgeregt ber (Tret, Ger, Datum)			
Ziel des Forschungsvorhabens war es, das Pro Tropsch-Synthese so weit wie möglich zu lang zu verschieben. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß es mög lung spezieller Katalysatoren und Anwendung bedingungen die Produktzusammensetzung bei d flussen, daß vorwiegend langkettige Kohlenwa zwei neuen Katalysatortypen – stark alkalisi und Eisen-SMSI-Katalysatoren – wurde eine Ko tivität und guter Aktivität realisiert, und beuten von 20 – 29 g Wachs pro 1 Katalysator ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Eine noch weitergehende Steigerung der Wach	duktspektrum der Fischer- kettigen Kohlenwasserstoffer lich ist, durch Entwick- entsprechender Verfahrens- er FT-Synthese so zu beein- sserstoffe entstehen. Mit erte Eisenkatalysatoren mbination von hoher Selek- es wurden Raum-Zeit-Aus- mal Stunde erreicht. Dies Stand der Technik. sausbeute ist bei einer Ar-		
beitsweise mit Rückführung von arteigenem, unter Recktionsbedingungen flüssigem Frodukt (Rieselfilm) erreicht worden. Diese Entwicklungsrich- tung ist jedoch noch nicht abschließend untersucht worden.			
Kohleverflüssigung Fischer-Tropsch-Synthese Katalysatorentwicklung Kohlenmonoxid-Hydrierung			
20 20	22 Pres DM 26 50 + MWS+		

## Document Control Sheet

	<u></u>
Development of catalysts and process for the long-chain aliphates from synthesis gas	preparation of
Augustry ( Farminy August, First Stational)	a Estat of Proper
Moraw, Klaus: Frohning, Carl Dieter	April 1982
,,	July 1984
De fuer a Americana Demo Administra	
Let locked Commission (second re-	
Ruhrchemie Aktiengesellschaft	
Postfach 13 01 60	ist Reference to
1200 Charbanan 11	03VM499
4200 Obernausen II	
	127
	-2 No at Recent m
	46
יייייייייייייייייייייייייייייייייייייי	A The of Tables
Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)	29
Postrach 200706	1 13 No. of Figures
	10
5300 Bonn 2	10 .
Supplementary Wolfs Franced at Union Place, Date: A Adventer The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward	oduct range of the Fisches s long-chain hydrocarbons.
Advice: The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel 1 catalyst - h were attained. This is a definite improvement on the curr	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special cataly ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly lo alised iron catalysts and on of high selectivity an ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology.
* Supportentiate Vote * Abuter: The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel 1 catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re- reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded.	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special catalys ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly lo alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per cent state of technology. been achieved with the re- action which is liquid un the work on this developm
* Supportent Yord * Advine: The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel 1 catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re- reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded.	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special catalys ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly h alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology. been achieved with the re- action which is liquid un the work on this developm
Suppresent word Present a flue Page Date: Advect The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel l catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded.	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special catalys ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly h alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology. been achieved with the re- action which is liquid un the work on this developm
<pre>Suppresent void The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process conditio fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel 1 catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded. </pre>	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special catalys ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly lo alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology. been achieved with the re- action which is liquid un the work on this developm
Suppresentative Vector The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel 1 catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded. * Knywnes: Coal liquefaction Fischer-Tropsch synthes Development of catalyst	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special cataly ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly lo alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology. been achieved with the re- eaction which is liquid un the work on this developm
The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process conditio fluence the product composition in the FT s chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinati good activity was achieved. Space-time yiel l catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded.	oduct range of the Fischer s long-chain hydrocarbons lopment of special cataly ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly lo alised iron catalysts and on of high selectivity and ds of 20 - 29 g of wax per ent state of technology. been achieved with the re- eaction which is liquid un the work on this developm
Supportention Version The aim of the research was to shift the pr Tropsch-Synthesis as far as possible toward The results achieved show that by the deve and the use of appropriate process condition fluence the product composition in the FT so chain hydrocarbons are produced. With two types of catalysts - strongly alk catalysts with SMSI-character - a combinating good activity was achieved. Space-time yield 1 catalyst • h were attained. This is a definite improvement on the curr A further improvement of the wax yield has circulation of product formed during the re- reaction conditions (Rieselfilm). However, has not yet been concluded. * Knowner: Coal liquefaction Fischer-Tropsch synthes: Development of catalyst Hydrogenation of carbon	oduct range of the Fische s long-chain hydrocarbons lopment of special cataly ns, it is possible to in- ynthesis so that mainly 1 alised iron catalysts and on of high selectivity an ds of 20 - 29 g of wax pe ent state of technology. been achieved with the re action which is liquid un the work on this developm

τ

.

For take only by Fachindonstations fractions fractions (Thysik, Mathematik Cambif) Kemforwh ingstentrom, D. 7314 Eggenstein Leopaldshafen 2

~

.

:

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung - Stand der Technik	Seite 7
2.	<u>Grundlagen der FT-Synthese</u>	11
2.1	Thermodynamische Grundlagen	11
2.2	Mechanismus der FT-Synthese	12
3.	<u>Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung</u>	20
3.1	Reaktionsbedingungen	20
3.2	Verfahren	24
3.3	Katalysatorentwicklung	24
3.3.1	Chemische Promotoren	25
3.3.2	Strukturelle Promotoren	28
3.3.3	Reduktionspromotoren	31
3.3.4	Geplante Katalysatorentwicklung	31
4.	<u>Allgemeine Arbeitsweise und Ablauf des Projektes</u>	33
4.1	Zeitplan	44

.

;

:

..........

-

5.	Versuchsergebnisse	46
5.1	Katalysatorentwicklung	46
5.1.1	Zusammensetzung	46
5.1.2	Katalysatorherstellung	49
5.1.2.1	Trägerkatalysatoren	50
5.1.2.2	Sinterkatalysatoren	54
5.1.2.3	Fällungskatalysatoren	54

.

.

		Seite
5.2	Katalysatoraustestung	57
5.2.1	Festlegung des Reduktionspromotors	57
5.2.2	Strukturelle und chemische Promotoren	63
5.2.3	Katalysatoren des Typs I	66
5.2.4	Katalysatoren des Typs II	71
5.3	Einfluß der Betriebsparameter	80
5.3.1	Langzeitversuche mit dem Katalysator FI 281	18
5.3.2	Langzeitversuche mit dem Katalysator FT 276	95
5.3.3	Einfluß der Reaktionsparameter auf die ana- lytischen Kennzahlen der Reaktionsprodukte	97
5.4	Zuspeisungsversuche	103
5.4.1	Zuspeisung von Methanol	103
5.4.2	Zuspeisung von arteigenem Syntheseprodukt	105
5.4.2.1	L Mechanismusvorschlage	110
6.	Aufarbeitung und Beurteilung der FI-Wachse	113

7.	Zusammenfassung	118
	Anlage 1	119
	Anlage 2	123
	Literatur	124 - 126

.

- 6 -

# Einleitung und Aufgabenstellung Stand der Technik

Die katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, kurz als Fischer-Tropsch-Synthese bezeichnet, führt zu Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge.

Die technische Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese war in der Vergangenheit bevorzugt auf die Gewinnung relativ niedrig siedender Kohlenwasserstoffgemische (Motorkraftstoffe) oder auch auf die Gewinnung langkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe ausgerichtet. Durch Anwendung unterschiedlicher Verfahren und Katalysatoren ist versucht worden, aus technischer und wirtschaftlicher Sicht optimale Lösungen für die eine oder andere Produktionsrichtung zu erreichen. Kennzeichnend für den gegenwärtigen Entwicklungsstand technischer Anlagen sind die bei der Firma Sasol betriebenen Verfahren. Das Kellogg-Verfahren (heute Synthol-Verfahren genannt) liefert bevorzugt Motorkraftstoffe, während das Arge-Verfahren durch die vorwiegende Bildung langkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit relativ geringem Verzweigungsgrad gekennzeichnet ist.

Die Selektivitäten beider Fischer-Tropsch-Verfahrensvarianten sind begrenzt, d.h., es fällt ein jeweils über einen relativ breiten Siedebereich verteiltes Gemisch von Kohlenwasserstoffen an. Beide FT-Synthese-Verfahren gehen in ihren Grundzügen auf den Entwicklungsstand etwa des Jahres 1950 zurück und sind, soweit dies bekannt ist, allenfalls im Detail verbessert und verfeinert worden<sup>1</sup>). Aus heutiger Sicht bedarf die dort angewandte Technologie vor allem der Oberarbeitung in Richtung auf eine Erhöhung der Selektivität.

- 7 -

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es. Katalysatoren und Verfahren zu entwickeln, die eine Erhöhung der Selektivität in Richtung auf langkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe ermöglichen sollten. Diese langkettigen, als Fischer-Tropsch-Wachse bezeichneten aliphatischen Kohlenwasserstoffe werden augenblicklich nur in Südafrika nach dem Arge-Verfahren als besonderer Ausführungsform der FT-Synthese hergestellt. Der relativ hohe Preis und die begrenzte Verfugbarkeit dieser Produkte standen einer breiten Anwendung bisher entgegen, obgleich allein im westlichen Europa ein Bedarf von mehr als 20.000 jato schon jetzt besteht.

Geht man von der Assahme aus, daß es sich bei der FT-Synthese um eine der Polymerisation analoge Aufbaureaktion handelt, so kann die Produktverteilung mit gewissen Einschränkungen durch eine Verteilungsfunktion nach Schulz-Flory beschrieben werden<sup>2</sup>).

Dieser Ansatz geht von der Annahme einer konstanten Wachstumswahrscheinlichkeit 🖍 oder W aus, die als das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zur Summe von Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit der Kohlenstoffketten definiert ist. Im Falle, daß die Produktzusammensetzung einer solchen Verteilung gehorcht, wird damit durch 🕏 die Verteilung der Produkte auf C-Zahlen eindeutig bestimmt. Um eine Fraktion zu maximieren, ist daher ein bestimmter & -Wert erforderlich, der primär katalysatorspezifisch ist, aber in gewissen Grenzen durch die Reaktionsbedingungen beeinflußt werden kann. Die Aufgabe unserer Arbeiten mit dem Syntheseziel Fischer-Tropsch-Wachse war es daher, Katalysatoren mit einem möglichst hohen &-Wert, d.h. mit einer möglichst hohen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zu entwickeln. Angestrebt wurden & -Werte > 0.8.

Neben der Selektivitat der FI-Synthese hat natürlich auch die Produktivität, also die Raum-Zeit-Ausbeute an dem gewünschten Produkt, einen entscheidenden Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit der Synthese. So hat die Arge-Synthese eine Raum-Zeit-Ausbeute an FI-Wachs von ca. 13,5 g pro lKat \* h. Ein neu zu entwickelnder Katalysator und das zugehörige Verfahren mussen daher an folgenden Zielen ausgerichtet sein:

- a) Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes der gebildeten Kohlenwasserstoffe
- b) Verringerung des Anteils an normalgasförmigen bzw. flüssigen oder halbfesten Kohlenwasserstoffen
- c) Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute an Fischer-Tropsch-Wachsen

#### Verfahrensauswahl

Als Verfahren zur Durchfuhrung dieses Projektes wurde das Gasphase-Festbett-Verfahren gewählt. Für diese Verfahrensvariante sprachen mehrere Aspekte: Die gute Warmeabführung bri den zu erwartenden Reaktionstemperaturen, die apparative Einfachheit, auch in technischen Dimensionen, und nicht zuletzt die guten Erfahrungen, die mit einer solchen Ausführungsform der Synthese bei dem Arge-Verfahren gemacht wurden.

- 9 -

## Katalysatorentwicklung

Für die Entwicklung selektiver FI-Wachskatalysatoren zeichnetem sich zwei Wege ab: die konventionelle FT-Synthese war auf die Erzeugung von Treibstoffen ausgelegt, wobei in der Arge-Synthese das entstehende Wachs als willkommenes Nebenprodukt angesehen wurde. Die bei diesem Verfahren verwendeten Katalysatoren können daher auch aus heutiger Sicht als geeignet für einer Weiterentwicklung in Richtung auf selektive FT-Wachskatalysatoren eingestuft werden.

Eine zweite Möglichkeit ist die Suche nach Elementen, die bisher als nicht syntheseaktiv bekannt waren. Wir haben uns für den ersten Weg entschieden, da weder aus der Literatur noch aus eigenen Arbeiten Ansatzpunkte für eine völlig neue Katalysatorentwicklung auf diesem speziellen Gebiet zu erkennen waren.

## 2. Grundlagen der FT-Synthese

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen<sup>3</sup>)

Bei der klassischen FT-Synthese an Katalysatoren auf Basis von Kobalt oder Eisen entstehen in erster Linie gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu hochschmelzenden Paraffinen. Die Grundreaktion dieser Synthese, wie sie in erster Linie an Kobaltkatalysatoren ablauft, ist in Gleichung (1) wiedergegeben:

$$CO + 2 H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + H_2 O \Delta H_R = -39,4 \text{ kcal} (1)$$
  
(227°C, n-Hexan)

Die Wassergaskonvertierung (2) stellt eine Sekundärreaktion zwischen dem nach Gleichung (1) gebildeten Reaktionswasser und dem im Synthesegas vorhandenen Kohlenmonoxid dar,

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
  $\Delta H_R = -9.5 \text{ kcal}$  (2)  
(227°C)

so daß aus der Kombination der beiden Gleichungen die Bruttoumsatzbeziehung (3) für die in dieser Form bevorzugt an Fe-Katalysatoren ablaufende Synthese resultiert:

2 C0 + H<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  (-CH<sub>2</sub>-) + CO<sub>2</sub>  $\Delta$ H<sub>R</sub> = -48,9 kcal (3) (227°C, n-Hexan)

Bei schneller und vollständiger Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Katalysator sollten als stark begünstigte

- 11 -

Reaktionsprodukte Methan und Wasser (Gleichung (5)) neben Kohlendioxid sowie elementarem Kohlenstoff als Folge der Boudouard-Reaktion (Gleichung (4)) gebildet werden:

2 CO  $\leftarrow$  C + CO<sub>2</sub>  $\Delta H_R = -32 \text{ kcal}$  (4) (227°C) CO + 3 H<sub>2</sub>  $\leftarrow$  CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>U  $\Delta H_R = -51, 3 \text{ kcal}$  (5)

(22700)

Wie die Berechnung der thermodynamischen Simultangleichgewichte zeigt, sollten bei der Fischer-Tropsch-Synthese 'sowohl bei der Variation der Reaktionstemperatur, des Druckes als auch der Synthesegaszusammensetzung im Gleichgewicht praktisch keine paratfinischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffe außer Methan auftreten.

Da sich bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch das thermodynamische Gleichgewicht jedoch nur langsam einstellt, eröffnet sich die Möglichkeit, mit Hilfe einer kinetischen Reaktionssteuerung das Produktspektrum in Richtung auf eine bevorzugte Bildung von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas-, Benzin-, Dieselkraftstoff- oder Wachsbereich zu verschieben. Katalysatoren sind hier das Mittel der Wahl.

## 2.2 <u>Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese</u>

In der Literatur sind bis heute wenigstens 14 verschiedene Vorschläge für den Mechanismus der FT-Synthese publiziert worden. Im wesentlichen Tassen sich diese verschiedenen Vorschläge aber auf drei Grundtypen zurückführen:

> Reproduced from best available copy

- der "Carbid" Mechanismus nach Fischer-Tropsch, Ponec<sup>4</sup>, 5, 6) (Abb. 1)
- der "Karlsruher" Mechanismus nach Pichler/Schulz/Zein El Deen<sup>7</sup>) (Abb. 2)
- der "Berliner" Mechanismus nach Anderson-Storch/Kölbel8) (Abb. 3)

Die drei Mechanismen sind in den Abb. 1 - 3 schematisch dargestellt. Eine Entscheidung, welcher Mechanismus den wahren Zustand wiedergibt, ist zur Zeit nicht möglich.

Nach neuesten Untersuchungen scheint es aber so zu sein, daß bei Fe-Katalysatoren zumindest unterhalb einer Reaktionstemperatur von 200°C der Carbid-Mechanismus vorherrschend ist<sup>5</sup>,<sup>6</sup>,<sup>10-14</sup>); ein endgültiger Beweis für diese These konnte aber bisher noch nicht erbracht werden. Der Schwachpunkt aller bisherigen Versuche, durch physikalisch-chemische Messungen den einen oder anderen Mechanismus zu beweisen, liegt darin, daß alle Untersuchungen an ausgewählten Modellsystemen durchgeführt wurden, die oft sehr weit von den realen, bei der Synthese herrschenden Reaktionsbedingungen verschieden waren.

- 13 -

Start





Produkte





.

Abbildung 1: 'Carbid' - Mechanismus (nach Fischer-Tropsch/Ponec)



٠,

Abbildung 2: 'Karlsruher' Mechanismus (nach Pichler-Schulz-Zein El Deen)



Abbildung 3: 'Berliner' Mechanismus (nach Anderson-Storch-Kölbel)

.

- 19 -

Allen drei diskutierten Mechanismen ist die Bildung eines Oberflächenkomplexes, der eine Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist, gemeinsam. Unterschiedlich ist bei den drei Mechanismen die Interpretation der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, Während beim Carbid-Mechanismus eine dissoziative Adsorption des Kohlenmonoxids postuliert wird, bleibt bei den beiden anderen Mechanismen die C-O-Bindung über mehrere Reaktionsschritte hinweg erhalten. Betrachtet man aber den Carbonyl- und den Carbidmechanismus unter Einbeziehung neuer Untersuchungen, so kann die Carbonylierung als Vorstufe zur Carbidbildung gesehen werden. Die Umwandlung eines Metallcarbonyl-Kohlenstoffatoms in einen Methynylkohlenstoff (Carbidischer Kohlenstoff) wurde für Eisen und Ruthenium-Carbonylcluster postuliert und auch nachgewiesen<sup>15-17</sup>). Betrachtet man die Reaktivität solcher Carbidcarbonylcluster, so scheint es eigentlich angemessener zu sein, von einem carbokationischen Kohlenstoff statt von einem carbidischen Kohlenstoff zu sprechen<sup>17</sup>).

Auch die  $^{13}$ C-NMR-Spektren solcher Verbindungen sprechen mehr für ein abgeschirmtes Carbokation als für einen carbidischen Kohlenstoff<sup>18</sup>). Unter Einbeziehung aller dieser Erwägungen könnte man folgenden Mechanismus formulieren. Zuerst entsteht durch CU-Chemisorption ein Metallcarbonylkomplex (<u>1</u>), welcher sich in einen Methynylcarbonylkomplex (<u>2</u>) umwandelt:



Der Komplex (2) reagiert dann mit CO, wobei das Kohlenmonoxid sowohl direkt aus der Gasphase (2b) als auch aus Adsorptionskomplexen (2a) von der Metalloberfläche stammen kann. Es entsteht der Komplex (3).

- 17 -



 $\begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2}^{\mathsf{C}} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{M} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{M} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}-1} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{H}_{2}/\mathsf{C0}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{H} \\ \mathsf{(C0)}_{\mathsf{X}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{CH}_{2} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{CH}_{2}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \overset{\mathsf{C} \\ \mathsf{C} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}} \begin{array}{c} \mathsf{C} \\ \xrightarrow{\mathsf{C}} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{C}}$ 

 $(\underline{3})$  reagiert dann mit H<sub>2</sub>/CO zu einem primären Carbokationenkomplex unter gleichzeitigem Ersatz der gewanderten Carbonylgruppe.

Wie aus dem Formelschema ersichtlich ist, handelt es sich bei dem hier formulierten Mechanimus um eine Kombination des Carbid- und des Carbonyleinschubmechanismus, wobei im Gegensatz zum Einschubmechanismus das Kettenwachstum am Ende der Kette und nicht zwischen Metallzentrum und dem daran direkt gebundenen Kohlenstoffatom stattfindet. Einen völlig anderen Mechanismus postulieren R.S. Sapienza und Mitarbeiter vom Brookhaven National Laboratory. Nach dieser Vorstellung wird Kohlenmonoxid an einem Metallzentrum chemisorbiert, wo es dann mit Wasserstoff zu einer Methylenoxyspezies reagiert, die aber, im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen, über das Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist. In Abb. 4 ist dieser Mechanismus dargestellt.





