



BMFTFBT80034

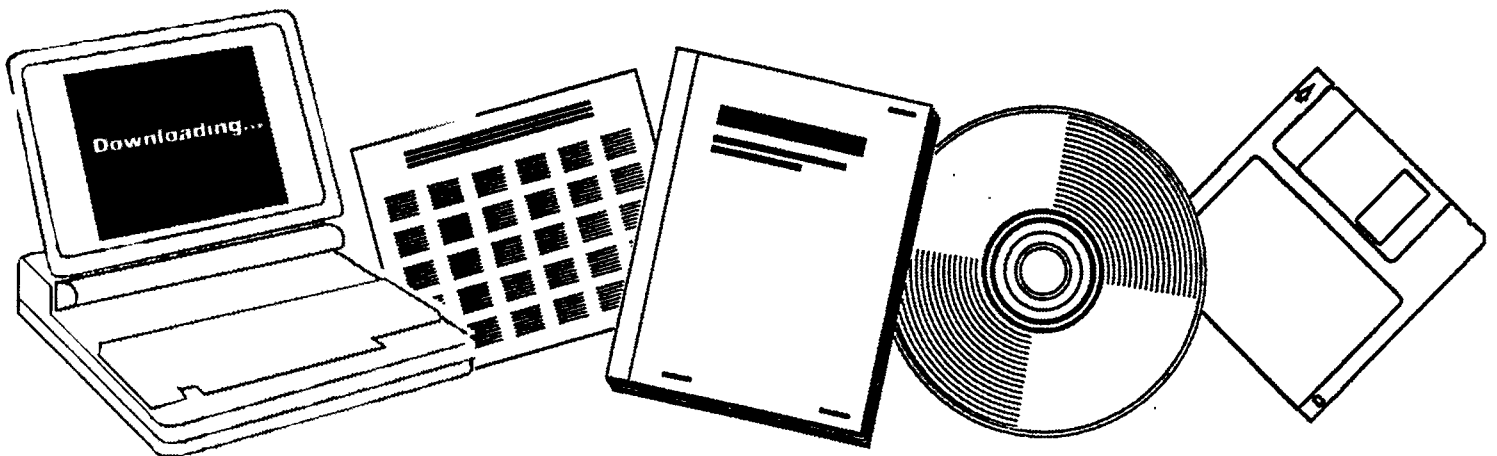
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

FUNDAMENTAL RESEARCH AT CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE

BONN UNIV. (GERMANY, F.R.). INST. FUER
PHYSIKALISCHE CHEMIE

JUL 1980



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

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:



Fach-
informations-
zentrum

Energie
Physik
Mathematik
GmbH
Karlsruhe

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

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 28,80 + MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

Druck: Repro-Dienst GmbH, Rampartstraße 11, 7630 Freiburg i. Br.

ISSN 0340-7608

4. Titel des Berichts Grundlagenforschung an Katalysatoren für die Kohlenoxid-Hydrierung	
6. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Ritschel, Manfred	5. Abschlußdatum März 1979
8. Durchführende Institution (Name, Adresse) Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn Wegeler Str. 12 5300 BONN	7. Veröffentlichungsdatum Juli 1980
	9. Ber.-Nr./Auftragsnummer
	10. Förderungskennzeichen 03E1131A/ETS0004A
	11. Seitenzahl 137
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (B-FT) Postfach 20 07 06 5300 Bonn 3	13. Literaturangaben 31
10. Zusätzliche Angaben	14. Tabellen 13
	15. Abbildungen 48
	17a. vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)
18. Kurzfassung (Zusammenfassung u. Hinweise) Die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid nach Fischer und Tropsch mit Eisenkatalysatoren wird gegenwärtig nur in der Südafrikanischen Republik großtechnisch zur Herstellung von Aliphaten (Alkane, Alkene, Alkohole, Ketone, org. Säuren usw.) durchgeführt. Um dieses Verfahren der Kohleveredelung auch in Westeuropa oder in den USA ökonomisch anwenden zu können, ist es notwendig die Synthese zu modifizieren, z.B. in der Weise, daß vorwiegend wertvolle Chemierohstoffe wie kurzkettige Olefine (Äthylen, Propylen, Butylen) gebildet werden. Zur Entwicklung entsprechend selektiver Katalysatoren wurden an Eisenkatalysatoren Untersuchungen unter Vakuum- und technisch nahen Bedingungen durchgeführt, die neue Erkenntnisse über die Beeinflussungsmöglichkeit des Reaktionsablaufes lieferten. Mit polykristallinen Eisen-"Whiskern" als Basis konnten Katalysatoren von hoher Olefinausbeute und ausgezeichneter Lebensdauer hergestellt werden (77 g C ₂ -C ₄ - Olefine pro Nm ³ (CO+H ₂) bei 157 g Gesamtprodukt). Ergänzende Untersuchungen zur Ad- und Desorption von Ausgangs- und Zwischenprodukten sowie des katalytischen Zerfalls von Äthanol führten zu einer Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus.	
19. Schlagwörter Kohleveredelung; Kohlenmonoxidhydrierung; Fischer-Tropsch-Synthese, Reaktionsmechanismus der ...; Fischer-Tropsch-Katalysatoren; Olefinselektive ..., Ad-/Desorption an ..., Äthanolzerfall an ...	
Preceding page blank	
20.	21. <u>3</u>
22. Preis DM 28,80 + MwSt.	