Diese Methylenoxyspezies ist die Ausgangsstufe für alle in einer FT-Synthese auftretenden Produkte. Mit ihr erklärt Sapienza sowohl die Bildung von Methan als auch die Bildung von Alkoholen, die neben den Kohlenwasserstoffen in der FT-Synthese auftreten.

- 19 -

#### 3. Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung 3.1

## Reaktionsbedingungen

Die Kohlenoxidhydrierung ist eine stark exotherme Reaktion. Da die Produktzusammensetzung weitgehend von der Temperatur abhängig ist, muß die Reaktionstemperatur möglichst genau eingehalten werden. Mit steigender Temperatur wachsen die Geschwindigkeiten und die Raum-Zeit-Ausbeuten aller beteiligten Haupt- und Nebenreaktionen stark an, und gleichzeitig wird, wie die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zeigen, die Bildung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe begünstigt. Zugleich steigt die Ausbeute an Methan als unerwünschtem Kohlenwasserstoff an. Weiterhin wird mit steigender Temperatur die Bildung von elementarem Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion stark begünstigt. Für eine optimale FT-Synthese mit einem möglichst hohen Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen ist es daher erforderlich, bei möglichst niedrigen Synthesetemperaturen zu arbeiten. Möglichst niedrige Synthesetemperaturen bedeutete in dem hier vorliegenden Fall das Temperaturband von 200 bis 250°C. Temperaturen unterhalb von 200°C sind, obwohl dort die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen besonders groß ist, nicht sinnvoll, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist und damit keine technisch attraktiven Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden.

Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz steigen an Eisenkatalysatoren mit zunehmendem Druck fast linear an, wobei sich das mittlere Molekulargewicht der Produkte erhöht, während der Olefinanteil in diesen Produkten sich nur unwesentlich ändert. Dies gilt, wie Hall und Mitarbeiter<sup>19</sup>) fanden, unabhängig vom Katalysator oder von der Art des Verfahrens im Bereich von 20 bis 45 bar, wie in Abb. 5 dargestellt.

- 20 -



Eine weitere Steigerung des Druckes bringt keine weitere Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute. Wahrscheinlich ist bei 45 bar ein Sättigungsdruck erreicht, das heißt, die reaktive Katalysatoroberfläche ist vollständig mit Reaktionspartnern abgesättigt. Weitere CO- bzw. H2-Moleküle können nicht mehr gebunden werden.

Die Partialdruckverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> im Synthesegas sind für eine Reaktionslenkung der FT-Synthese von wesentlicher Bedeutung. Mit steigendem Wasserstoff- und fallendem Kohlenmonoxid-Partialdruck steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an. Gleichzeitig verschiebt sich das Produktspektrum zu kürzeren Kohlenwasserstoffen, und der Anteil an olefinischen Produkten geht zurück. Für die Zielsetzung dieses Forschungsvorhabens war es daher notwendig, mit möglichst niedrigen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnissen zu arbeiten. Allerdings sind der Erniedrigung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses sowohl von der Stöchiometrie als von der Thermodynamik her Grenzen gesetzt, da mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck Angebots- und Verbrauchsverhältnis differieren und die Bildung von elementarem Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion stark begünstigt wird.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beeinflussung des Produktspektrums der FT-Synthese ist die Raumgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit des Synthesegases. Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bzw. eine Verkürzung der Verweilzeit vermindert das Ausmaß der mit geringerer Geschwindigkeit am Katalysator ablaufenden Reaktionen. Zu diesen gehören die Hydrierung der als Primärprodukte angesehenen Olefine, der Einbau dieser Olefine in die wachsende Kette, der Kettenaufbau durch die C1 -Spezies und die unerwünschten Reaktionen wie Spalt- und Isomerisierungsreaktionen. Eine FT-Wachssynthese müßte daher prinzipiell bei einer möglichst niedrigen Raumgeschwindigkeit betrieben werden. Dies ist technisch jedoch nicht sinnvoll, so daß ein Kompromiß gefunden werden mußte. Für die Zielsetzung dieses Projektes erwies es sich als akzeptabel, bei Raumgeschwindigkeiten von 400 – 750 h<sup>-1</sup> für das Frischgas und 1700 – 2100 h<sup>-1</sup> für die Summe aus Frisch- und Kreisgas zu arbeiten.

In Abb. 6 wird noch einmal der Einfluß der Reaktionsvariablen auf die Produktzusammensetzung dargestellt.

<u>Abbildung 6:</u> Einfluß der Prozeßvariablen auf die Produktzusammensetzung



- 23 -

## 3.2 Verfahren

Als Verfahren zur Durchführung dieses Projektes wurde das Gasphase-Festbett-Verfahren gewählt. Für diese Verfahrensvariante sprachen mehrere Aspekte: Die gute Wärmeabführung bei den zu erwartenden Reaktionstemperaturen, die apparative Einfachheit - auch in technischen Dimensionen - und nicht zuletzt die guten Erfahrungen, die mit einer solchen Ausführungsform der Synthese bei dem Arge-Verfahren gemacht wurden. Für die Durchführung der Versuche standen zur Verfügung: ein drucklos betriebener Laborreaktor, ein Kleinstreaktor, der bis zu Drücken von 20 bar betrieben werden konnte, und zwei Technikumsreaktoren, in denen ein maximaler Druck von 30 bar erreicht werden konnte. Die Versuche im Labor- und Kleinstreaktor wurden im geraden Durchgang. die Versuche in den Technikumsreaktoren unter Einbeziehung der Kreislauffahrweise durchgeführt.

## 3.3 Katalysatorentwicklung

Für die Entwicklung selektiver FT-Wachskatalysatoren zeichneten sich zwei Wege ab: die konventionelle FT-Synthese war auf die Erzeugung von Treibstoffen ausgelegt, wobei in der Arge-Synthese das entstehende Wachs als willkommenes Nebenprodukt angesehen wurde. Die bei diesem Verfahren verwendeten Katalysatoren können daher auch aus heutiger Sicht als geeignet für eine Weiterentwicklung in Richtung auf selektive FT-Wachskatalysatoren eingestuft werden.

Eine zweite Möglichkeit ist die Suche nach Elementen, die bisher als nicht syntheseaktiv bekannt waren. Wir haben uns für den ersten Weg entschieden, da weder aus der Literatur noch aus eigenen Arbeiten Ansatzpunkte für eine völlig neue Katalysatorentwicklung auf diesem speziellen Gebiet zu erkennen waren. Als Katalysatorgrundelement wurde Eisen beibehalten, da es von allen bisher bekannten Elementen das breiteste Spektrum der Variationen durch Promotoren gestattet.

Es bestand die Aufgabe, das Grundmetall Eisen durch Zusatz von Promotoren so zu modifizieren, daß die primär gebildete C1-Spezies bzw. die Oberflächenkomplexe stabilisiert werden und daß bevorzugt ein Kettenwachstum und keine hydrierende Spaltung der Kohlenstoff-Metallbindung erfolgt, die zum Abbruch der Kette führen würde. Welchen Mechanismus man auch immer in Erwägung zieht, eine Zunahme der Bindungsstärke von Kohlenstoff an Metall muß zu einer Zunahme der durchschnittlichen Verweilzeit des Primärkomplexes an der Katalysatoroberfläche führen und somit zu einer Erhöhung der statistischen Wahrscheinlichkeit für ein Kettenwachstum.

Bei den Promotoren für Eisenkatalysatoren unterscheidet man dabei zwischen strukturellen Promotoren und chemisch bzw. elektronisch wirksamen Promotoren.

## 3.3.1 Chemische Promotoren

Die wichtigsten chemisch wirksamen Promotoren für Eisenkatalysatoren sind Alkalimetallverbindungen, hier besonders das Kalium in Form von K2020). Kalium beeinflußt sowohl die Aktivität als auch die Selektivität (bezüglich des Spektrums der Kohlenwasserstoffprodukte) des Katalysators. Es scheint gesichert zu sein, daß der Zusatz von Alkalimetalloxiden20,21)

- erhöhte Syntheseaktivität
- Erzeugung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen
- Zunahme des Olefingehaltes in den Produkten

- 25 -

zur Folge hat. Legt man die unter 2.2 diskutierten Mechanismen zugrunde, so sollten Alkalimetallverbindungen mindestens aus zwei Gründen die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs erniedrigen und damit zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes der Syntheseprodukte führen:

- a) weil die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche des Katalysators vermindert wird;
- b) weil die Kohlenstoff-Metall-Bindung verstärkt wird.

Da Alkalimetallverbindungen die wichtigsten im Augenblick bekannten chemischen Promotoren zur Steuerung der Selektivität von Eisenkatalysatoren sind, sollte, um einen möglichst aktiven und selektiven Katalysator zu erhalten, eine Oberfläche mit basischer Natur angestrebt werden. Lewis-Säurezentren an der Oberfläche, die zu Crackreaktionen führen könnten, sind zu vermeiden. Daß die Absättigung von sauren Oberflächenzentren durch Alkalimetallverbindungen eine wichtige Rolle spielt, zeigt sich auch bei der Gegenüberstellung der relativen Aktivitäten von Eisenkatalysatoren, die jeweils mit äquivalenten Mengen an Li<sub>2</sub>0, Na<sub>2</sub>0 und K<sub>2</sub>0 behandelt wurden<sup>20</sup>). Der mit Kaliumoxid dotierte Eisenkatalysator ist wesentlich aktiver und selektiver als die mit Na20 und Li20 dotierten Katalysatoren. Das durchschnittliche Molekulargewicht der flüssigen Kohlenwasserstoffe nimmt in der Reihenfolge Li, Na, K zu, wie gemäß der relativen Basizitäten der Alkalimetalloxide zu erwarten war. Ob eine Dotierung von Eisenkatalysatoren mit den noch stärker basischen Rb<sub>2</sub>O

und Cs20 eine weitere Erhöhung der Aktivität und Selektivität zur Folge hat, läßt sich aus der Literatur nicht eindeutig ableiten, da darüber nur sehr wenige Arbeiten vorliegen, deren Aussagen zudem nicht eindeutig sind22-24).

Wichtig scheint weiterhin neben der Natur die Verteilung des Alkalimetall-Promotors im Katalysator zu sein. Untersuchungen der oberflächennahen Bereiche eines Standard-Sasol-Katalysators und eines modifizierten Fischer-Tropsch-Katalysators (Eisen-Vanadin-Sinterkatalysator) mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) und der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) erbrachten für den Sasol-Katalysator folgende Ergebnisse<sup>25</sup>):

- Kalium ist an der äußeren Oberfläche stark angereichert. Unterhalb der Oberfläche liegen Kalium und Eisen im untersuchten Tiefenbereich im atomaren Verhältnis von 1 : 1 vor:
- K, Fe, C, Cu und Si sind nicht homogen über die Katalysatoroberfläche verteilt;
- Eisen ist teilweise sowohl mit Kalium als auch mit Silizium legiert.

Für den modifizierten Fischer-Iropsch-Katalysator (Eisen-Vanadin-Sinterkatalysator) ergaben sich folgende Ergebnisse:

 Natrium ist an der äußeren Oberfläche angereichert. Zur Tiefe hin nimmt seine Konzentration stark ab. Die Natrium- und Eisen-Konzentrationen verlaufen zur Tiefe hin komplementär;  - 0, Fe, Na und Mo sind nicht homogen über die Katalysatoroberfläche verteilt;

- Eisen ist teilweise mit Natrium legiert.

Um den Einfluß der Verteilung von chemisch wirksamen Promotoren in einem Eisenkatalysator zu studieren, sollen Katalysatoren mit einer wesentlich homogeneren Verteilung der einzelnen Bestandteile als es bei den bisherigen Katalysatoren der Fall ist hergestellt werden. Dazu müssen neue Präparationstechniken sowohl für Fällungsals auch für Sinterkatalysatoren entwickelt werden. So ist z.B. an die Herstellung von Alkalimetall-Gruppe VIII-Clustern und deren Aufbringung auf geeignete Träger gedacht. Erste Ansätze dazu sind aus der Literatur bekannt<sup>22</sup>). Bei diesen Clustern liegen das syntheseaktive Gruppe VIII-Metall und der Alkalimetallpromotor direkt in diskreten Bezirken nebeneinander.

## 3.3.2 Strukturelle Promotoren

Um die Wirkung eines Katalysators zu steigern, kann man entweder die gesamte wirksame Oberfläche des Katalysators vergrößern oder die Eigenaktivität des Katalysators, d.h., die Aktivität pro Flächeneinheit, erhöhen. Die Steigerung der Eigenaktivität erfolgt mit Hilfe der chemischen Promotoren. Die Vergrößerung der gesamten Oberfläche eines Katalysators wird durch die sogenannten strukturellen Promotoren bewirkt. Vielfach verändert der Zusatz der beiden Promotorenarten die Katalysatoreigenschaften in unerwünschter Weise; z.B. verursacht K20, welches ein sehr wirksamer chemischer Promotor für Eisenkatalysatoren ist, häufig eine wesentliche Verringerung der Gesamtoberfläche des Katalysators. Diese Verminderung der Gesamtoberfläche wird aber im Fall des K20 insgesamt überkompensiert durch die Steigerung der Eigenaktivität des Fe-Katalysators durch das K20.

Wirksame strukturelle Promotoren für Eisenkatalysatoren sind meistens Metalloxide, die folgende Bedingungen erfüllen müssen:

- sie dürfen nicht unter Synthesebedingungen durch Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert werden;
- sie müssen mit Magnetit (Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>) feste Lösungen eingehen;
- sie müssen auch bei hohen Temperaturen stabil sein.

Beispiele für Verbindungen, die diese Bedingungen erfüllen, sind TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO.

Bekannt sind auch strukturelle Promotoren, die nicht alle diese Bedingungen erfüllen. Ein Beispiel dafür ist das SiO<sub>2</sub>, welches weder mit Magnetit eine feste Lösung bildet<sup>26</sup>), noch einen nennenswerten Einfluß auf die Oberflächengröße von reduziertem Magnetit<sup>27</sup>) hat. SiO<sub>2</sub> kann jedoch eine ausgeprägte indirekte Wirkung auf die Größe der Oberfläche des Katalysators ausüben, besonders wenn alkalische Promotoren zugegen sind. In solchen Fällen wurde nämlich eine deutliche Vergrößerung der Oberfläche gefunden<sup>28</sup>).

Nach dem heutigen Stand der Kenntnis haben strukturelle Promotoren die Aufgabe, den Gitteraufbau und die Kristallstruktur der bei der Reduktion von Eisenoxid entstehenden Eisenkristallite zu stören und dadurch die Anzahl der Berührungspunkte zwischen benachbarten Eisenkristalliten zu vermindern. Dies wiederum verhindert ein Zusammenwachsen der Einzelkristalle mit dem Erfolg, daß nach Reduktion ein oberflächenreicher reduzierter Katalysator erhalten wird. M.E. Dry<sup>20</sup>) untersuchte an einigen ausgewählten Beispielen die Wirkung von Metalloxiden als strukturelle Promotoren für Eisenschmelzkatalysatoren. Er stellte dabei fest, daß ein Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und dem Wert des Verhältnisses von Ladungsgröße zu Ionenradius in Å) besteht. Das heißt. die Wirkung eines strukturellen Promotors auf die BEToberfläche ist um so größer, je größer das Verhältnis von Ladung zu Radius beim eingebauten Promotorion ist, oder, sehr vereinfacht ausgedrückt, ein kleines, hochgeladenes Ion ist ein besserer struktureller Promotor als ein großes Ion in einer niedrigen Oxidationsstufe. Tab. 1 gibt Verhältniszahlen für einige ausgewählte Ionen wieder:

Tabelle 1:	Verhältnis	Lidungszahl	Zu	Ionenradius

Ion	Verhältnis	Ion	Verhältnis
B3+	15,0	Fe <sup>2+</sup>	2,4
Si <sup>4+</sup>	10,3	Li+	1,7
A1 <sup>3+</sup>	6,0	Na+	1,0
₩+6	5,8	K+	0,75

- 30 -

Ob die Argumentation von Dry auch für Fe-Fällungskatalysatoren, die schon wegen ihrer Herstellungsart eine größere Oberfläche als Schmelzkatalysatoren haben, zutrifft, muß erst noch durch entsprechende Versuche geklärt werden. Angestrebt werden Eisen-Fällungskatalysatoren mit makroporöser Struktur und definiertem Angebot an katalytisch wirksamer Oberfläche in Poren mit mittleren bis großen Radien (100 - 1000 Å).

### 3.3.3 Reduktionspromotoren

Aus der Literatur und aus eigener Erfahrung ist bekannt, daß die Reduktionstemperatur von Eisen-Fällungskatalysatoren einen erheblichen Einfluß auf das Produktspektrum der entstehenden Kohlenwasserstoffe hat. Als Faustregel kann gelten, daß hohe Reduktionstemperaturen die Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bei der FT-Synthese begünstigen, während niedrige Reduktionstemperaturen das Spektrum zu langkettigen Kohlenwasserstoffen verschieben. Die Aufgabe eines Reduktionspromotors ist es also, die Reduktionstemperatur zu senken, ohne daß die Syntheseaktivität des Katalysators negativ beeinflußt wird.

Als Reduktionspromotoren können Edelmetalle wie Silber, Palladium, Platin und Ruthenium in Frage kommen.

### 3.3.4 Geplante Katalysatorentwicklung

Aufbauend auf diesem Stand der Kenntnisse ließen sich für die Zielsetzung dieses Projektes folgende Arbeitsrichtungen für die Katalysatorforschung ableiten:

- 31 -

- Herstellung und Vorbehandlung von hochalkalisierten Eisenkatalysatoren mit definiertem Angebot an katalytisch wirksamer Oberfläche;
- möglichst gleichmäßige Verteilung der alkalischen Promotoren auf der katalytisch aktiven Oberfläche;
- Untersuchung der Oberflächenstruktur der Versuchskatalysatoren durch Messung der Gesamtoberfläche und der metallischen Oberfläche (BET-Methode, CObzw. H2-Chemisorption;
- Suche nach geeigneten strukturellen Promotoren für Eisenkatalysatoren;
- Auffindung geeigneter Reduktionspromotoren für Eisenkatalysatoren.

## 4. <u>Allgemeine Arbeitsweise und Ablauf des Projektes</u>

Für die Screeningversuche wurde eine große An…ahl von Katalysatoren hergestellt und ausgeprüft. Die Ausprüfung erfolgte in drei Stufen, wobei in den beiden ersten Stufen eine Vorauswahl und Aussonderung wenig geeigneter Systeme erfolgte.

- 1. Stufe: DTA-Messung und drucklose Laborversuche
- 2. Stufe: Versuche im Kleinstreaktor
- 3. Stufe: Langzeitversuche in Technikumsreaktoren

Das erste Ziel war es, Katalysatoren zu entwickeln, die sich bei möglichst niedrigen Temperaturen reduzieren ließen und eine möglichst große metallische Oberfläche aufwiesen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Eisenkatalysatoren mit Metallen dotiert, die die Reduktion des Eisens erleichtern sollten. Anhand von DTA-Messungen (Differential-Thermo-Analyse) wurde eine erste Vorauswahl unter den Katalysatoren getroffen. Katalysatoren, die sich erst oberhalb von 240°C reduzieren ließen, wurden als nicht geeignet verworfen.

Katalysatorsysteme, die bei der Beaufschlagung mit CO/H<sub>2</sub>-Mischungen keine merklichen thermischen Effekte zeigten, erwiesen sich auch unter Synthesebedingungen im drucklosen Laborreaktor bzw. im Kleinstreaktor als inaktiv. Umgekehrt war es jedoch möglich, daß positive thermische Effekte sowohl auf Synthesegas-Umsatz als auch auf stark exotherme Chemisorptionswärme in vergleichbarer Größenordnung zurückzuführen waren. So zeigte ein Teil der als syntheseaktiv eingestuften Katalysatoren in den nachfolgenden Versuchen im drucklosen Laborreaktor bzw. im Kleinstreaktor nur sehr geringe FT-Aktivität. Bevor die Katalysatoren im Laborreaktor getestet wurden, erfolgte die Bestimmung der physikalischen Kenngrößen aller nach DTA-Messungen als syntheseaktiv eingestuften Katalysatoren.

Bestimmt wurden BET-Oberfläche, Chemisorption und Mikro-Porenvolumen. Anhand der Reduktions- und der Chemisorptionswerte wurde eine Auswahl für die Vorversuche in dem drucklosen Laborreaktor getroffen. Nach diesen Vorversuchen verblieb noch eine Anzahl von Katalysatoren, die in die nächste Screeningstufe eingesetzt wurden. Die folgende Stufe waren dann Kurzzeitversuche in einem Kleinstreaktor unter Standardbedingungen. Die technischen Daten für diesen Reaktor und die Standard-Testbedingungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In diesen Versuchen traten dann schon recht deutliche Unterschiede in bezug auf Aktivität und Selektivität der einzelnen Katalysatoren auf, und es kristallisierten sich zwei Katalysatortypen als besonders geeignet für eine Fischer-Tropsch-Wachssynthese heraus.

<u>Tabelle 2:</u> Reaktor Testbed	beschreibung un ingungen	d Standard-			
Reaktor		System 208			
		- Kleinstreaktor			
		(mit Vorwärmung)			
Volumen (gesamt)	(cm <sup>3</sup> )	370			
Länge	(cm)	132			
In <b>nen-Ø</b>	( mm )	20			
Außen-Ø	(mm)	30			
Synthesegas-Einsat.		•			
Regelung	·	automatische Dosa, ing			
Messurg		Düsentransmitter			
Abgas		•:.			
Regelung		automatische Druckre-			
		gelung			
Messung		Gasuhr			
Standard-Testbeding	ungen				
Reduktions-Bedingun	gen	drucklos			
Temperatur	(00)	variabel (200 - 260ºC)			
Gasgeschwindigkeit	(cm/s)	· .			
bez. auf das Leer	rohr	150 <sub>eff</sub>			
Fahrweise		gerader Durchgang			
Katalysatorvolumen	(cm <sup>3</sup> )	100 - 150 (+ 100 SiC)			
Gasbelastung	(V/Vh)	200 - 500			
H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis	H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis 1 - 2				
Druck	(bar)	10 - 20			

## Standard-Fahrweise

Die Steuerung der Einsatzgasmenge erfolgte automatisch. Dies hat zur Folge, daß das Abgas mengenmäßig über eine Gasuhr genau erfaßt wird und die Frischgasmenge bzw. die Gasbelastung keinen Schwankungen unterworfen ist.
- 36 -

Die Leistung der Katalysatoren wurde unter folgenden Gesichtspunkten gewertet:

- Anspringtemperatur der Synthese (ca. 10 % Umsatz)
- höchste Selektivität an Kohlenwasserstoffen ≥C18

Die Bilanzierung der Synthese erfolgte nach dem Einheits-Rechenschema nach O. Roelen<sup>29</sup>) (s. Anlage 1). Der Vorteil dieser Rechenmethode beruht auf der Einfachheit und der schnellen Durchführbarkeit. Zur rechnerischen Ermittlung fast aller für die Betriebsüberwachung notwendigen Kennzahlen wie Kontraktion, Umsatz und Ausbeute bedarf es nur der Kenntnis der Analysen des Eintrittsund Austrittsgases. Für die eigentliche rechnerische Auswertung wurde ein Computerprogramm erstellt.

Als Wachs-Selektivität S wird dabei der prozentuale Anteil an Kohlenwasse stoffen für (Ausbeide Rohwachs) an der bei dem entsprechenden Symmesega-Lasatz U maximal erreichbaren Kohlenwasserstoffausbeute bezeichnet.

 $S = \frac{A_{Rohwachs} \cdot 100}{208,5 \cdot U(C0+H_2)}$ 

Bei dieser Art der Kurzzeitversuche lag das Schwergewicht der Untersuchungen auf der Ermittlung der unter diesen Bedingungen maximal erreichbaren Syntheseergebnisse. Aussagen über das Standzeitverhalten der Katalysatoren lie-Ben sich aus diesen Tests zunächst noch nicht ableiten.

Die aus den ersten beiden Stufen als geeignet für eine FT-Wachssynthese eingestuften Katalysatoren wurden dann in Langzeitversuchen unter weitgehend technisch relevanten Bedingungen in Technikumsreaktoren getestet. Als Technikumsreaktoren standen drei Reaktoren mit einem Katalysatorvolumen von je ca. 6 Litern zur Verfügung. Die technischen Daten dieser Reaktoren sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Wie aus dem beigefügten Verfahrensschema der FT-Syntheseanlage (Anlage 2) hervorgeht, bietet sich in den Technikumsreaktoren im Gegensatz zu Labor- und Kleinstreaktoren die Möglichkeit, die Synthese neben der Fahrweise im geraden Durchgang auch unter den Bedingungen der Kreislauffahrweise mit teilweiser Abscheidung der Reaktionsprodukte (Heißabscheider, Kaltabscheider) zu betreiben.

Reaktor-		Kleinst-	Techn	ikumsreaktoren
k enngrope		System 208	System E	System C 3011/C 3111
Reaktor				
Volumen .	(ml)	370,0	6354	6971
Länge	(cm)	132	800	800
Innen-Ø	(mm)	20,0	32,	8 32,8
Außen-Ø	(mm)	30,0	38,	0 38,0
Temperieru	υg	Al-Block mit E-	Dopp gefü	elrohr mit Wasser llt
		Heizung	aufg	elegte E-Keizung
Vorwärmzon	e (cm)	~ 80	mit	Vorwärmer
Katalysato	)r ()	150	·	<b>C1</b> 00
Volumen	(ml)	150	6000	6100
Länge	(cm)	55	650	700
Kühlfläche	e in			
cm²/cm³ Ka	italysato	r 0,34	0,71 1,	08 1,08

Tabelle 3: Gegenüberstellung der FT-Reaktoren

'mit Sic-Verdünnung 1 : 1

Im Sinne der Zielsetzung läßt sich, wie die Erfahrung zeigt, durch die Anwendung eines Gaskreislaufs erreichen, daß:

- a) die Strömungsgeschwindigkeit in der Katalysatorschüttung erhöht wird und damit die Abführung der Reaktionswärme verbessert wird,
- b) die Verweilzeit bei zugleich erhöhter Gasbelastung und damit erhöhter Raumzeitausbeute gesenkt wird,
- c) die Synthesegaskonzentration am Katalysator erniedrigt und damit die Reaktion gemildert und über eine längere Katalysatorstrecke ausgedehnt wird,
- d) ein großer Teil der freigesetzten Reaktionswärme direkt über das Kreislaufgas abgeführt wird.

Diese Maßnahmen sollen dazu beitragen, die stark exotherme Umsetzung in den Reaktionsrohren einwandfrei zu beherrschen und als Folge einer Fahrweise mit hohem Kreislauf-Frischgas-Verhältnis das Produktspektrum weitgehend eingrenzen zu können.

Die Crouerung der Technikumsreaktoren, d.h., Temperaturführung der Vorwärmer und Reaktoren, Einstellung der Kühlwassermenge, Druckregelung, Dosierung des Synthesegases incl. Zuspeisung von H2 sowie Einstellung der Gaskreislaufmengen, erfolgte, wie bei technischen Anlagen üblich, im wesentlichen von der Meßwarte aus.

Die Einstellung der Gasmengen geschieht durch pneumatische Steuerung von Regelventilen, die Temperatursteuerung für Reaktor, Vorwärmer und Begleitheizung automatisch. Die Temperaturen und Drücke im Reaktor sowie die Gasmengen und deren analytische Zusammensetzung werden fortlaufend registriert, und das Reaktionsgas wird zur genaueren Bilanzierung und Ausbeuteberechnung über Druckgasuhren mengenmäßig erfaßt. Bei Unterschreitung der eingestellten Gaskreislaufmengen (Gefahr des Durchgehens der stark exothermen Reaktionen) infolge des Ausfalls der Gaskreislaufpumpe oder des Aufbaus von Differenzdrücken über der Katalysatorschüttung erfolgt eine optische und akustische Alarmierung sowohl in der Meßwarte als auch vor Ort. Wegen der Gefahren im Umgang mit Synthesegas waren besondere Vorsichtsmäßnahmen unerläßlich. So werden sicherheitstechnische Überwachung und Einscellung der Notabschaltung für Reaktoren, Gasvorwärmer, Begleitheizung und Entschwefelungsrohr von einem gesonderten Meßraum aus durchgeführt. Vor Ort wird nur das Anfahren der Gaskreislaufpumpen und die Zuspeisung von Hochdruck-Stickstoff vorgenommen. Zur Oberprüfung der in der Meßwarte registrierten Katalysatortemperaturen wird von Zeit zu Zeit ein in einem Thermoschutzrohr befindliches Thermoelement manuell durch die Katalysatorschicht geführt.

Nach Literaturangaben steigt der Synthesegasumsatz bei der FT-Synthese entlang der Katalysatorschüttung stetig an und erreicht z.B. beim ARGE-Verfahren nach 12 m Katalysatorschichtlänge ca. 65 % (bez. auf eingesetztes Frischgas). Vorversuche in einem provisorisch für die FT-Synthese umgerüsteten Reaktor bestätigten dies.

- 39 -

Der Umsatz des Gesamteinsatzgases (Frisch- plus Kr.islaufgas) zeigte im unteren Teil der Katalysatorscnüttung einen nahezu linearen Anstieg mit der Reaktorlänge. Für die Auslegung der Versuchsreaktoren ergab sich daher die Forderung, einen mindestens 12 m langen Reaktor zu bauen. Diese Forderung konnte aus bautechnischen Gründen nicht erfüllt werden und die Reaktorlänge mußte auf 8 m begrenzt werden. Dies bedeutete natürlich auch eine Begrenzung des Synthesegasumsatzes, so daß die in diesem Forschungsvorhaben erzielten Umsatze unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden müssen.

Bei der Festlegung des Reaktordurchmessers ergab sich die Notwendigkeit, die Auslegung so zu wählen, daß ein leistungsfähiger Technikumsreaktor mit einem möglichst gro-Ben Innendurchmesser entstand, der eine maximale Wachsausbeute pro Katalysatorvolumen ermöglichte und sich gleichzeitig durch hohe Betriebssicherheit auszeichnete.

Aus der hohen Temperatur-Empfindlichkeit der stark exothermen FT-Reaktion im allgemeinen (Reaktionswärme ca. 600 kcal pro Nm<sup>3</sup> umgesetzten Synthesegases) und der Tatsache, daß mit zunehmender Synthesetemperatur die Wachs-Selektivität abnimmt, leitet sich die Forderung ab, die Wärmeabfuhr zu optimieren und Obertemperaturen in der Katalysatorschüttung zu verhindern.

Für die Ermittlung des maximal zulässigen Reaktordurchmessers kann auf eine im Rahmen der Zeiterentwicklung der Hochlastsynthese in den Jahren 1950 bis 1955 empirisch abgeleitete Beziehung zurückgegriffen werden, wonach ein Zusammenhang zwischen dem für einen störungsfreien Synthesebetrieb zulässigen Rohrdurchmesser und de Synthesebedingungen besteht 30). Diese Beziehung ist in Abb. 7 graphisch dargestellt.





Zur Abschätzung der Sensitivität der Rohrdurchmesser bei variabler Schütthöhe in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen wurden in einer Modellrechnung bei Frischgasbelastungen zwischen 400 - 1000 h<sup>-1</sup> die Versuchsbedingungen wie folgt variiert:

Temperatur:	220	)°C;	23	1000	;	250°C
Kreislauf-Verhältnis:	0;	1;	2;	3;	4;	5
Umsatz:	60	%;	80	%		



Die Ergebrisse der Modellrechung sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Auf Basis dieser Daten und des damaligen Kenntnisstandes bezüglich der Einstellung der für die Reaktorauslegung entscheidenden Reaktionsparameter sollte ein Rohrdurchmesser von 37 mm in keinem Fall überschritten werden. Im Sinne einer hohen Betriebssicherheit wurde daher ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 32,8 mm (Standardrohr) für den Reaktor gewählt.

Die mit einem gegebenen Katalysator erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute steigt mit zunehmendem Synthesedruck an<sup>31</sup>). Die Reaktoren wurden daher auf einen maximalen Druck von 30 bar ausgelegt. Die Standardversucne wurden allerdings nur bei einem Druck von 20 bar gefahren, da der Vordruck des zur Verfügung stehenden Synthesegases nur ca. 23 bis 25 bar betrug. Für einige spezielle Versuche wurde ein Kreislaufkompressor in die Anlage eingebaut, so daß bei diesen Versuchen ein maximaler Druck von 30 bar gefahren werden konnte. <u>Tabelle 3:</u> Abhängigkeit des muximal zulüssigen Rohrdurchmessere von den Synthesebedingungen

Basis-Daten: A = 1 (Vol.-%); Q = 25 (kcal/mol)

,

•

Kreislaufgas	L = Länge des		maximal zul	Besiger Rohrdu	irchmesser (m	<b>a</b> )	
n = Frischgas	Katalysator- bettes (m)	220 <sup>0</sup> C U = 60 %	220 <sup>0</sup> C V = 80 %	230°C U = 60 %	230°C U = 80 %	250°C U = 60 %	250°C V = 80 %
O	2 8 2 C	2310 2510 2615 3210	21,0 22,0 23,0 27,5	23,5 25,0 27,0 32,5	21,0 22,5 23,5 28,0	24,0 26,5 27,5 33,0	21,5 23,0 24,0 29,5
-	ج 28-7 6 22	32,0 34,0 36,0 43,5	27,5 30,0 32,0 38,5	32,5 34,5 37,0 44,5	28,0 30,0 32,5 39,0	33,0 36,0 38,5 47,0	29,5 32,0 33,0 41,0
N	2 2 2 2 2	38,5 41,5 44,0 53,5	33,0 36,0 38,5 47,0	39,0 42,5 44,5 55,0	34,0 37,0 39,0 1,7,0	40°,0 44,0 57,0 57,0	35,5 10,0 50,0 00,0
M	م 28 28	44,0 47,0 50,5 63,5	38,5 41,5 44,0 53,5	44,5 47,5 52,0 65,0	39,0 42,5 44,5 55,0	47.0 59.0 69.0 69.0	40,0 42,0 58,0 58,0
	6 8 12	48,5 - 53,0 56,5 75,0	43,0 46,0 62,0 62,0	50,0 55,0 74,0 74,0	43,5 46,5 62,5 62,5	58,0 56,0 78,0	45,0 22,0 66,0
IV	28 28 28	53,5 58,0 80,0	47,0 50,0 53,5 69,0	55,0 60,0 82,0 82,0	47.0 51,5 55,0 71,0	577 6275 83 95 7 0 7 7 0	2000 2000 2000 2000

ı

į

.

- [+] -

- 44 -

,

<u>Zeitplan</u> 4.1

,

.

<u>l. Stufe</u> 1.8.79 - 30.4.81

Datum	Projektablauf
August 79	Beginn der 1. Phase des Projektes, Kon-
	struktions- und Planungsarbeiten für 2
	Technikumsreaktoren;
	Beschaffung und Aufbau von Laborappara-
	turen für die Katalysatorherstellung.
Januar 80	Erste FT-Versuche in behelfsmäßig umge-
	rüsteten Reaktoren;
	Abschluß der Planungsarbeiten für die
	Technikumsreaktoren. Beginn der Bauphase
·	für die Reaktoren.
März 80	Obertragungsarbeiten für die Katalysator-
	herstellung vom Labor- in den Technikums-
	maßstab.
April 80	Aufbau eines Laborreaktors zur detail-
	lierten Untersuchung der Reduktionen von
	FT-Katalysatoren.
Mai 80	Herstellung und Austestung von stark
	alkalisierten Eisenkatalysatoren.
Juni 80	Austestung von Reduktionspromotoren für
	Eisenkatalysatoren.
September 80	Fertigstellung der beiden Technikums-
-	reaktoren
•	•

<u>Datum</u>	Projektablauf
Oktober 80	Erste Versuche in den neuen Technikums-
	reaktoren;
	Weitere Screeningversuche mit verschie-
	denen Promotoren im Kleinstreaktor.
Februar 81	Beginn der 2. Phase des Projektes;
	Untersuchung von trägerhalt <mark>igen</mark> Katalysa-
	toren für die FT-Synthese.
März 81	Zuspeisung von arteigenem Flü <mark>ssigprodukt</mark>
	und Methanol zur laufenden FT-Synthese
	mit dem Ziel, die Ausbeute an langketti-
	gen Kohlenwasserstoffen zu steigern.
April 81	Systematische Versuche zur Variation der
	Betriebsparameter in den Gro <mark>ßreaktoren.</mark>
Mai 81	Entwicklung der Eisen-SMSI-Katalysatoren
Juli 81	Versuche mit Trägerkatalysatoren und Wei-
	terentwicklung der stark alkalisierten
	und der Fe-SMSI-Katalysatoren.
September 81	Erste Langzeitversuche an ausgewählten
	FT-Katalysatoren in den Technikumsreak-
	toren.
Oktober 81	Langzeitversuche und Screeningversuche
bis April 82	laufen parallel zur weiteren Entwicklung
-	der Katalysatoren

. . .

## 5. <u>Versuchsergebnisse</u>

## 5.1 Katalysatorentwicklung

### 5.1.1 Zusammensetzung

Von entscheidendem Einfluß auf die Aktivität und Selektivität, also kurz gesagt auf die Leistungsfähigkeit von Fischer-Tropsch-Katalysatoren ist die chemische Zusammensetzung und das Verhältnis der als Grundmetalle der Synthese wirkenden Elemente sowie der Gehalt an strukturellen und elektronischen Promotoren.

Zu Anfang der Forschungsprojektes zeichneten sich zwei prinzipielle Wege zur Entwicklung von Katalysatoren für eine FT-Wachssynthese ab: der eine Weg war die Weiterentwicklung von konventionellen FT-Katalysatoren wie sie z.B. in der Arge-Synthese zur Erzeugung von Treibstoffen Verwendung finden.

Der zweite Weg ist die Suche nach Elementen bzw. Elementkombinationen, die bisher als nicht syntheseaktiv bekannt waren. Wir haben uns – wie schon erwähnt – für den ersten Weg entschieden, da weder aus der Literatur noch aus eigenen Arbeiten<sup>32</sup>) Ansatzpunkte für eine völlig neue Katalysatorentwicklung auf diesem speziellen Gebiet zu erkennen waren. Als Katalysatorgrundelement wurde Eisen beibehalten, da es von allen bisher bekannten Elementen das breiteste Spektrum der Variationen durch Promotoren gestattet.

Wählt man Eisen als Grundelement für einen FT-Katalysator so kann man folgende drei Klassen von Promotoren unterscheiden:

- 46 -

- chemische Promotoren
- strukturelle Promotoren
- Reduktionspromotoren

Die wichtigsten chemischen Promotoren sind die Alkalimetalloxide und hier besonders das Kaliumoxid. Obwohl die Alkalimetalloxide seit vielen Jahren in ihrer Wirkung als Promotoren für die Ammoniaksynthese bekannt sind, liegen erst seit einigen Jahren genauere Kenntnisse über ihre Wirkungsweise vor.

Danach ist die Adsorption der Alkaliionen auf der metallischen Katalysator-Oberfläche mit einer Elektronen-Donator-Wirkung auf die in der Nachbarschaft befindlichen Eisenatome verbunden, was zur Folge hat, daß die Chemisorption der Elektronen aus dem 3d-Band beanspruchenden Kohlenmonoxids begünstigt wird. Dies führt zur Stabilisierung der Fe-C und zur Schwächung der C-O- sowie der Eisen-Wasserstoff-Bindung. In experimentellen Untersuchungen, die in mehreren Arbeitskreisen (u.a. Prof. Kölbel. Ruhrchemie AG)32) durchgeführt wurden, wurden diese Oberlegungen bezüglich der Alkalidotierung bestätigt. So nehmen mit steigendem Alkaligehalt im Katalysator die chemisorbierten Kohlenmonoxid-Menge und die Chemisorptionswärme um ca. 100 % zu und die für Wasserstoff ab. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnte zusätzlich noch gezeigt werden, daß die Elektronenaustrittsarbeit des Eisens an den Stellen gesenkt wird, an denen Alkalispezies in adsorbierter Form vorliegen.

Die sich hieraus für die Katalysatoren ergebenden Konsequenzen werden nachstehend noch einmal kurz zusammengefaßt:

- 47 -

- Alle CO-verbrauchenden Reaktionen wie Synthese, Konvertierung und Boudouard-Reaktion - werden in ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit begünstigt;
- b) Kettenstart und Kettenwachstum werden beschleunigt;
- c) H2-verbrauchende Reaktionen wie Hydrierung der Olefine und Bildung von Methan werden in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit unterdrückt.

Für die Zielsetzung dieses Förschungsvorhabens erwies es sich als vorteilhaft, mit relativ hohen Dotierungen von Kaliumoxid zu arbeiten. So wurden die besten Ergebnisse mit Katalysatoren erzielt, die ca. 8 – 12 Teile K<sub>2</sub>O auf 100 Teile Eisen enthielten. Höhere oder niedrigere Dotierungen führten zu schlechteren Ergebnissen im Sinne der Zielsetzung.

Als wirksame strukturelle Promotoren für FT-Katalysatoren erwiesen sich schwer reduzierbare Metalloxide wie z.B. Al203, Cr203, Ti02 und Si02.

Neben den chemischen und den strukturellen Promotoren müssen FT-Katalysatoren noch sogenannte Reduktionspromotoren enthalten. Diese gestatten das im Katalysator-Grünkorn vorliegende Eisen III-oxid auf einem möglichst niedrigen Temperaturniveau zu reduzieren, was besonders wichtig für die Herstellung von FT-Wachskatalysatoren ist. Von den eingesetzten Reduktionspromotoren zeigte Kupfer die besten Eigenschaften.

Im Laufe der Entwicklungsarbeiten erwiesen sich zwei Typen von Katalysatoren als besonders geeignet für eine Wachssynthese. Beide Typengruppen enthalten Eisen als das eigentlich FT-wirksame Metall. Als Reduktionspromotor für das eingesetzte Eisenoxid dient bei beiden Typen Kupfer. Des weiteren enthalten beide Varianten noch strukturelle und chemische Promotoren.

#### 5.1.2 Katalysatorherstellung

Die wichtigsten Gesichtspunkte bei der Entwicklung von Mehrkomponenten-Katalysatoren sind die Homogenität und die Struktur der Produkte, während mechanische oder thermische Eigenschaften im Entwicklungsstadium zunächst von geringerer Bedeutung sind. Bei der Herstellung und den sich anschließenden Voruntersuchungen wurde diesen Forderungen besonders dadurch Rechnung getragen, daß eine Anzahl an sich bekannter Herstellungsverfahren dem jeweiligen Problem besonders angepaßt und variiert wurde. Die Herstellungverfahren waren:

- Imprägnierung geformter Träger (Trägerkatalysatoren
- Mechanisches Mischen von Oxiden oder zersetzbaren Verbindungen und anschließende thermische Nachbehandlung (Kurzbezeichnung: Sinterkatalysatoren)

 Fällung aus wäßrigen Lösungen (Fallungskatalysatoren) Das Ziel bei allen drei Verfahren war es, Katalysatoren zu entwickeln, die sich bei möglichst niedriger Temperatur reduzieren ließen und eine möglichst große metallische Oberfläche aufwiesen.

#### 5.1.2.1 Trägerkatalysatoren

Trägerkatalysatoren sind in der Technik weit verbreitet. Besonders wichtig ist bei dieser Entwicklungsrichtung die Auswahl eines geeigneten Trägermaterials für das katalytisch aktive Material. Prinzipiell kann man zwei Gruppen von Trägern für katalytisch wirksame Metalle unterscheiden. Bei der ersten Gruppe handelt es sich um Oxide von Elementen der II, III und IV Gruppe des Periodensystems. Typische Vertreter sind Al203 und SiO2. Bei diesen Oxiden läßt sich keine Wechselwirkung zwischen Träger und dem darauf befindlichen katalytisch aktiven Material nachweisen. Das heißt, das katalytisch aktive Metall auf diesem Träger zeigt das gleiche physikalischchemische Verhalten wie in der Blockphase. Der Träger ist also als inert anzusehen. Es wurde eine Reihe von Katalysatoren mit dieser Art von Träger hergestellt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Träger eine möglichst große Oberfläche aufwies. Verwendet wurden Träger wie Aktivkohle, SiO2 in Form von Kugeln oder Pulver und verschiedene Arten von Molsieben.

Bei der Herstellung von Katalysatoren dieser Art treten zwei grundsätzliche Schwierigkeiten auf. Eine Schwierigkeit ist das Aufbringen von ausreichenden Mengen an katalytisch aktivem Metall auf den Träger. Die zweite Schwierigkeit ist die gleichmäßige Verteilung des FTaktiven Metalles auf der Oberfläche des Trägers, um so eine möglichst gleichmäßige und vollständige Ausnutzung der Trägeroberfläche zu erreichen. Zur Herstellung der Modellkatalysatoren wurde unter anderem auch die "Incipient-Wetness Technik" verwendet, die darin besteht, daß der Träger genau mit dem Volumen an Katalysatorlösung getränkt wird, welches seinem Porenvolumen entspricht. Im Idealfall wird die Katalysatorlösung also vollständig vom Träger aufgenommen. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und der Katalysator bei Temperaturen bis 150°C getrocknet und, wenn nötig, kalziniert. Tab. 4 gibt einen Überblick über die erzielten Ergebnisse.

Keiner der auf diese Art hergestellten Katalysatoren zeigte nennenswerte Aktivität in der FT-Synthese, weshalb die Arbeiten auf diesem Gebiet eingestellt wurden.

Die zweite Gruppe von Trägern sind Metalloxide, die eine sogenannte "Strong Metal-Support Interaction" (SMSI-Träger)<sup>33,34</sup>) zeigen. Diese Träger treten in Wechselwirkung mit dem aufgebrachten katalytisch aktiven Metall. Dies führt dazu, daß das katalytisch aktive Metall auf diesen Trägern ein anderes physikalisch-chemisches Verhalten zeigt als in der Blockphase. So zeigt 2.8. Iridium auf TiO2 keine Chemisorption von Wasserstoff mehr, während Ir/Al2O3 oder Ir/SiO2 normale H2-Chemisorption zeigt. Als Folge solcher starken Wechselwirkungen kann das Metall auf der Träger-Oberfläche in einem hoch dispergierten Zustand gehalten werden, was zu einer großen metallischen Oberfläche führt. Große metallische Oberflächen sind aber für eine hohe Wachsselektivität und eine hohe Syntheseaktivität anzustreben.

FT-N	ir.	Träger	Imprägn Lösung	Art der Vertei- lung auf dem Trä-	Aufge- brachte Menge	R-Werte
<del>7 4 - 7</del>				ger	(%)	(%)
F1 4	255/1	5102 SP2- 1416 352	Fe(NO3)3; K2CO3 100 : 5	-	-	-
FT 2	267	SiO <sub>2</sub> Kugeln	RuCl 3	+	3,19 Ru	32,3 Ru-Met.
FT 2	259	Molsieb- Kugeln	Fe; Cu; K2O als Nitrate	+	n.b.	-
FT 2	259/ 1+2			-	-	-
FT 2	255/2	SiO <sub>2</sub> SP2- 1416 253	Fe-(N03)3; K <sub>2</sub> C03 100 : 5	+	11,5 Fe	11,3
FT :	259/3	Molsieb Zeolon 500 (gemahlen)	Fe; Cu; K <sub>2</sub> O als Nitrate	+	5,2 Fe 0,2 Cu 1,0 K20	6,2
FT 2	259/ 4+5		H	+	8,4 Fe 0,7 Cu 1,5 K20	9,4
FT :	260	A-Kohle Typ 4013 (gemahlen)	Fe-(NO3)3; Harnstoff	-	-	-
FT	260/1	•		+	9,1	30,0
FT	260/2	ungemahlen)		+	10,2	43,5
	(+) h	omogene Vertei	lung (gle	ichmäßige Vo	erteilung d	es FT-

Tabelle 4: FT-Trägerkatalysatoren

(gleichmäßige Verteilung des FTaktiven Metalls auf dem Träger)

(-) inhomogene Verteilung<sup>®</sup> (ungleichmäßige Verteilung des FT-aktiven Metalls auf dem Träger)

optischer Eindruck unter dem Mikroskop

Es wurden nur die analytischen Daten von solchen Katalysatoren bestimmt, die eine homogene Verteilung hatten. Zur Herstellung der Katalysatoren wurde das Material mit Lösungen der entsprechenden Metallsalze imprägniert. Es zeigte sich, daß es recht schwierig war, die angestrebten Eisenkonzentrationen von 20 - 30 Gew.-% auf den Träger aufzubringen; außerdem bereitete die Abstimmung der einzelnen katalytisch aktiven Komponenten untereinander gewisse Schwierigkeiten. So wird z.B. K<sub>2</sub>O wesentlich besser von TiO2 gebunden als Eisen. Für die Herstellung von Trägerkatalysatoren mit einar Konzentration von ca. 20 - 25 % Eisen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Imprägnierung in mehreren Stufen durchzuführen, wobei zwischen jeder Imprägnierung eine Kalzination durchgeführt werden muß. Weiterhin ist es günstiger, wenn die einzelnen Imprägnierungslösungen Eisen und die entsprechenden Promotoren im Gemisch enthalten und nicht eine schrittweise Imprägnierung mit Eisen und den Einzelkomponenten (Promotoren) erfolgt. Nach diesem Verfahren wurde eine Reihe von Eisen-TiO2-Katalysatoren hergestellt. Als Vergleichskatalysatoren wurden nach dem gleichen Verfahren Fe/SiO2-Katalysatoren hergestellt. Tab. 5 zeigt eine Gegenüberstellung zweier Katalysatoren mit ähnlicher chemischerZusammensetzung, aber unterschiedlichem Träger.

Tabelle 5:

Katalysator	Fe/fi02 FT 290/1	Fe/Si02 FT 292/1
Gew% Fe, bezogen auf Träger	20,0	16,5
Reduktionstemperatur (°C)	220	220
BET-Oberfläche (m²/g)	198	191
Porenvolumen (ml/g)	0,2	0,19
Chemisorption $(m^2/g \text{ Fe-Met.})$	) 12	6 ·

- 53 -

Die Gegenüberstellung zeigt deutlich den Einfluß des Trägermaterials auf das Eisen. Sowohl die BET-Oberfläche als auch, was als besonders erwünscht anzusehen ist, die metallische Oberfläche (gemessen über CO-Chemisorption) sind bei dem Eisen auf TiO<sub>2</sub>-Katalysator wesentlich grö-Ber als bei dem Eisen auf SiO<sub>2</sub>-Katalysator.

Die auf diese Art hergestellten Katalysatoren waren zwar in der Synthese aktiv. Es mußten aber Temperaturen von 245. – 250°C angewandt werden, um auf nennenswerte (CO+H<sub>2</sub>)-Umsätze zu kommen. Bei diesen Temperaturen liegt aber der Schwerpunkt der gebildeten Produkte im Bereich der flüssigen Kohlenwasserstoffe, so daß ein Einsatz dieser Katalysatoren im Sinne der Zielsetzung nicht möglich ist und diese Richtung nicht weiter verfolgt wurde.

#### 5.1.2.2 Sinterkatalysatoren

Diese Katalysatoren wurden durch mechanische Homogenisierung von Oxidmischungen und anschließende Sinterung dieser Mischungen bei Temperaturen von 800 - 1200°C hergestellt. Die Katalysatoren zeigten gute Aktivität in der FT-Synthese. Das gebildete Produktspektrum enthielt aber zum größten Teil gasförmige Kohlenwasserstoffe, weshalb sie für den Einsatz in diesem Projekt ungeeignet waren.

### 5.1.2.3 Fällungskatalysatoren

Die Katalysatorherstellung durch Fällung wirft einige Probleme auf, die vor allem die korrekte und reproduzierbare Einhaltung einer größeren Zahl von Parametern betreffen. Diesen potentiellen Nachteilen steht eine sehr große nutzbare Variationsbreite gegenüber, die sich

- 54 -

besonders in der Struktur und Textur der Vorprodukte ausdrückt. Es können sowohl große als auch kleine spezifische Oberflächen erzeugt und durch thermische Nachbehandlung weiter beeinflußt werden, so daß Aktivität und Selektivität bei gegebener Zusammensetzung meist besser gesteuert werden können als bei nach anderen Verfahren hergestellten Katalysatoren.

Die Fällung wurde so vorgenommen, daß die zu fällenden Metalle vorzugsweise in Form ihrer Nitrate mit 40 - 60 g Metall pro Liter Metallsalzlösung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Siedehitze (Standard-Fälltemperatur ca. 90°C) mit dem Fällmittel momentan (15 - 120") in Berührung gebracht wurden. Dabei legt man - gegebenenfalls in Anwesenheit eines Tragers - entweder die sauren Metallsalzlösungen oder das alkalische Fällbad vor. Als Fällmittel wurden die folgenden Lösungen eingesetzt:

a) b)	Na 2C03 K 2C03	}	einmolare Lösungen
c) ;} e)	NH3 KOH NaOh	]	ca. 15 – 20 %ige Lösungen

Zur Sicherstellung voller Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung wurde eine diskontinuierliche Fällapparatur im Labormaßstab aufgebaut, die es ermöglicht, unter definierten Bedingungen bei konstanter Temperatur und zugleich kurzer Verweilzeit (ca. 1 Minute) des frischgefällten Katalysatormaterials im Fällbehälter die Herstellung zu standardisieren. Die Dosierung des Fällmittels und der Metallsalzlösung erfolgt automatisch über einen registrierenden pH-Wert-Regler. Dadurch ist gewährleistet, daß während des gesamten Herstellprozesses

- 55 -

die Metallsalz- und die H<sup>+</sup>-lonenkonzentration (pH-Wert-Schwankung um ± 0,1) weitgehend konstant bleiben und damit identische Fällbedingungen herrschen, wodurch die Bildung homodisperser Fällprodukte begünstigt wird.

Der Aufbau der Apparatur für diskontinuierliche Fällungen und die sich an die Fällung anschließenden Behandlungsschritte können der Abb. 8 entnommen werden.

<u>Abbildung 8:</u> Schema der Apparatur für diskontinuierliche Fällungen mit Nachverarbeitung

- 1) Metallsalz-bzw. Fällmittellösung (Volumen ca. 20 1)
- 2) Fällbehälter mit Fällmittel- bzw. Metall-
- salzlösung (Volumen ca. 30 1)
- 3) Trägerzugabe
- 4) Filterpresse
- 5) Maischbehälter (Volumen ca. 30 1)
- 6) Filterpresse
- 7) Formgebung und Trocknung
- 8) Aktivierung, Formierung und Synthese



## 5.2 Katalysatoraustestung

Die Austestung der Katalysatoren erfolgte in den folgenden drei Stufen:

- 1. Stufe: DTA-Messungen und drucklose Laborversuche
- 2. Stufe: Versuche im Kleinstreaktor
- 3. Stufe: Langzeitversuche

## 5.2.1 Festlegung des Reduktionspromotors

Das erste Ziel der Entwicklung war es, das Grundmetall Eisen durch Promotoren so zu modifizieren, daß eine Reduktion bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden konnte. Niedrige Reduktionstemperaturen begünstigen bei Eisenfällungskatalysatoren die Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoffen in der Synthese. Von den für diesen Zweck eingesetzten Promotoren zeigten nur vier einen merklichen Einfluß auf die Reduktion des Eisens. In Tab. 6 sind die physikalisch-chemischen Daten und die Ergebnisse der DTA-Messungen zusammengefaßt.

Katalysatorbezeichnung	HOST 1119 B	HOST 1119 A	HOST 1111	FT 242
Chemische Zusammensetzung	Fe/Ru	Fe/Cu	Fe/Pd	Fe/Ag
BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	169	170	252	239
Mikro-Porenvolumen (ml/g)	0,21	0,18	0,19	0,21
Chemisorption (m <sup>2</sup> /g Fe-Met.)	28	24	4	2,9
Differential-Thermoanalyse (DTA)				
Exothermes Maximum bei °C unter H2	147-161	191 ca	. 65	96-100
(CO+H <sub>2</sub> )	150	175 .	155	ca. 270
Reduktions-Bedingungen				
Temperatur (°C)	190	200	190	190
Gasgeschwindigkeit <sup>*</sup> (cm/s)	150	150	150	150
Reduktionswert (%)	28,2	26,6	22,4	21,2
Katalysatoraktivität Anspringtemperatur in				
luer ri-Synthese	180	190-200	210	

\* bezogen auf auf Leerrohr

,

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigten alle vier Katalysatoren bei der Reduktion mit H2 in der DTA exotherme Maxima unterhalb von 200°C. Die Reduktion der Katalysatoren in einem Versuchsreaktor erbrachte die für die FT-Synthese notwendigen R-Werte (20 - 35 %) bei Reduktionstemperaturen von 200°C. Die Untersuchung der Katalysatoren auf ihre Anspringtemperatur in der FT-Synthese zeigte überraschenderweise erhebliche Abweichungen von den Werten, die nach den DTA-Messungen zu erwarten waren: die Anspringtemperaturen lagen durchweg höher als in der DTA gemessen, wobei Abweichungen bis zu 55°C beobachtet wurden (HOST 1111). Eine befriedigende Erklärung für diesen Befund kann im Augenblick noch nicht gegeben werden. Beim Einsatz dieser Katalysatoren im Laborreaktor zeigte sowohl der Eisen/Kupfer- als auch der Eisen/ Ruthenium-Katalysator hohe Wachsselektivität (ca. 70 %), wobei der Eisen/Kupfer-Katalysator deutlich aktiver war. Die beiden anderen Katalysatoren fielen dagegen merklich ab (Tab. 7). Deutliche Unterschiede wurden auch bei der CO-Chemisorption zur Bestimmung der metallischen Oberfläche der Katalysatoren festgestellt. Die beiden Katalysatoren mit den höchsten Wachsselektivitäten wiesen auch die größten metallischen Oberflächen auf. In diesem Zusammenhang sei auch an die Arbeiten von Nijs und Jacobs<sup>35</sup>) erinnert, die einen Zusammenhang zwischen Kristallitgröße an der Katalysatoroperfläche und Kettenlängenverteilung postulieren. Nach diesem Postulat verschiebt sich das Produktspektrum der FT-Synthese mit zunehmender durchschnittlicher Kristallitgröße zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen hin. Diese Theorie konnte zwar in unseren Arbeiten weder bestätigt noch widerlegt werden, jedoch erwies sich die Größe der metallischen Oberfläche als ein gewisser Leitfaden für die weitere Entwicklung.

Da Kupfer, wie aus dem vorher gesagten hervorgeht, als geeignetester Reduktionspromotor für Eisenkatalysatoren angesehen werden muß, wurde für die weitere Katalysatorentwicklung nur noch Kupfer eingesetzt.

Kupfer hat laut Literatur in Fe-Fallungskatalysatoren zwei Funktionen: zum einen dient es als Reduktionspromotor für das Eisen, zum anderen zeigt es Hydriereigenschaften. Letztere sind für die FI-Wachssynthese unerwünscht, da die Hydrierung von aktiven -CH2-Oberflächenspezies zu Methan bzw. zum Kettenabbruch führen kann und damit das Produktspektrum zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen verschiebt.

Kupfer hat aber auch, wie wir zeigen konnten, einen direkten Einfluß auf BET- und auch auf die metallische Oberfläche von Eisenkatalysatoren. In Tab. 8 sind vier Katalysatoren mit unterschiedlichem Kupfergehalt aber sonst fast gleicher Zusammensetzung aufgeführt. Wie man aus diesen Werten sieht, steigen mit abnehmendem Kupfergehalt sowohl die BET- als auch die metallische Oberfläche (Chemisorptionswerte) der Katalysatoren an.

Katalysator	Reaktions- Temperatur (°C)	Maximal er- reichbarer (CO+H <sub>2</sub> )-Um- satz (%)	Maximal er- reichbare Wachsselek- tivität (%)
Host 119 A Eisen/Kupfer	210	36	70
Host 1111/1 Eisen/Palladium	240	30	52
Host 1119 B Eisen/Ruthenium	225	20	77
FT-242 Eisen/Silber	240	ca. 10	sehr gering

Tabelle 7:Eisen-Fällungskatalysatoren mit unter-<br/>schiedlichen Reduktionspromotoren

#### Tabelle 8:

Katalysator	FT 281/1	FT 298	FT 300	FT 302
Cu-Anteil im Katalysa- tor (bezogen auf 100 Teile Fe)	б	3	1,5	0,5
Reduktionstemp. (°C)	220	220	220	220
Reduktionswert (%)	35,5	33,1	31,3	8
BET (m <sup>2</sup> /g)	156,0	169,0	201,0	248
Chemisorption (m <sup>2</sup> /g Fe- Metall)	12	18	18	38

Folgt man nur der Ansicht, daß eine möglichst große metallische Überfläche besonders günstig für eine FT-Wachssynthese ist, so müßte der Katalysator FT 302 der beste der vier Katalysatoren im Sinne der Zielsetzung sein. Wie man aber leicht an dem sehr niedrigen Reduktionswert sehen kann, ist gerade dieser Katalysator für eine FT-Synthese nicht geeignet. Das heißt, bei Verminderung des Kupfergehaltes darf eine bestimmte Größenordnung nicht unterschritten werden, da sonst die für eine FT-Synthese notwendigen Reduktionswerte von 20 - 35 % nicht mehr erreicht werden. Von den drei anderen Katalysatoren wurden FT 281/1 und FT 298 in einem Leistungsversuch verglichen. In Tab. 9 sind die Ergebnisse für einen Parametersatz verglichen. Tabelle 9: Leistungsvergleich zumier Katalysatoren mit unterschiedlichem Kupfergehalt

Katalysator	1 281/1	FT 298
Druck (bar)	20,0	20,0
Temperatur (°C)	220	220
V/Vh Frischgas	506	505
V/Vh	1756	1754
(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	41,5	26,6
Rohwachs (g/Nm <sup>3</sup> )	49,5	35,5
Rohwachsselektivität bez. auf (CO+H <sub>2</sub> ) in (%)	62	64
Raum-Zeit-Ausbeute (g Wachs/I <sub>Kat</sub> • h)	25,1	18,1
	• •	

Die Gegenüberstellung zeigt, daß der Katalysator mit dem höheren Kupferanteil bei fast gleicher Rohwachsselektivität eine wesentlich höhere Aktivität besitzt und damit die Raum-Zeit-Ausbeute auch deutlich höher liegt. Steigert man den Kupferanteil über 6 Teile pro 100 Teile Eisen hinaus, so kann die Aktivitat der Katalysatoren zwar noch weiter erhöht werden, die Hydriereigenschaften des Kupfers treten dann aber starker in den Vordergrund, was zur Folge hat, daß die Methanausbringung stark ansteigt, während die Rohwachsselektivitat entsprechend zurückgeht. Für die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Eisenkatalysatoren erweisen sich eine Kupfermenge von 5 - 6 Teilen pro 100 Teile Eisen als optimal.

## 5.2.2 Strukturelle und chemische Promotoren

Nachdem Kupfer als Reduktionspromotor festgelegt worden war, wurde eine größere Anzahl von Eisenkatalysatoren hergestellt, in denen die chemischen und strukturellen Promotoren variiert wurden. Anhand der Reduktions- und der Chemisorptionswerte wurde eine Auswahl für die Vorversuche in dem drucklosen Laborreaktor getroffen. Die Versuche selber wurden unter folgenden Standardbedingungen durchgeführt:

Temperatur	(°C)	200	- 250
V/Vh	(h-1)		50 <b>0</b>
СО : H <sub>2</sub>		1	: 1

Als Maß für die Aktivität wurde die Kontraktion im Temperaturbereich von 200 – 250°C bestimmt. <sup>2</sup>usatzlich wurde bei 250°C eine Probe des Endgases gezogen und gaschromatographisch die Zusammensetzung bestimmt. Während sich die Produktzusammensetzungen bei den verschiedenen Katalysatoren kaum unterschieden – es wurde vorwiegend Methan und einige höhere Kohlenwasserstoffe bis maximal C6 gebildet – traten bei den Kontraktionen erhebliche Unterschiede auf. Die Werte schwankten je nach Katalysator und Temperatur zwischen 2 bis 35 %. Alle Katalysatoren, die bei der maximalen Synthese-Temperatur von 250°C eine Kontraktion < 10 % zeigten, wurden als ungeeignet eingestuft und nicht weiter untersucht. Nach diesen Vorversuchen verblieb noch eine Anzahl von Katalysatoren, die in der nächsten Screeningstufe eingesetzt wurden. Die nächste Stufe waren dann Kurzzeitversuche in einem Kleinstreaktor bei Drücken von 10 bis 20 bar. Tab. 10 zeigt die physikalisch-chemischen Daten einiger der in den Kurzzeitversuchen getesteten Katalysatoren.

.

.

.

.

Ta	bel	lle	: I	0	:
	_			-	

ł

Physikalisch-chemische Daten eini-ger ausgewählter Katalysatoren

Katalysator	R-Werte	BET	Chemisorption Mikro-Poren-	
	(*)	(m²/g)	(m <sup>2</sup> /g Fe)	volumen (cm <sup>3</sup> /g)
FT-242	21,2	239	3,0	0,21
Host 1111	22,4	252	4,0	0,19
FT-253/1	25,1	136	14,0	0,12
FT-290/1	19,4	198	12,0	• 0,21
FT-290/2	29,6	191	6,0	0,18
FT-292	44,7	154	5,0	0,20
FT-292/1	33,3	143	6,0	0,19
FT-295	48,7	175	7,0	0,19
FT-298	33,1	169	18,0	0,19
FT-299	26,2	138	17,0	0,19
FT-300	31,3	201	18,0	0,20
FT-302	8,0	248	38,0	0,17
FT-281/35	28,3	156	16,0	0,17
FT-309/1	27,6	177	. 50,0	0,17
FT-298/33	26,5	165	22,0	0,18
FT-281/32	30,1	158	15,0	0,18
Sasol	23,9	246.	25,0	0,21
FT-251	11,0	252	30,0	0,25
FT-252	11,7	251	21,0	0,19
FT-253	25,1	159	14,0	0,12
FT-255				
(Fe auf SiO <sub>2</sub> )	8,9	263	12,0	0,15
Host 1110/A/1	23,3	241	20,0	0,21
Host 1110/A/3				
ZT 2 R 3709	24,2	223	16,0	0,25
Host 1110 A/3				
SC-15	12,4	177	24,0	0,12
Host 1111/1	22,7	252	25,0	0,20
Host 1119 R 3474	24,6	245	n_b_	0,18
Host 1119 A SC11	26,6	170	24,0	0,21
Host 1119 B SC10	28,2	169	28,0	0,18

Waren bei den drucklosen Versuchen nur geringfügige Unterschiede in bezug auf die Selektivität zu beobachten, so traten in diesen Versuchen schon recht deutliche Unterschiede sowohl bei der Aktivität als auch bei der Selektivität auf. Es kristallisierten sich zwei Katalysatortypen als besonders geeignet für eine Fischer-Tropsch-Wachssynthese heraus, die sich von ihrer chemischen Zusammensetzung wie folgt charakterisieren lassen.

Тур І

Fe-Grundmetall Cu-Reduktionspromotor K20-chemischer Promotor Si02-Strukturpromotor

Typ II

Fe-Grundmetall Cu-Reduktionspromotor K2O-chemischer Promotor Obergangsmetalloxid SiO2-Strukturpromotor

Alle anderen getesteten Elementkombinationen waren wesentlich schlechter für die FT-Wachssynthese geeignet, weshalb sich die weiteren Arbeiten auf diese beiden Grundtypen konzentrierten.

# 5.2.3 Katalysatoren des Typs 1

Dieser Katalysatortyp entspricht einer Weiterentwicklung des Sasol-Katalysators, den man als Stand der Technik ansehen kann. Aus der Literatur und aus eigenen Arbeiten war bekannt, daß Alkalimetallverbindungen die wichtigsten im Augenblick bekannten chemischen Promotoren sind. Der allgemeine Effekt von Alkalipromotoren auf Eisenkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese läßt sich wie folgt beschreiben:

- Zunahme der Adsorptionswarme von CU
- Zunahme der Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator
- Zunahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (Anstieg des &-Wertes)

Der letzte Effekt stellt eine Möglichkeit dar, die Selektivitat zu steuern. Von allen Alkalimetallverbindungen findet Kaliumoxid für Eisenkatalysatoren die weiteste Anwendung, obwohl die starker basischen Metall- oxide Rb20 und Cs20 noch einen wesentlich starkeren Einfluß auf die Reaktion haben sollten. In der Literatur gibt es wenige und nur sehr widerspruchliche Hinweise auf diese beiden Metalloxide. Erste eigene Versuche zeigten, daß mit Cs20 bzw. Rb20 Gotierte Katalysatoren eine sehr geringe Syntheseaktivitat haben, und außerdem, was recht überraschend war, ihre Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen sehr gering war. Der Schwerpunkt des Produktspektrums lag eindeutig bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzin/Diesel). Beispielhaft sind in Tab. 11 die Ergebnisse eines Fe/Csp()-Katalysators aufgeführt.

> Reproduced from best available copy

- 61 -

# Tabelle 11: Ergebnisse mit einem Fe/Cs<sub>2</sub>0-Katalysator

•

(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	19,6	16,5
KW-Ausbeute ohne Methan (g/Nm <sup>3</sup> )	32,0	27,8
Frischgasbelastung (V/Vh)	200	200
Frischgas/Kreisgas-Verhältnis	-	-
H2/CO-Verhältnis im Frischgas	ca. l	ca. 1
Reaktionsdruck (bar)	10	10
Reaktionstemperatur (°C)	220	225
Reaktionsprodukt (Gew%)		
Methan	19,0	14,8
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -A1kene	19,3	13,4
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkane	16,9	12,0
C4-C8-KW	15,0	16,0
Benzin / Diesel	26,0	39,7
Rohwachs	3,8	4,1

- 68 -

.

Da die Steigerung der Alkalitat von Eisenkatalysatoren durch den Einsatz von starker basischen Metalloxiden keinen Erfolg im Sinne der Zielsetzung versprach, konzentrierten sich die Arbeiten auf Kaliumoxid als Promotor.

Der Sasol-Katalysator enthält auf 100 Teile Eisen ca. 5 Teile Kaliumoxid und hat eine Rohwachsselektivität von ca. 40 %, was einer Raum-Zeit-Ausbeute von ca. 13 g Wachs pro 1 Katalysatuz • h entspricht. Um das Produktspektrum noch weiter zu langkettigen Kohlenwasserstoffen zu verschieben, wurde im ersten Versuch der Anteil an KpO auf 8 Teile pro 100 Teile Eisen erhöht, ohne den Anteil der anderen Promotoren zu verandern. Der so hergestellte Eisenkatalysator zeigte eine wesentlich höhere Selektivität (ca. 51 %) zu Rohwachs als frühere Katalysatoren. Gleichzeitig fiel aber die Aktivitat sehr stark ab, so daß die Raum-Zeit-Auspeute in etwa der des Sasol-Katalysators entsprach (Tab. 12). Daber ist zu berücksichtigen, da3 K20 als Promotor nicht nur eine Verschiebung des durchschnittlichen Molekulargewichtes der Produkte zu höheren Werten bewirkt, sondern, wie aus den Arbeiten von M.E. Dry<sup>20)</sup> abgeleitet werden kann, auch eine Verminderung der aktiven Metalloberflache zur Folge hat. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators herabgesetzt. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurde der Gehalt des strukturellen Promotors SiU2, der in Kombination mit Alkalimetallen zur Vergrößerung der metallischen Oberfläche führ , ebenfalls heraufgesetzt und gleichzeitig wurde der Gehalt an Kaliumoxid nochmals gesteigert. Die mit diesem Katalysator erzielten Ergebnisse sind in Tab. 12 (Katalysator 2) aufgeführt.

- 69 -

# Tabelle 12: Syntheseergebnisse an stark alkalisierten Eisen-Fällungskatalysatoren

Katalysator-Nr.	1	2	3	4
Katalysator-Bezeichnung	Host 1110/A	Host 1110/Al	Host 1110	FT-294
Zusammensetzung	100 Fe, 25 Si0 <sub>2</sub> . 3 K <sub>2</sub> 0	100 Fe, 28 SiO2, 11 K <sub>2</sub> O	100 Fe, 25 SiO <sub>2</sub> , 9 K <sub>2</sub> O	100 Fe, 30 SiO <sub>2</sub> , 10 K <sub>2</sub> O
<u>Reaktionsbedingungen</u>				
Druck (bar)	20	20	20	20
Temperatur (°C)	230	230	230	230
Angebotsverhältnis (H <sub>2</sub> /CO)	1,7	1,6	1,5	1
(CO + H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	24,3	37,5	40,2	31,8
Wachsselektivitat (%)	51,4	47,5	43,7	57,8
Raum-Zeit-Ausbeute (g_Wachs/I <sub>Kat.</sub> , h)	13,7	18,6	12,7	19,1
Ausbeute KW <sup>*</sup> (ohne CH <sub>4</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	45,6	71,1	/5,2	62,9
Wachsausbeute (g/Nm <sup>3</sup> )	25,6	36,6	32,9	38,2
Senzin-Diesel-Ausbeute (g/Nm <sup>3</sup> )	12,0	20,3	16,1	10,3

\*Kohlenwasserstoffe

,

.

Wie man sieht konnte der (CO+H2)-Umsatz, also die Aktivität des Katalysators, gegenüber dem Katalysator 1 gesteigert werden, ohne das die Wachsselektivität zu stark vermindert wurde, so daß mit 18,6 y Wachs/lKat • h eine Raum-Zeit-Ausbeute erreicht würde, die um ca. 35 % höher liegt als der Stand der Technik. Line noch bessere Wachsselektivität und damit auch bessere Raum-Zeit-Ausbeute wurde mit dem Katalysator 4 erreicht, bei dem der Gehalt des strukturellen Promotors (SiO<sub>2</sub>) in gleichem Maße wie der Gehalt des chemischen Promotors (K<sub>2</sub>O) gesteigert wurde. Eine weitere Erhöhung beider Komponenten bzw. einer der beiden Komponenten erbrachte deutlich schlechtere Ergebnisse sowohl in bezug auf Aktivität als auch in bezug auf Selektivität. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit 10 Teilen K20 und 30 Teilen SiO2 bezogen auf 100 Teile Eisen das Optimum für diesen Katalysatortyp in den Versuchen erreicht wurde. Eine weitere signifikante Steigerung der Wachsausbeute allein durch Änderung an diesem Katalysatortyp scheint kaum erreichbar.

### 5.2.4 Katalysatoren des Typs II

Die Katalysatoren des Typs II unterscheiden sich vom Typ I vor allen Dingen durch den Linsatz eines zweiten strukturellen Promotors. Auf diesen Promotor sind wir eigentlich auf einem Umweg gestoßen.

Bei der Suche nach geeigneten Tragern für unsere FT-Trägerkatalysatoren stießen wir in der Literatur auf eine Gruppe von Metalloxiden, die eine sogenannte "Strong Metal-Support Interaction" (SMSI-Träger) zeigen.

- /1 -
Zu dieser Gruppe gehören Übergangsmetalloxide. Diese Trager treten in Wechselwirkung mit dem aufgebrachten katalytisch aktiven Metall. Dies führt dazu, daß das katalytisch aktive Metall auf diesen Tragern ein anderes physikalisch-chemisches Verhaltnis zeigt als in der Blockphase. Die mit diesem Trager hergestellen Katalysatoren zeigten auch gegenüber Tragerkatalysatoren auf Basis SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine wesentlich höhere metallische Oberfläche. Ihre Aktivitat war aber, wie schon erwähnt, relativ gering, weshalb die Arbeiten in dieser Richtung nicht weiter verfolgt wurden. Es stellte sich uns aber die Frage, ob SMSI-Metalloxide nicht als strukturelle Promotoren in Eisenfällungskatalysatoren Verwendung finden könnten. Erste Versuche zeigten, daß SMSI-Metalloxide allein nicht zu dem gewünschten Ergebnis führten, sondern erst in Kombination mit dem Strukturpromotor SiO2. Dies wird auch aus Tab. 13 ersichtlich, in der die Ergebnisse einmal nur mit einem SMSI-Metalloxid als Strukturpromotor und einmal mit einer Kombination von SMS1-Metalloxid und SiO<sub>2</sub> gegenübergestellt sind.

- 72 -

.

-

### Tabelle 13: Vergleich zweier Katalysatoren im Kleinstreaktor

Katalysator	FT 28 Fe/SM Metal	86 SI- loxid	FT 281/32 Fe/SMSI-Metall- oxid/Si02		
Druck (bar)	10	10	10	10	
Temperatur (°C)	210	235	210	235	
Angebotsverhältnis (H <sub>2</sub> /CO)	0,92	0,88	0,73	0,91	
(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz (t)	17,2	39,6	18,1	61,6	
CH <sub>4</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	10,3	16,3	2,8	11,2	
Σc <sub>2</sub> -c <sub>4</sub> -Olefine (g/Nm <sup>3</sup> )	11,2	15,9	3,8	12,1	
ΣC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkane (g/Nm <sup>3</sup> )	6,7	10,8	2.7	12,3	
C5-C8-Kohlen- (g/Nm <sup>3</sup> wasserstoffe	17,0	21,1	6,6	17,3	
Benzin/Diesel (g/Nm <sup>3</sup> )	40,7	23,9	4,1	14,5	
Rohwachsselektivitat bezogen auf (CO+H <sub>2</sub> ) (%)	13,5	12,0	27,6	19,5	

.

.

Eisen-Katalysatoren des Typs II lassen sich auch bei niedrigeren Temperaturen reduzieren als entsprechende Katalysatoren des Typs I. Dies hat zur Folge, daß bei gleichen Reduktionsbedingungen Katalysatoren des Fe/ SMSI/SiO<sub>2</sub> Typs durchweg größere metallische Überflachen aufweisen. Tab. 14 zeigt eine Gegenüberstellung dieser beiden Katalysatortypen.

Tabelle 14:	Physikalische	Kenngrößen	in	Abhangigkeit	vom
	Promotor			•••	

Katalysator	FT-281 Fe/SMSI/ SiO <sub>2</sub>			Host 1119 Fe/ SMSI/ SiO2	FT-294 Fe-stark alkalis.			ilost 1110 Fe- stark alka- lis.	Host 1110/A Fe- stark alka- lis.	Host 1110/A Fe- start alka- lis.
Тур		I	I	11		· I		I	I	I
Reduktions- temperatur (°C)	240	220	200	200	240	220	200	225	240	240
Reduktions- wert (%)	51,8	35,5	33,5	28,2	32,6	31,1	27,6	21,3	18.0	17,2
Chemisorp- tion (m <sup>2</sup> /g Fe-Metall)	10	12	14	24	1	ર	12	18	18	9

\* mit Gaskreislauf

- 14 -

Von den in der Tabelle aufgeführten Katalysatoren fällt besonders der FT-281 auf. Dieser zeigt bei keduktionstemperaturen im Bereich von 200 bis 240°C für einen Fischer-Tropsch-Eisenkatalysator außergewöhnlich hohe Reduktionswerte, wobei gleichzeitig eine noch relativ große metallische Oberflache (gemessen über CO-Chemisorption) erhalten wurde. Diese Kombination aus hohem Reduktionswert und relativ großer metallischer Oberflache wirkt sich, wie noch gezeigt wird, positiv lür eine FT-Wachssynthese aus.

Die Wirkung der SMSI-Promotoren auf die Oberflächeneigenschaften und auf den Reduktionswert hangt sehr stark von der Form der Einbringung der SMSI-Metalloxide in den Katalysator ab. Dies ist in Tab. 15 dargestellt. Die dort aufgeführten Katalysatoren haben die gleiche chemische Zusammensetzung, unterschiedlich ist nur die Einbringung des Promotors. Würde man unter diesen drei Herstellungsarten den geeignetesten Katalysator für eine FT-Synthese nur der Größe der metallischen Oberflache auswählen, so müßte die nach Methode C hergestellte Katalysatorvariante die geeigneteste sein. Um einen Vergleich zwischen den drei Katalysatorvarianten zu ermöglichen, wurden alle drei Varianten unter identischen Synthesebedingungen im Kleinstversuch getestet. Die Ergebnisse dieses Leistungsvergleiches sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

- 75 -

### Tabelle 15: Physikalische Kennzahlen von verschieden hergestellten Fe-SMSI-Katalysatoren

Katalysator	F1-276	FT-281	FT-309/1
Herstellungart	Å	6	С
Reduktionstemperatur (°C)	240	240	240 ·
Reduktionsgrad (%)	25,3	51,8	25,3
Mikro-Porenvolumen (ml/	g) 0,2	0,17	0,17
BET-Oberfläche (m²/	g) 243	120	177
Chemisorptionsoberflache F	(m <sup>2</sup> /y 5 e-Metall)	10	15

.

.

- 76 -

.

•

.

Tabelle 16:	Leistungsvergleich dreier
	Eisen-SMS1-Katalysatoren

Katalysator	ГТ-276	FT-281	FT-309/1
Herstellungsart	A	В	C
Druck (bar)	10	10	10
Temperatur (°C)	225	225	225
Angebotsverhältnis (H2/CO)	ca. l	ca. l	ca. l
Raumgeschwindigkeit (V/Vh)	200	200	200
(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	38,5	47,0	29,0
Rohwachsselektivitat bezogen auf (CO+H <sub>2</sub> ) (%)	24,9	26,0	20,0

Wie der Leistungsvergleich zeigt, sind bei der Wachsselektivität keine großen Unterschiede festzustellen, während beim (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz doch sehr deutliche Unterschiede auftraten. So zeigte sich überraschenderweise, daß der nach der Methode B hergestellte Katalysator (FT 281) die besten Ergebnisse in bezug auf Umsatz und Selektivität lieferte. Der Katalysator hatte die für

- 77 -

FT-Kontakte umgewöhnlich niedrige Anspringtemperatur von ca. 190°C und zeigte schon bei Temperaturen um 200°C einen (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz von ca. 10 - 15 %. Diese hohe Aktivität muß man wahrscheinlich auf die Kombination von hohem Reduktionswert und großer metallischer Oberfläche zurückführen. Normalerweise zeigten FT-Katalysatoren, die einen Reduktionswert > 30 % autwiesen, eine metallische Oberfläche, die weit unterhalb von 10 m<sup>2</sup>/g Fe liegt. Von den beiden anderen Herstellungsarten führte nur noch die Methode A zu guten Katalysatoren, wahrend die nach Methode C hergestellten Katalysatoren so deutlich dagegen abfielen, daß die Entwicklung auf diesem Gebiet eingestellt wurde.

Um die Leistungsfähigkeit der nach Methode A und B hergestellten Katalysatoren genauerer beurteilen und vergleichen zu können, wurde eine größere Anzahl dieser Katalysatoren im Technikumsmaßstab hergestellt und in den Großreaktoren getestet. Dabei wurden zum Teil Betriebszeiten bis zu 2000 h erreicht, in deren Verlauf die Betriebsparameter systematisch variiert wurden. In Tab. 17 sind die Ergebnisse der fünf leistungsfähigsten Katalysatoren unter Standard-Synthesebedingungen aufgeführt. Tabelle 17: Produktspektrum von Fe-SMSI-Katalysatoren

•

. .

						<u></u>
Nr.		1	2	3	4	5
Katalysator	F	T-276/18	Host 1119/A	Host 1119	FT- 281/1	FT- 300/34
Herstellungsmeth	ode		A		l	В
Reaktionsbedingu	ngen					
Ðruck	(bar)	20	20	20	20	20
Temperatur	(°C)	225	220	225	225	225
Raumgeschwindigk	eit (V/Vh)	504	438	480	508	496
Angebotsverhältn	is (H <sub>2</sub> /CU)	1,34	1,56	.1,78	ca. l	ca. 1
Frisch-/Kreisgas		1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2,5
(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz	(%)	35,0	22,6	38,7	46,1	30,0
Ausbeute Benzin/	'Diesel (g/Nm <sup>3</sup> )	23,5	6,5	27,2	20,7	13,8
Ausbeute Wachs	(g/Nm <sup>3</sup> )	26,7	28,5	32,7	53,5	40,2
Wachsselektivita	at (%)	36,2	61,2	40,8	55,9	64,3
Raum-Zeit-Ausber (g Wachs/l <sub>Kat</sub> - b	ute n)	13,5	12,5	15,8	27,3	20,5

- 79 -

.

.

Die Katalysatoren 1 - 3 wurden nach der Methode A hergestellt. Von diesen zeigte der zweite Katalysator die mit Abstand höchste Selektivität. Allerdings war der (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz mit ca. 23 % relativ gering. Die beiden anderen Katalysatoren waren zwar wesentlich aktiver, ihre Wachsselektivität war aber deutlich schlechter. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit den Katalysatoren 4 und 5, die nach Methode B hergestellt worden waren, erzielt, und hier besonders mit dem vierten Katalysator. Dieser Katalysator zeigte gute Selektivitäten bei hohen Umsätzen, wodurch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten an Wachs möglich sind. Raum-Zeit-Ausbeuten von 27 g/l Katalysator = h übertreffen den Stand der Technik um ca. 100 %.

Mit dem Katalsator FT-281 konnte der bisher produktivste Fischer-Tropsch-Wachskatalysator ontwickelt werden, weshalb die weiteren Versuche vor allen Dingen auf diesen Katalysator ausgerichtet waren.

#### 5.3 Einfluß der Betriebsparameter auf die Synthese

Ein für eine technische FT-Synthese einsetzbarer Katalysator muß nicht nur eine hohe Leistung zeigen, sondern auch sein Zeitstandverhalten muß entsprechend sein. Um die optimalen Betriebsparameter und das Zeitstandverhalten von Katalysatoren zu ermitteln, wurden die Katalysatoren FT-281 und FT-276 jeweils langere Zeit unter wechselnden Bedingungen betrieben. Wahrend dieser Zeit wurden die Betriebsparameter systematisch variiert und ihr Einfluß auf die Synthese bestimmt.

- 80 -

### 5.3.1 Langzeitversuch mit dem Katalysator FI-281

Der Katalysator FT-281 wurde 2000 hohne Schwierigkeiten in einem Technikumsreaktor betrieben. Die Betriebsparameter wurden während dieser Zeit in folgenden Grenzen variiert:

Temperatur	(°C)		180	-	255
Druck	(bar)		10	-	24
Frischgasbe	lastung	(V/Vh)	470	-	610
Kreisgasbel	astung	(V/Vh)	1680	-	2100
Angebotsver	hältnis	$(H_2/C0)$	1,6	-	ca. 1

Nach Beendigung des Versuches wurde unter Einbeziehung aller wahrend der 2000 Betriebsstunden erhaltenen Daten eine Regressionsanalyse durchgeführt. Als unabhängige Variablen wurden gewählt:

×l	=	Temperatur	(1n	ос)
×2	2	Druck	(1n	Ч)
×з	Ħ	Frischgasbelastung	(]n	V/Vh)
×4	=	Frisch + Kreisgasbelastung	(1n	V/Vn)
× 5	=	Angebotsverhaltnis	(]n	H2/CO)

- 81 -

Als abhängige Variable und damit als Zielgrößen wurden gewählt:

У1	=	(CU+H <sub>2</sub> )-Umsat/	(1)
у2	=	\achsselektivitat	(%)
уз	8	Wachsausbeute	(g/Nm <sup>3</sup> )
У4	=	Dieselausbeute	(g/Nm <sup>3</sup> )
У5	11	Raum-Zeit-Ausbeute	(g Wachs/l <sub>Kat</sub> • h)

y6 = Verbrauchsverhaltnis

Die allgemeine Regressionsgleichung lautet:

 $y = e^{ac} \cdot p^{a1} \cdot T^{a2} \cdot V/Vh^{a3} \cdot \Sigma V/Vh^{a4} \cdot x^{a5}$ 

Sie ist nur streng im gemessenen Bereich gültig.

Die Rechnung ergab für die Zielgrößen (abhängige Variable) die in Tab. 18 aufgeführten Wertungen. Tabelle 18:

.

.

Laure ter	Druck (bar) 23		Temp. (°C) 230		Frischgas- belastung (V/Vh) 500		) Frischgas- belastung {V/Vh} 500		Gesamtg belasti (V//Vh 179	gas- ung 50	Angebots (H <sub>2</sub> /CO) (H <sub>2</sub> /1) 1,	iverh.
17. ET	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluB- Größe		
Wachsselek- tivität (%)	÷	34,36	-	4,83 E-13	+	15,69 E 2	+	11,07	-	0,91		
Raum-Zeit- Ausbeute (g Wachs/l Kat.•h)	+	60,73	Ŧ	1,60	÷	70,14 E 4	+	9,87	-	0,91		
Umsatz (CO+H <sub>2</sub> ) (%)	÷	13,97	+	1,23 E 10	-	7,17 E-2	+	3,38	-	0,96		
Benzin-Diesel (g/Nm <sup>3</sup> )	+	24,03	+	1,86 E 20	-	24,93 E-3.	+	17,72	+	1,12		
Wachs-Aus- beute (g/Nm <sup>3</sup> )	+	484,54	-	8,58 E-3	4	23,21	+	335,99	-	0,88		
Verbrauchs- verhältnis XE	+	1,76	-	2,47 E-4	-	0,73	+	5,48	+	1,02		

+ = ansteigend

- = fallend

Definition der Lintlubgröße:

Einflußgröße: = Reaktionsvariable 🕈 Koeffizient

.

Wie aus dieser Aufstellung ersichtlich ist, sind nur der Druck und die Summe der Gasbelastungen (Frisch- + Kreisgas) für alle Zielgrößen positiv. Dies bedeutet, daß sowohl durch Druckerhöhung als auch durch die Erhöhung der Summe der Gasbelastungen alle Zielgrößen erhöht werden.

Besonders der Druck hat, wie erwartet und wie aus Tab. 18 ersichtlich ist, einen erheblichen Einfluß auf die Synthese. Dieses rechnerische Ergebnis wird in Tab. 19 anhand einiger Versuchsergebnisse belegt.

So konnte bei einer Temperatur von 240°C alleine durch Druckerhöhung von 10 bar auf 25 bar der (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz fast verdoppelt werden. Die Wachsselektivität stieg dagegen auf mehr als das doppelte (Tab. 19). In einem weiteren Versuch wurde der Druck noch weiter bis auf 30 bar gesteigert, wodurch ein maximaler (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz von über 60 % schon bei Temperaturen von 230°C erreicht werden konnte. Die Wachsselektivität betrug dabei ca. 45 % mit einer Raum-Zeit-Ausbeute an Wachs von fast 28 g/l<sub>Kat</sub>. h (Tab. 20). Dies waren die bisher besten Ergebnisse, die in bezug auf Umsatz und Selektivität mit einem Eisen-Fallungskatalysator erreicht wurden.

Diese Ergebnisse sind nochmal graphisch in Abb. 9 dargestellt.

- 84 -

## Tabelle 19: Produktspektrum in Abbangigkeit vom Druck

, - 185 -

.

.

.

Druck (bar)	10,0	14,9	19,5	25,0
Temperatur (°C)	240	240	240	240
Angebotsverhältnis (H <sub>2</sub> /CO)	1,0	1,0	1,0	1,0
Frischgasbelastung (V/Vh)	499	498	484	487
Gesamtgasbelastung (V/Vh)	1749	1748	1/34	1736
(CO + H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	29,5	40,0	44,5	53,2
Benzin/Diesel (g/Nm <sup>3</sup> )	23,6	30,9	33,3	39,4
Rohwachs (g/Nm <sup>3</sup> )	<b>9.</b> 7	10,0	22 <b>,9</b>	41,6
Rohwachs-Selektivitat bez. auf (CO + H <sub>2</sub> ) (%)	15,8	19,2	24,9	37,6
Rohwachs-Selektivitat bez. auf CO (%)	15,7	1a'u	25,9	40,8
Raum-Zeit-Ausbeute (g ¥achs/lKat•h)	4,9	ā <b>,</b> Ŭ	11,2	20,3

.

Reproduced from best available copy

#### Tabeile 20: Produktspektrum in Abhangigkeit vom Druck Katalysator: FT-231/35

Druck (bar)	20,1	30	30
Temperatur (°C) Reaktor/Katalys.	220	220	230
Angebotsverhältnis (H <sub>2</sub> /CO)	1,07	1,05	1,05
Frischgasbelastung (V/Vh)	<b>49</b> 8 ·	507	471
Gesamtgasbelastung (V/Vh)	1631	1609	1559
(H <sub>2</sub> /CO)-Verbrauchsverhältnis	1,43	1,44	1,32
(CO + H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	32,0	41,6	62,5
Ausbeute <sup>®</sup> (ohne CH4) (g/Nm <sup>3</sup> )	62,9	80,3	121,7
Benzin/Diesel (g/Nm <sup>3</sup> )	13,5	22,1	57,9
Roh-Wachs (g/Nm <sup>3</sup> )	38,5	49,2	57,9
wäßrige Phase (g/Nm <sup>3</sup> )	63,0	88,5	115,8
Roh-Wachs-Selektivität bez. a. (CO + H <sub>2</sub> ) (%)	58,5	57,9	45,2
Raum-Zeit-Ausbeute (g Wachs/l <sub>Kat</sub> • h)	19,4	25,5	27,8

.

\* Errechnete Ausbeute an Kohlenwasserstoffen ohne Methan

.

.





Außer dem Druck ist nur noch die Summe der Gasbelastun-, gen positiv fur alle Zielgroben. Das heißt, mit steigendem Frisch-Kreisgasverhaltnis erhönen sich alle Zielgrößen. Allerdings ist dieser Einfluß nicht so signifikant wie der des Druckes. Dies wird auch nochmal aus den Versuchsergebnissen (Tab. 21) und der Abb. 10 deutlich.

.

•

.

Tabelie 21: Katalysator FT-281 (H 1489)

Produktspektrum in Abhangigkeit von Temperatur- und Gasgeschwin-digkeit

.

Druck (bar)		19,2	19.,2	19,2	19.2	19.2
Temperatur (°C	)	225	225	230	230	235
Angebotsverhälti	nis (H <sub>2</sub> /CO)	0,94	U.96	0 97	0 99	0 02
Frischgasbelast	ung (V/Vh)	508	607	601	603	606
Gesamtgasbelast	ung $(V/Vh)$	1750	1856	1866	2085	2000
Kontraktion		0,6	0.667	0.638	0 629	2039
(CO+H <sub>2</sub> )-Umsatz	(%)	46.1	40.5	44 n	0,0LJ	40.7
CO-Umsatz	(%)	43,0	37,2	41.3	44,4	40,7 46 2
H <sub>2</sub> -Umsatz	(%)	49,4	43,9	46,9	47,9	53.5
CH4	(g/Nm <sup>3</sup> )	3,5	3,3	3,5	3,7	4,3
<b>E</b> C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Olefine	(g/Nm <sup>3</sup>	5,9	5,5	6,1	6,1	7,3
∑ C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkane	(g/Nm <sup>3</sup> )	2,7	3,2	3,4	3,5	4,0
C5-C8-KW	(g/Nm3)	6,5	6,3	6,5	6 <b>,6</b>	7,8
Benzin/Diesel	(g/Nm <sup>3</sup> )	20,7	17,2	20,0	20,6	26,2
Rohwachs	(g/Nm <sup>3</sup> )	53,5	44,8	47,4	46,4	47,8
Rohwachs-Selekti bez. auf (CO+H <sub>2</sub> )	vitat) (%)	55,9	53,2	51,7	50,4	46,6
Rohwachs-Selekti bez. auf CO	vitat (%)	59,6	57,8	55,0	54,5	49,7
Raum-Zeit-Ausbeu (g Wachs/1 <sub>Kat</sub> • h	ite 1)	27,3	27,3	28,5	28,1	29,2

•



Außer diesen beiden Betriebsparametern hat nur noch die Frischgasbelastung einen positiven Effekt auf die Wachsselektivität (Abb. 11), alle anderen Parameter sind für die Selektivität negativ.

- 89 -

Einen besonders starken negativen Einfluß auf Wachsselektivität und Wachsausbeute hat das Hp/CO-Angebotsverhältmit steigendem H2/CO-Verhaltnis nehmen beide Größen nis: ab (Abb. 12). Dieses rechnerische Ergebnis stimmt mit Literatur- und eigenen Ergebnissen überein. Für eine FT-Washssynthese sollte daher ein Hy/CO-Verhaltnis von 🖌 1 verwendet werden. Allerdings sind der Erniedrigung des Ho/CO-Verhaltnisses, besonders bei erhohten Synthesetemperaturen, Grenzen gesetzt, da bei CO-reicher Fahrweise die Boudouard-Reaktion begunstigt wird und es zur Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Katalysator kommt. Bei diesem Kohlenstoff handelt es sich um eine Modifikation, die nicht mehr an der FT-Synthese teilnehmen kann, gleichzeitig aber katalytisch aktive Zentren besetzt und damit eine Aktivitäts- und Selektivitätsminderung des Katalysators zur Folge hat. Um diese Aktivitätsminderung zu kompensieren, muß die Reaktionstemperatur erhöht werden, was wiederum eine Beschleunigung der Boudouard-Reaktion zur Folge hat. Im Endeffekt fuhrt dies dann zur vollständigen Blockierung des Katalysators durch inerten Kohlenstoff.

Reproduced from best available copy



Abbildung 11: Abhängigkeit der Zielgrößen von der Frischgasbelastung

- 91 -

In Abb. 13 sind die Abhängigkeiten der Zielgrößen von der Temperatur dargestellt. Wie zu erwarten ist eine Temperaturerhöhung besonders positiv für den (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz und für die Ausbeute an Benzin und Dieselöl. Gleichzeitig gehen aber Wachsselektivität und Wachsausbeute mit steigender Temperatur drastisch zurück.

Abbildung 13: Abhängigkeit der Zielgröße von der Temperatur



Nach ca. 2000 Betriebsstunden wurde der Versuch beendet. Um den Katalysator für eine Untersuchung zu erhalten. wurde er nach dem Ende des Synthesebetriebes vor dem Ausbau aus dem Reaktor mit größeren Mengen Dieselöi gespült. um ihn möglichst weitgehend von Wachs zu befreien. Anschließend wurde unter Stickstoff ausgebaut. Der Katalysator war vom optischen Lindruck gut erhalten. Es war kaum eine Desintegration der Tabletten festzustellen. Die analytische Untersuchungsergebnisse (lab. 22) zeigten, daß der Reduktionswert gegenüber dem frisch reduzierten Katalysator stark angestiegen war. Der Anteil des Eisen(III), der ursprünglich ca. 7 % betrug, war vollständig verschwunden. Es findet also während der Synthese, was auch aus der Literatur bekannt ist, eine Nachreduktion des Katalysators statt. Auch die physikalischen Daten wie BET- und Metalloberflache unterliegen einer starken Veränderung wahrend der Synthese. Während die BET-Oberflache sich erheblich vergrößert, ist die metallische Oberflache drastisch geschrumpft. Der letztere Effekt dürfte auf die Zusammensinterung von Eisenkristalliten und die Bedeckung der metallischen Oberfläche mit inertem Kohlenstoff zurückzuführen sein. Diese Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators dürften auch der Grund für die nachlassende Aktivitat des Katalysators im Laufe der Synthese sein. Diese nachlassende Aktivität muß durch Erhöhung der Synthesetemperatur kompensiert werden, was mit dazu führt, daß das Produktspektrum der FT-Synthese im Laufe der Zeit einer Veranderung unterliegt.

- 93 -

Reproduced from best available copy

# Tabelle 22: Gegenüberstellung des frischen bzw. ausgebauten Katalysators

Reaktor:	C 3111
Katalysatorbezeichnung:	FI-281/1
Versuchs-Nr.:	H 1489

•

.

.

		frischer Katalysator	ausgebauter Katalysater (nach Spülung)
Laufzeit (h)		-	2073
Aussehen		4 mm Tabl.	sehr gut er- halten
<u>RedWerte</u>			
Eisen (0)	( )	33,5	53,6
Eisen (11)	(*)	59,2	46,4
Eisen (III)	(%)	7,3	0
ΣEisen (Gew.	- ~ )	59,0	47,4
Schwefel	(Gew%)	-	-
Kohlenstoff	(Gew%)	ca. Z	19,0
physikalısche D	aten		
Poren-Volumen	(m1/g)	n_b_	-
BET-Oberfläche	(m <sup>2</sup> /g)	156,0	390,0
Mikro-Porenvol.	(ml/g)	0,18	0,16
Chemisorption	(m <sup>2</sup> /g Fe-Metall)	14,2	0,7

,

### 5.3.2 Langzeitversuch mit dem Katalysator +1-2/6

In einem weiteren Langzeitversuch wurde der Eisen-Titanoxid-Katalysator FT-276 2100 h ohne größere Schwierigkeiten betrieben, wobei eine maximale Synthesetemperatur von 250°C erreicht wurde. Die weiteren Betriebsparameter wurden in folgenden Grenzen variiert:

Druck (bar)		10	-	25
Frischgasbelastung	(V/Vh)	250	-	510
Kreisgasbelastung	(V/Vh)	1500	-	2200
Angebotsverhältnis	(H <sub>2</sub> /CQ)	1	-	1,5

Die Ausbeute- und Umsatzdaten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der maximale (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz von 53 % wurde bei 240°C, einem Druck von 25 bar, eine Frischgasbelastung von ca. 500 V/Vh und einem Angebotsverhaltnis von 1 erreicht. Die Ausbeute an Rohwachs betrug dabei 41,6 Nm<sup>3</sup> = 20,3 g pro 1Kat • h. Dies entspricht einer Wichsselektivität von 38 %.

Die maximale Rohwachsausbeute von ca. 55  $g/Nm^3 \cong 14$  g pro l<sub>Kat</sub> h mit einer Selektivitat von ca. 58 % ergab sich bei einer Temperatur von 220°C, einem Betriebsdruck von 19,5 bar, einem Frischgas-Einsatz von 254 V/Vh und einem Angebotsverhältnis H<sub>2</sub>/C0 von 0,98.

Anhand der wahrend der genannten Betriebsdauer ermittelten Daten wurde, wie unter 5.3.2 beschrieben, eine Regressionsanalyse durchgeführt. Es ergaben sich die gleichen Vorzeichen für die Zielgroßen wie für den Katalysator FT-281. Wiederum sind nur Druck und die Summe der Gasbelastungen positiv für alle Zielgroßen.

> Reproduced from best available copy

- 45 -

Tab. 23 zeigt das Produktspektrum in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur. Man erkennt deutlich den starken Einfluß des Druckes auf Umsatz, Wachsselektivität und damit auch auf Wachsausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute.

Tabelle 23: Katalysator FT-276/29

2

Produktspektrum in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

Druck (bar)		10,0	14,9	19,5	25.0
Temperatur (°C		240	240	240	240
Angebotsverhältnis	(H <sub>2</sub> /CO)	1,0	1,0	1,0	1,0
Frischgasbelastung	(V/Vh)	499	498	484	487
Gesamtgasbelastung	(V/Vn)	1749	1748	1734	1736
Kontraktion		0,77	0,69	0,63	0,55
(CO + H <sub>2</sub> )-Umsatz	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	29,5	40,0	44,5	53,2
CO-Umsatz	(~)	29,8	40,2	42,4	48,9
H <sub>2</sub> -Umsatz	( 🛪 )	29,2	39,8	46,6	57,4
CH4	(g/Nm <sup>3</sup> )	4,3	5,9	5,9	5,9
ΣC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Olefine	(g/Nm <sup>3</sup> )	6,0	10,4	12,1	13.0
EC2-C4-Alkane	(g/Nm <sup>3</sup> )	5,6	4,4	5,0	5,6-
C5-C8-Kohlenwasser:	stoffe (g/Nm <sup>3</sup> )	10.2	11,1	11,3	10,0
Benzin/Diesel	(g/Nm <sup>3</sup> )	23,6	30,9	33,3	39,4
Rohwachs	(g/Nm <sup>3</sup> )	9 <b>,</b> 7	16,0	22,9	41,6
Rohwachs-Selektivit bez. auf (CO+H <sub>2</sub> )	tät (%)	15.8	19,2	24,9	37_6
Rohwachs-Selektivii	tät bez. auf CO (	%) 15,7	19,0	25,9	40.8
Raum-Zeit-Ausbeute	(g Wachs/1 <sub>Kat</sub> • h	) 4,9	8.0	11.2	20,3

Wertet man die aus den Rechnungen erhaltenen Daten, so sollte eine FT-Wachssynthese unter folgenden Gesichtspunkten betrieben werden:

Temperatur:

so niedrig wie möglich - 200 bis 250°C

Druck:

so hoch wie möglich - technisch und wirtschaftlich interessant sollte der Bereich zwischen 30 bis 40 bar sein. Für einen wirtschaftlichen Betrieb dürfte der Synthesegasdruck, wie er nach Vergasung und Gasreinigung ansteht, ausschlaggebend sein.

H2:CO-Angebots-Verhältnis:

mindestens 1 : 1, entscheidend wird hier sein, wie das Gas aus der Vergasung anfallt.

5.3.3 Einfluß der Reaktionsparameter auf die analytischen Kennzahlen der Reaktionsprodukte

> Um den Einfluß der Betriebsparameter auf die analytischen Kennzahlen der organischen Phase (Benzin/Diesel) und auf die Wachsphase qualitativ und quantitativ zu erfassen, wurden während des Langzeitversuches mit dem Katalysator FT-281 (beschrieben unter 5.3.1) über die gesamte Betriebszeit laufend Proben der org. und der Wachsphase gezogen und die analytischen Daten wurden dann einer Regressionsanalyse unterworfen. Das Ergebnis ist in Tab. 24 zusammengefaßt.

# Tabelle 24: Einfluß der Reduktionsparameter auf die analytischen Kennzahlen der org. und der Wachsphase

Einflußgröße - keaktionsvariable  $\Upsilon$  Koeffizient yZiel = e<sup>a</sup> · p<sup>a</sup>l · I<sup>a</sup><sup>2</sup> · V/Vh<sup>a</sup><sup>3</sup> ·  $\Sigma$  V/Vh<sup>a</sup><sup>4</sup> · x<sup>a</sup><sup>5</sup>

ter au	Druck	(bar)	Temp.	(°C)	Frischga belastun (V/Vh)	s g	Gesamtg belastu (V/Vh)	las- Ing	Angebot (H <sub>2</sub> /CO	sverh. )
Childen Childen		23	2	30	500		17	50	1,	1
1910112	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluß- Größe	Effekt	Ein- fluβ- Größe
Benzin- Diesel (% v. C <sub>l+</sub> )	÷	1,44	+	8,77 E 10	-	U,25	÷	5,30	4	1,15
JZ	+	1,87	+	5,73 E 7	-	0,24	+	2,02	-	0,96
COZ	+	3,73	-	3,1 E-9	-	1,23 E-4	+	6,99 E 5	-	0,93
OHZ	+	4,37	-	2,19 E-8	-	8,85 E-3	+	3,91 E 2	-	0,77
NZ	+	20.48	-	1,78 E-17	-	0,841	+	4,68	-	0,89
VZ .	+	17,78	-	7,97 E-15	+	9 <b>,49</b>	-	1,14 E-3	-	0,89

+ = ansteigend

.

.

- = fallend

- JZ = Jodzahl
- COZ = Carbonylzahl
- OHZ = Alkoholzahl
- NZ = Neutralisationszahl

•

. . .

VZ = Verseifungszahl

Wie die Aufstellung zeigt, ist nur der Druck für alle Zielgrößen positiv, das heißt, daß mit steigendem Druck der Anteil der Olefine (Anstieg der Jodzahl) und der sauerstoffhaltigen Verbindungen in den Reaktionsprodukten zunimmt (Abb. 14).

# Abbildung 14: Abhängigkeiten der Zielgrößen vom Druck



2

:

- 99 -



Abbildung 15: Abhängigkeiten der Zielgrößen von der Summe der Gasbelastung



• . .

Fast für alle Zielgrößen negativ sind die Frischausselestungen (Abb. lo) und das Angebotsverhaltnis (Abb. 17). Das heißt, mit Erhöhung dieser beiden Prozeßvarieblen follt der Anteil der Olefine und sauerstoffhaltigen Verbindungen in der Benzin/Diesel-Fraktion und in der Wachsphase. Alterdings ist der Einfluß der beiden Variablen nicht sehr ausgeprägt.

Einen sehr ausgeprägten Finfluß auf die Zielgröße hat, wie zu erwarten war, die Temperatur. So erhöht sich mit steigender Temperatur der Anteil der ungesättigten Verbindungen sehr stark, während der Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen erheblich zurickgeht (Abb. 18).

Ξ.

Abbildung 16: Aphängigkeiten der Zielgrößen von der Frischgasbelastung







;

Abbildung 18: Abhängigkeit der Zielgrößen von der Temperatur



Zusammenfassend laßt sich sagen, daß uber die Prozeßvariablen also nicht nur Größen wie Ausbeute und Selektivität im gewissen Rahmen gesteuert werden können, sondern auch die Zusammensetzung der angestrebten Produkte wie Wachs und Benzin/Diesel beeinflußt werden können. Strebt man Z.B. einen hohen Anteil an Olefinen in der Benzin/Diesel-Fraktion an, so suß man bei möglichst hohem Druck und Temperatur, einer hohen Gesamtgasbelastung und einem möglichst niedrigen d<sub>2</sub> : CO-Angebotsverhältnis arbeiten.

#### 5.4 Zuspeisungsversuche

#### 5.4.1 Zuspeisung von Methanol

J.B. Benzinger und R.J. Madix<sup>36</sup>) fanden, daß Methanol und Ethanol an Eisenoberflachen unter Abspaltung des Hydroxylwasserstoffes stabile "Alwoxy Intermediates" bilden. Diese haben bei Temperaturen über 400 K drei Möglichkeiten, abzureagieren: a) vollstandiger Zerfall zu CO und Wasserstoff, b) Rehyarierung zum Alkohol und c) Spaltung der C-C- oder C-O-Bindung unter gleichzeitiger Hydrierung des Kohlenwasserstofffragmentes. Alle drei Reaktionen scheinen gleichzeitig nach einer Reaktion 1. Ordnung abzulaufen. Sekundare und tertiäre Alkohole bilden nach dieser Untersuchung keine stabilen Alkoxy-Verbindungen. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen von Kummer und Emmett37,38) überein, die den Einbau von radioaktiv markiertem Ethylalkohol in Kohlenwasserstoffketten bei der FT-Synthese beobachteten. Nach neueren Erkenntnissen muß man, im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen, die Kummer und Emmett aus ihren Versuchen zogen, annehmen, daß nicht die Alkoxy-Verbindung als Kettenstarter der FT-Synthese anzusehen ist, sondern die aus dem Aikoxy-Intermediate durch Spal-

tung der C-O-Bindung und Hydrierung entstehende -CH<sub>2</sub>-Spezies der Ausgangspunkt der FI-Synthese ist. So fanden Pettit und Brady<sup>39</sup>) bei der gemeinsamen Umsetzung von H<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> an Co., Fe oder Ru ein typisches Fischer-Tropsch-Spektrum an Kohlenwasserstoffen (1 - 18 Kohlenstoffatome und höher, je nach Temperatur). CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> alleine reagiert an diesen Metallen nur zu Ethylen und N<sub>2</sub>. Anhand dieser Ergebnisse postulieren Pettit und Brady den folgenden Mechanismus für die FT-Synthese:

Danach wird die eigentliche Polymerisation der -CH<sub>2</sub>-Gruppen durch eine Spaltung einer Metallhydridbindung eingeleitet. Ist kein Metallhydrid vorhanden, so dimerisieren zwei -CH<sub>2</sub>-Gruppen nur zu Ethylen, welches dann desorbiert wird.

Ausgehend von der Erwagung, daß Methanol an Fe-Katalysatoren als Quelle für -CH2-Gruppen dienen kann, wurde beim Katalysator Host 1110 A im Reaktor C 3111 Methanol während der Synthese zugespeist. In den ersten 24 h der Zuspeisung stieg die Wachsausbeute um 100 % an, dann fiel sie im Laufe von 48 h wieder auf den ursprünglichen Wert ab. Die Erhöhung der Wachsausbeute in den ersten 24 h dürfte auf die Auswaschung von vorgebildetem Wachs aus dem Katalysator zurückzuführen sein. Die weitere Reaktion zeigte nämlich, daß Methanol bei diesen Reaktionstemperaturen keinen merklichen Einfluß auf Umsatz oder Ausbeute hat.

Ein weiterer Versuch bei höheren Synthesetemperaturen erbrachte ebenfalls keinen positiven Einfluß der Methanolzuspeisung auf die Wachsausbeute, so daß keine weiteren Versuche durchgeführt wurden.

# 5.4.2 Zuspeisung von arteigenem Syntheseprodukt (Rieselfilm-Fahrweise)

Aus alten Versuchen ist eine Fahrweise unter dem Namen "Extraktive Fahrweise" bekannt. Bei dieser Fahrweise wurde, wenn die Leistung des Katalysators nach einer gewissen Betriebszeit nachzulassen begann, der Katalysator mit einer großen Menge einer Dieselfraktion gespült. Während dieser kurzzeitigen Spülung wurde die Synthesegaszufuhr abgestellt. Der Sinn dieser Spülung war es. den Katalysator vom Wachs zu befreien und damit die ursprüngliche Aktivität wiederherzustellen. Nach der Spülung tritt kurzzeitig sogar eine Erhohung der Aktivität über das ursprüngliche Maß hinaus ein, die dann aber wieder auf den normalen Wert zurückgeht, wenn sich die Katalysatorporen mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt haben. Es stellt sich nun die Frage, welche Auswirkung eine Zuspeisung von arteigenem Flüssigprodukt (Benzin/Diesel) bei gleichzeitiger Zufuhr von Synthesegas auf den Verlauf der Synthese haben würden. Diese Fahrweise könnte man als Rieselfilm-Fahrweise bezeichnen. Es war zu erwarten, daß durch die Zuspeisung zwei Effekte 🐇 kombiniert werden können, die sich sowohl positiv auf die Aktivität als auch auf die Selektivitat auswirken sollten. Dieses ist zum ersten die laufende Spülung des Katalysators mit flüssigem Produkt, welche zu einer Aktivitssteigerung führen sollte, und zum zweiten sollten die in der flüssigen Phase vorhandenen reaktiven Kohlenwasserstoffe als Ausgangsverbindungen für den weiteren Kettenaufbau dienen. Dies wiederum sollte zu einer Verschiebung des Produktspektrums zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen führen.

- 105 -

Für einen ersten orientierenden Versuch wurde ein stark alkalisierter Eisenkatalysator verwendet. Die Zuspeisung wurde bei einer Synthesetemperatur von 210°C begonnen, die dann kontinuierlich gesteigert wurde. Bis zu einer Synthesetemperatur von 225°C war nur ein leichter Rückgang des (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatzes zu Beobachten. Eine Veränderung des Produktspektrums trat nicht ein. Erst ab 230°C Synthesetemperatur trat eine merkliche Veränderung des Produktspektrums ein. Wurde ohne Zuspeisung ein (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz von ca. 30 % mit einer Wachsselektivität von 52 % erreicht, so stieg mit Zuspeisung die Wachsselektivität auf 61 %, gleichzeitig ging der (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz aber leicht auf 27 % zurück (Tab. 25).

Der gleiche Versuch wurde bei 250°C wiederholt. Bei dieser Temperatur war der Anstieg der Wachsselektivität bei Zuspeisung nicht so ausgeprägt, während der Umsatz aber fast konstant blieb, so daß trotzdem noch eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute zu verzeichnen war.

In Tab. 25 sind zusätzlich noch die Syntheseergebnisse mit einem weiteren stark alkalisierten Katalysator aufgeführt. Wie man sieht, war bei diesem Katalysator die Steigerung der Rohwachsselektivität nur sehr gering. Allerdings stieg hier, im Gegensatz zum vorher beschriebenen Versuch, der (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz bei Zuspeisung leicht an, so daß auch bei diesem Versuch noch eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wurde.

Tabelle 25: Vergleich der Syntheseergebnisse bei Standard- und Rieselfilm-Fahrweise an zwei stark alkalisierten Eisenkatalysatoren

Katalysator		Host 1110 A/27 H 1475				
Temperatur (°C)	230	230*	250	250 *	230	230 *
(CO + H <sub>2</sub> )-Umsatz (%)	29,9	27,2.	43,6	43,2	24,9	27,7
Diesel/Benzin (g/Nm <sup>3</sup> )	14,2	27,4	21,2	35,5	6,8	22,2
Rohwachs (g/Nm <sup>3</sup> )	32,6	34,6	41,1	43,2	30,7	34,6
Rohwachs-Selekt. (%)	52,4	61,1	45,8	52,1	59,8	60,2
Raum-Zeit-Ausbeute (g Wachs/I <sub>Kat</sub> • h)	16,7	18,1	21,4	22,4	15,6	17,4

:

\* Rieselfilm-Fahrweise

- 107 -

.

.
In einem weiteren Versuch wurde während der Synthese das Flüssigprodukt zugespeist, welches bei der Fahrweise mit Zuspeisung von arteigenem Primärprodukt erhalten wurde. Dies Produkt wird als arteigenes Sekundarprodukt bezeichnet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26: Zuspeisungsversuche (Rieselfilm-Fahrweise) mit arteigenem Primär- und Sekundärprodukt

Rohwachs (g/Nm <sup>3</sup> )	Wachsselektivitat (%)	Raum-Zeit- Ausbeute (g/1 <sub>Kat</sub> - h)	Benzin- Diesel (g/Nm3)
ahrweise (ol	hne Zuspeisung)		
23,5	Ca. 44	13,2	15,0
von Primar	produkt		
49,9	ca. 90	26,7	34,3
von Sekund	ärprodukt		
29,9	Ca. 68	16,1	51,8
	Rohwachs (g/Nm <sup>3</sup> ) <u>ahrweise (o</u> 23,5 <u>von Primar</u> 49,9 <u>von Sekund</u> 29,9	RohwachsWachsselektivitat(g/Nm <sup>3</sup> )(%)ahrweise(ohne Zuspeisung)23,5ca. 44von Primarprodukt49,9ca. 90von Sekundärprodukt29,9ca. 68	RohwachsWachsselektivitatRaum-Zeit- Ausbeute (g/1Kat - h)ahrweise (ohne Zuspeisung)23,5ca. 4423,5ca. 4413,2von Primarprodukt49,9ca. 9049,9ca. 9026,7von Sekundärprodukt29,9ca. 6829,9ca. 6816,1

. . .

2

- 108 -

Wie aus diesen Versuchen deutlich zu erkennen ist, nimmt die Wachsselektivität bei der Zuspeisung von Sekundärprodukt deutlich gegenüber der Fahrweise mit Primärprodukt ab. Sie ist aber immer noch wesentlich höher als ohne Zuspeisung. Für eine kontinuierliche Zuspeisung bei einer technischen Synthese würde dies bedeuten, daß nach einer zunächst hohen Zuwachsrate an Wachs diese kontinuierlich abnimmt bis zu einem Gleichgewichtszustand, der aber höher als bei einer Fahrweise ohne Zuspeisung liegen dürfte. Wo dieser Gleichgewichtszustand liegt, konnte in diesen Versuchen noch nicht geklärt werden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß

- durch Zuspeisung von arteigenem Flüssigprodukt zur FT-Synthese das Produktspektrum zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen verschoben wird;
- die Zuspeisung erst bei Temperaturen von 230°C wirksam sind;

Ξ

 die Zuspeisung von Primarprodukt die Wachsausbeute stärker erhöht als die Zuspeisung von Sekundärprodukt.

- 109 -

## 5.4.2.1 Mechanismusvorschläge

Für die Erhöhung der Wachsselektivität bzw. der Wachsausbeute durch Zuspeisung von arteigenem Flüssigprodukt können nur zwei Verbindungsklassen verantwortlich sein. Dies sind zum einen die Olefine und zum anderen die sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde und Ketone. Bei den Olefinen sind besonders die d-Olefine zur Teilnahme an der FT-Synthese befahigt. Aus der Literatur<sup>40-42</sup>) und eigenen Arbeiten<sup>43</sup>) ist bekannt, daß die während der FT-Synthese zugespeisten Olefine verbraucht werden, wodurch sich das Produktspektrum zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen verschiebt. Diese Ergebnisse wurden alle ings mit kurzkettigen Olefinen wie Ethylen und Propylen erzielt. Die jetzigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch langkettigere Olefine in die Synthese eingebaut werden konnen.

Den Mechánismus dieser Einbaureaktion könnte man wie folgt beschreiben:



Der erste Schritt ist 'die Readsorption des Olefins an einem reaktiven Metallzentrum unter anschließender Ausbildung einer Metall-Kohlenstoffbindung. Darauf erfolgt, wie bei der Oxosynthese der Einschub eines CO-Moleküls in diese Metall-Kohlenstoffbindung. Dieser Obergangskomplex kann dann entweder unter Hydrierung und Bindungsspaltung in den Aldehyd übergehen (Weg c) oder aber unter Hydrierung und Erhalt der Metall-Kohlenstoffbindung in eine reaktive Spezies übergehen, die durch CO-Einschubreaktionen zum weiteren Kettenaufbau beiträgt (Weg d + e).

- 111 -

Von den sauerstoffhaltigen Verbindungen dürften vor allen Dingen die primären Alkohole zum Kettenaufbau beitragen. So fanden Vielstich und Kitzelmann<sup>44</sup>), daß Ethanol an Eisen-Kobalt-Katalysatoren im ersten Schritt zu Acetaldehyd dehydriert wird. Erst wenn Acetaldehyd gebildet ist, kann offenbar eine Weiterreaktion unter Offnung von Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen einsetzen. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen und CO könnte dann wie folgt ablaufen:

 $C_{2H_50H} + 2 Fe \longrightarrow CH_3 - C - 0 + 2 H_{ad}$ 



Das in der Synthèse gebildete Olefin (im Beispiel Ethylen) kann dann zum weiteren Aufbau der Kohlenwasserstoffketten dienen. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen von Kummer und Emmett<sup>46</sup>) überein, die den Einbau von radioaktiv markiertem Ethylalkohol in Kohlenwasserstoffketten bei der FT-Synthese beobachteten. Aldehyde und Ketone dürften nach einem ähnlichen Mechanismus wie Alkohole in der FT-Synthese reagieren. Über das Verhalten von Carbonsäuren in der FT-Synthese gibt es in der Literatur keine direkten Hinweise.

- 112 -

:

#### Aufarbeitung und Beurteilung der FT-Wachse

Bei der Synthese in der FT-Technikumsanlage fällt das Rohwachs in dem sogenannten Heißabscheider an, aus dem es alle 24 Stunden abgelassen wurde. Die Farbe des Rohwachses schwankte je nach Katalysator, Temperatur und Synthesebedingungen zwischen schneeweiß und grau-grün.

Zur Beurteilung der Wachse wurde ein standardisiertes Aufarbeitungsverfahren mit der zugehörigen Analytik ausgearbeitet.

Das Rohwachs aus der FT-Synthese wird zuerst einer Vakuumdestillation bei 1 Torr unterworfen. bei der alle Produkte mit einem Siedepunkt < 260°C abdestilliert · werden. Als Rückstand erhält man das Hartwachs. Der Anteil des Hartwachses am Rohwachs beträgt bei konventioneller Fahrweise (ohne Produktrückführung) zwischen 🖞 85 - 95 %. Bei der Arbeitsweise mit Produktrückführung fällt der Anteil des Hartwachses am Rohwachs, je nach der Menge des zurückgeführten Produktes, bis auf 60 - 65 %. Nach der Trennung in Hart- und Weichwachs werden beide Wachstypen zur Entfernung aller ungesättigten Verbindungen an einem Nickelkatalysator bei 250°C und 80 bar hydriert. Anschließend erfolgt - wie beim Rohwachs die Bestimmung der analytischen Kennzahlen. Alle bisher erhaltenen Weich- und Hartwachse entsprachen oder übertrafen handelsübliche Wachse. In den Tab. 27 und 28 sind beispielhaft die analytischen Daten sowohl des Hart- als auch des Weichwachses aufgeführt.

- 113 -

Tabelle 27:	Aufarbeitung de Kennzahlen des	es Rohwachses <sup>°</sup> Hartwachses	und
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	• ,•		

Rohwachs

.

Val	kuumdestillation	bei 1 Torr	Ver	sNr.	Ga 85
Tei	mperatur (°C)	Kopf	Sumpf		Gew%
1.	Fraktion	160	210	=	1,9
2.	Fraktion	210	262	=	7,9
3.	Fraktion		> 262	=	90,2

Anschließende Hydrierung der Hartwachsfraktion an Nickelkatalysator 55/5 TS bei 250°C, 80 bar, Zeit 1 1/2 Std..

		<u>Kennzahlen de</u>	s Hartwachses
		unhydriert	hydriert
Schmelzpunkt	(°C)	105 - 112	106 - 112,5
Fließpunkt	(°C)	114,5	114,5
Tropfpunkt	(°C)	115,0	115,0
Erstarrungspunkt	(°C)	102,0	101,5
Penetrationszahl		0,25	0,25
Dichte	(g/cm <sup>3</sup> )	0,965	0,954
Molekulargewicht	(g/mol)	750	720
NZ		0,1	0,2
VZ		3,2	0,5
JZ		6,2	0,3
COZ		0,3	0,1
OHZ		10,5	1,7
Farbzahl (Hazen)		> 200	. 20

# Tabelle 28: Kennzahlen des Weichwachses (hydriert)

•

Hazen-Farbzahl		20
Fließpunkt	(°C)	36
Tropfpunkt	(°C)	37
Schmelzpunkt (Steig-)	(°C)	42-43
Erstarrungspunkt	(°C)	39 .
Penetrationszahl		> 300
Dichte	d 511/4	0,773
Jod-Zahl	JZ ·	0,6
Neutralisations-Zahl	NZ	0,03
Verseifungs-Zahl	VZ	2,4
Hydroxyl-Zahl	OHZ	0
Carboxyl-Zahl	COZ	_ ca. 2
Wasser-Gehalt (KF)	1. J	0,02

- 115 -

٠

Das hydrierte Weichwachs wurde gaschromatographisch aufgespalten und ergab die in Tab. 29 aufgeführten prozentualen Verteilungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Wie die Analyse zeigt, liegt der Schwerpunkt der Produktverteilung bei C<sub>19</sub>-C<sub>22</sub>. Auch die Hartwachse wurden gaschromatographisch untersucht. Hier beginnt das durchschnittliche Hartwachs bei C<sub>16</sub> und geht weiter über C<sub>60</sub> hinaus.

Beide Wachstypen sind nach der Hydrierung direkt geeignet für eine Konfektionierung.

.

•

Tabelle 29: GC-Analyse eines Weichwachses

.

.

.

.

. .

.

•

•

,

6	C <sub>12</sub>	=	0,1	2
	c <sub>12</sub>	=	0,1	3
	C <sub>13</sub>	=	0,3	76
	C <sub>14</sub>	=	0,6	*
	C15	2	1,3	z
	C <sub>16</sub>	×	3,1	70
	C <sub>17</sub>	2	6,3	%
	C <sub>18</sub>	=	9,8	%
	C <sub>19</sub>	=	12,2	%
	C <sub>20</sub>	=	12,8	7.
	C <sub>21</sub>	=	12,1	%
	C22	=	10,7	%
	C23	=	8,8	2
	C <sub>24</sub>	=	6,1	4
	C <sub>25</sub>	=	4,8	%
	C <sub>26</sub>	2	3,3	 AU
	C27	2	2,3	*
	C <sub>28</sub>	÷	1,6	Ĩ.
	C29	=	1,1	4.
	C <sub>30</sub>	-	0,8	A 10
	c <sub>31</sub>	=	0,5	ż
	C32	=	0,3	*
	C33	=	0,2	%
	C34	=	0,1	. <b>*</b> /P
	C35	=	< 0,1	74

•

• • • •

#### Zusammenfassung

..... :==

7.

Das Ziel des Forschungsvorhabens war es, das Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese so weit wie möglich zu langkettigen Kohlenwasserstoffen zu verschieben und dabei die Bildung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen soweit wie möglich zu unterdrücken.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, durch Entwicklung spezieller Katalysatoren und entsprechender Verfahrensbedingungen das Produktspektrum der FT-Synthese so zu beeinflussen, daß weitgehend langkettige Kohlenwasserstoffe entstehen. Dabei liegt die Hauptschwierigkeit nicht allein in der Auswahl genügend selektiver Katalysatoren, sondern in der Entwicklung von aktiven Katalysatoren, die gleichzeitig auch noch hoch selektiv sind. Nur so können bei einer technischen Synthese hohe Raum-Zeit-Ausbeuten an Wachs erhalten werden. Mit der Entwicklung der beiden Katalysatortypen - stark alkalisierte Eisenkatalysatoren und Eisen-SMSI-Katalysatoren - ist dieses Ziel weitgehend erreicht worden. Beide Katalysatortypen haben d-Werte um 0,9 bei gleichzeitig ausreichender Aktivität, so daß Raum-Zeit-Ausbeuten von 20 - 29 g Wachs pro l<sub>Kat</sub> • h erreicht wurden. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik.

Eine weitere deutliche Steigerung der Wachsausbeute ist . bei der Arbeitsweise mit Zuspeisung von arteigenem Flüssigprodukt (Rieselfilm) erreicht worden. Hier steht jedoch die Entwicklung noch am Anfang, und es müssen noch verschiedene Fragen, die mit dieser neuen Reaktionsführung zusammenhängen, geklärt werden.

- 118 -

# Anlage 1

### Vereinfachte Kennzahlen- und Ausbeuteberechnungen bei der FT-Synthese

Zur Vereinheitlichung der Angaben über Umsatz, Ausbeute und andere wichtige Kennzahlen von FT-Syntheseversuchen werden die Definitionen solcher Kenndaten zusammengestellt. Die früher übliche Bezeichnungsweise wurde beibehalten, vor allem um einen Vergleich zwischen heutigen und damaligen Versuchsergebnissen und mit den Angaben anderer Autoren zu ermöglichen.

Zeichenerklärung:

CO <sub>2</sub> , 0	n <sup>H</sup> 2n,	CO, H2, CH4, N2	Vol% Gehalt der Gas- arten im Eintrittsgas (Synthesegas)
co <sub>2</sub> *,	C <sub>n</sub> H <sub>2r</sub>	1 <sup>*</sup> , C0 <sup>*</sup> , H2 <sup>*</sup> , CH4 <sup>*</sup> , N <sub>2</sub>	Vol% Gehalt der Gas- arten im Austrittsgas (Synthese-Restgas)
I	=	Vol% Gehalt an CO + I	4 <sub>2</sub> im Eintrittsgas
n	=	Mittelwert für das Verl gebildeten KW ohne Metl	nältnis H : C in den nan (s. Anmerkung)

R = Restvolumen des Austrittsgases, bezogen auf das Volumen des Eintrittsgases (Synthesegas). R kann auf drei verschiedene Arten ermittelt werden:

RM = durch direkte Messung bzw. als RMr durch direkte Messung und Umrechnung auf Normalbedingungen RS = durch Berechnung aus den N<sub>2</sub>-Gehalten von Eintrittsgas (N<sub>2</sub>) und Austrittsgas (N<sub>2</sub>; RS = N<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>

RV = durch Berechnung aus der Gasanalyse

a = verbrauchtes Kohlenmonoxid = CO - R CO
b = verbrauchter Wasserstoff = H<sub>2</sub> - R H<sub>2</sub>
c = yebildetes Methan = R CH<sub>4</sub>
d = gebildetes Kohlendioxid = R CO<sub>2</sub>

- $U = (CU+H_2) Umsatz in % von I \qquad U = \frac{a+b}{I} = 100$
- $MV = (C0+H_2)-Umsatz zu Methan, MV = <u>4 c</u> 100$ ausgedrückt in % des ins $gesamt verbr. (C0+H_2)$
- A = Ausbeute an KW (CH<sub>2</sub>)n (ohne CH4) in g/Nm<sup>3</sup> eingesetztes Synthesegases

 $A = 0,393 \left[ (5 a + b) - 4 (2 c + d) \right]$ 

Anmerkungen zu einigen Zeichenerklärungen

 A - Die Ausbeute A gibt an, wieviel g KW der mittleren Zusammensetzung (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (ohne CH<sub>4</sub> je Nm<sup>3</sup> eingesetzten Synthesegases gebildet werden. Die Ausbeute enthalt auch diejenigen KW, die durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus sauerstoffhaltigen Verbindungen entstanden sind. Nach der Gleichung

 $CO + 2 H_2 \longrightarrow (CH_2)_n + H_2O$ 

stellen 208g (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> pro eingesetztem Nm<sup>3</sup> Synthesegas das Maximum der Ausbeute dar. Die Synthesegaszusammensetzung muß angegeben werden.

Für die heutige Zielsetzung reicht die Angabe zur Ausbeute allein nicht aus, sie sollte durch Aufschlüsselung der Anteile an gebildeten Alkanen und Alkenen sowie durch Angabe des zugleich gebildeten CO<sub>2</sub> und CH4 ergänzt werden. Ausbeuteangaben sind auf ganze Zahlen aufzurunden.

In Klein- oder Kurzversuchen können Umsatz und Ausbeute durch Kohlenstoffabscheidung im Reaktor verfälscht werden.

Der Wert von A wird aurch eine Rechenoperation aus der Analyse des Abgases <u>nach</u> Abscheidung der Flüssigprodukte <u>errechnet</u>. Er sollte von Zeit zu Zeit durch eine Bilanzierung der Flüssigprodukte und der in den Abgasen enthaltenen Produkte überprüft werden (Mol-Bilanzen). Die Angabe des mittleren C-H-Atomverhältnisses in den gebildeten KW (ohne Methan !) ist für Berechnungen im allgemeinen nicht erforderlich und kann durch GC-Analyse und Kennzahlen besser ausgedrückt werden. Für die früheren Syntheseversuche (CO : H<sub>2</sub> wie 1 : 2) lag n etwa zwischen 2,0 und 2,3.

Berechnungsbasis für n:

.

.

$$n = 2 \frac{(b + 2 d) - (a + 2 c)}{a - (c' + d)}$$

. .



.

•

.

.

•

# <u>Literatur</u>

- -

-

.

.

: `

.

.

C.D. Frohning, W. Rottig und F. Schnur Chemierohstoffe aus Kohle, 234 - 257, Georg Thieme Verlag
G. Henrici-Olivé und S. Olivé Angew. Chem. <u>88</u> , (5), 144 (1976)
H. Kölbel in Stand und Entwicklungsmöglich- keiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Er- zeugung von Chemiegrundstoffen und Chemieroh- stoffen Bd. II, S. 68 Studie der Ruhrchemie Aktiengesellschaft im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Oberhausen 1976
F. Fischer, H. Tropsch Brennstoff-Chem. <u>7</u> , 96 (1926)
M. Araki und K. Ponec J. Catal. <u>44</u> , 439 (1976)
W. Vielstich und M. Ritschel ChemIngTechn. <u>42</u> , 327 (1980)
H. Pichler und H. Schulz ChemIngTechn. <u>42</u> , 1162 (1970)
H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson The Fischer-Tropsch and Realted Synthesis John Wiley and Sons, New York 1951
R.S. Sapienza C&EN Oct. <u>26</u> , 24 (1981)
H. Schäfer-Stahl Angew. Chem. <u>92</u> , (9), 761 (1980)
J.D. Atwood et al. J.Am.Chem.Soc. <u>102</u> , 4529 (1980)
J.M. Williams, E.L. Muetterties J.Am.Chem.Soc. <u>102</u> , 4524 (1980)
R.C. Brady III, R. Pettit J.Am.Chem.Soc. <u>102</u> , 6181 (1980)
J.A. Labinger J.Am.Chem.Soc. <u>102</u> , 3652 (1980)

- 15) J.S. Bradley, G.B. Ansell und E.W. Hill J.Am.Chem.Soc. <u>101</u>, 7417 (1980)
- 16) B.F.G. Johnson, R.D. Johnson, J. Lewis Chem. Comm. <u>1057</u> (1967)
- 17) R. Mason und W.R. Robinson Chem. Comm. <u>468</u> (1968)
- 18) V.G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, D.G.A. McCaffrey, D. Strumolo u. B.T. Heaton J.Am.Chem.Soc. <u>98</u>, 8108 (1974)
- 19) C.C. Hall und Mitarbeiter J. Inst. Petroleum <u>38</u>, 845 (1952)
- 20) M.E. Dry Brennstoff-Chemie <u>50</u>, (7) 193 (1969)
- 21) H. Kölbel, H. Houbold Z. Elektrochemie <u>65</u>, 421 (1961)
- 22) US-PS 4,192,77 (1980)
- 23) D. Schneidt Dissertation Techn. Universität Berlin 1974
- 24) W. Rähse Dissertation Techn. Universität Berlin 1976
- 25) Dornier Sytem Untersuchung im Auftrag der Ruhrchemie AG
- 26) M.E. Dry, L.C. Ferreira J. Catal. <u>7</u>, 852 (1967)
- 27) M.E. Dry, J.A. du Plessis, K. Leuteritz J. Catal. <u>6</u>, 194 (1966)
- 28) M.E. Dry, G.J. Oosthuizen J. Catal. <u>11</u>, 18 (1968)
- 29) O. Roelen Erdöl, Kohle, Erdyas, Petrochem. 30, 456 (1977)
- 30) J. Falbe "Chemierohstoffe aus Kohle", S. 238 Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977)

	31)	Ullmanns Encyklopadie der Techn. Chemie, Bd. 9, S. 693 (1957)
	32)	B. Büssemeier und C.D. Frohning Entwicklung von Katalysatoren für das Fischer-Tropsch-Verfahren BMFT-FB-T 81-110 (1981)
	33)	S.T. Tauster und S.C. Fung J. Catal. <u>55</u> , 29 - 35 (1978)
	34)	P.L. Lucchese Erdöl und Kohle <u>34</u> , (3), 115 - 120 (1981)
	35)	H.H. Nijs und P.A. Jacobs J. Catal. <u>65</u> , 328 - 334 (1980)
	36)	J.B. Benzinger und R.J. Madix J. Catal. <u>65</u> , 36 - 48 (1980)
	37)	J.T. Kummer, H.H. Podgurski, W.B. Spencer und P.H. Emmett J.Am.Chem.Soc. <u>73</u> , 564 (1951)
	38)	J.T. Kummer und P.H. Emmett J.Am.Chem.Soc. <u>75</u> . 5177 (1953)
	39)	R.C. Brady III, R. Pettit J.Am.Chem.Soc. <u>102</u> , 6181 (1980)
-	40)	D.J. Dwyer und G.A. Somorjai J.Catal. <u>56</u> , 249 - 257 (1379)
	41)	D.F. Smith, C.O. Hawk, P.L. Golden J.Am.Chem.Soc. <u>52</u> , 3221 (1930)
	42)	H. Kölbel, E. Ruschenburg Brennstoff-Chemie <u>35</u> , 161 (1954)
	43)	B. Büssemeier und C.D. Frohning Entwicklung von Katalysatoren für das Fischer-Tropsch-Verfahren Forschungsbericht T 81 – 110 des BMFT (Juni 1981)
·	44) <sub>.</sub>	D. Kitzelmann und W. Vielstich Z. Phys. Chem., Neue Folge Bd. 112, S. 215 - 233 (1978)
	45)	J.T. Kummer, H.H. Podgurski, W.B. Spencer und P.H. Emmett J.Am.Chem.Soc. <u>73</u> , 564 (951)
: · ·	46) <sup>.</sup>	J.T. Kummer und P.H. Emmett J.Am.Chem.Soc. <u>75</u> , 5177 (1953)

Das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 03 VM 499 wurde unter der Leitung Dr. C.D. Frohning in der Zeit vom 1. August 1979 bis zum 30. April 1982 bei der Ruhrchemie Aktiengesellschaft in Oberhausen durchgeführt. Es wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert und von der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Projektleitung Rohstofforschung, betreut. Für die stets gute Zusammenarbeit und das rege Interesse an den von uns durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bedanken wir uns bei den Herren

> Dr. R. Neumann H.D. Lillack W. Faul Dr. U. Buller

von der Kernforschungsanlage Jülich, Projektleitung Rohstofforschung.

Weiterhin gilt unser besonderer Dank 🕠

Herrn Prof. Dr. M. Baerns

vom Institut für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum für sein Interesse und für die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Der vorliegende Abschlußbericht, der die wichtigsten Versuchsergebnisse umfaßt, ist zu verstehen als ein Leitfaden für den Ablauf des Projektes, für die dabei vollzogenen Oberlegungen und die realisierten Schlußfolgerungen. Bezüglich nicht weiter ausgeführter Einzelheiten sei auf die insgesamt 8 Zwischenberichte verwiesen.