Fundamental Research at catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide

4

<p>5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Ritschel, Manfred</p>	<p>6. Report Date March 1979</p>
<p>8. Performing Organization (Name, Address) Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn Wegeler Str. 12 5300 Bonn</p>	<p>7. Publication Date July 1980</p> <p>9. Originator's Report No.</p> <p>10. SMR Reference No. 03E1131A/ETS0004A</p> <p>11. No. of Pages 137</p> <p>13. No. of References 31</p>
<p>12. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 20 07 06 5300 Bonn 2</p>	<p>14. No. of Tables 13</p> <p>15. No. of Figures 48</p>
<p>16. Supplementary Notes</p>	
<p>17. Presented at (Title, Place, Date)</p>	
<p>18. Abstract</p> <p>The catalytic hydrogenation of carbon monoxide (Fischer-Tropsch-synthesis) on iron catalysts is presently applied only in the Republic of South Africa to produce aliphates (alkane, alkene, alcohols, ketone, organic acids etc.).</p> <p>To use this method of coal liquefaction economically in Western Europe or in the USA too, it is necessary to modify the synthesis e.g. in such a way that predominantly gaseous olefines (ethylene, propylene, butylene) are formed.</p> <p>For the development of such a process iron catalysts have been studied under UHV and more practical conditions. New informations about the possibility to influence the reaction have been obtained.</p> <p>On the basis of polycrystalline iron-"whiskers" catalysts with high olefine selectivity and remarkably long life could be developed.</p> <p>Supplementary investigations of the ad- and desorption (CO, H₂, FT-products) and the catalytic decomposition of ethyl alcohol led to a new formulation of the FT-reaction mechanism.</p>	
<p>19. Keywords</p> <p>Coal Refining; Carbon Monoxide Hydrogenation; Fischer Tropsch Synthesis, Reaction Mechanism of the ...; Fischer Tropsch Catalysts, Olefineselective ..., Ad-/Desorption at ..., Ethyle Alcohol Decomposition at ...;</p>	
<p>20.</p>	<p>21.</p>
<p>22. Price DM 26.80 + VT</p>	

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik G.m.b.H., Kernforschungszentrum, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2

	Seite	
1.	Überblick und Zusammenfassung	8
2.	Gegenstand des Forschungsvorhabens	10
3.	Stand von Technik und Wissenschaft bei Vertragsbeginn	13
4.	Arbeitsablauf	20
4.1.	Schaffung der Voraussetzungen/Aufbau der Apparaturen	20
4.2.	Gründe für die Abweichung einzelner Programmpunkte des Forschungsvorhabens	24
4.3.	Beschreibung der Experimente	25
4.3.1.	Massenspektrometrische Untersuchungen	25
4.3.1.1.	Beschreibung des Massenspektrometers	25
4.3.1.2.	Aufbau der Gesamtapparatur	27
4.3.1.3.	Desorptionsmessungen	29
4.3.1.4.	Messungen am gradientenfreien Flanschreaktor	30
4.3.2.	Desorptionsmessungen im UHV-Bereich	31
4.3.3.	Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche	34
4.3.4.	Festbett-Laborreaktor	37
4.3.4.1.	Apparativer Aufbau	37
4.3.4.2.	Details über Reaktorbetrieb und Analytik	41
4.3.5.	Flüssigphase-Laborreaktor	43
4.4.	Katalysatoren	46
5.	Ergebnisse	49
5.1.	Ergebnisse der Grundlagen-Untersuchungen an realen Katalysatoren	49
5.1.1.	Desorptionsmessungen an der Schubstange	49
5.1.1.1.	Adsorption von CO an promotorfreien Eisenfällungskatalysatoren	49
5.1.1.2.	Adsorption von CO an polykristallinen Eisen-Whiskern	51
5.1.1.3.	Adsorption von CO an mit Gold und Kalium dotierten Eisen-Whiskern	53

	Seite	
5.1.1.4.	Adsorption von Formaldehyd	54
5.1.1.5.	Katalytische Zersetzung von Athanol	56
5.1.1.6.	Mischgasadsorption von CO + H ₂	60
5.1.1.6.1.	Mischgasadsorption an einem Eisen-Fällungskatalysator dotiert mit Kobalt und Kalium	60
5.1.1.6.2.	Mischgasadsorption an einem promotorfreien Eisen-Fällungskatalysator	63
5.1.1.6.3.	Mischgasadsorption an polykristallinen Eisen-Whiskern	65
5.1.1.6.4.	Mischgasadsorption an mit Kalium und Gold dotierten Eisen-Whiskern	68
5.1.2.	Messungen am Flansch-Reaktor unter 'steady state' Bedingungen	72
5.1.2.1.	Bildung von CO ₂ aus der Boudouard-Reaktion	73
5.1.2.2.	CO ₂ -Bildung nach Wechselwirkung von CO ₂ + H ₂ an polykristallinen Eisen-Whiskern	75
5.2.	Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus	81
5.3.	Ergebnisse der Desorptionsmessungen unter UHV-Bedingungen	85
5.3.1.	Messungen mit CO	85
5.3.1.1.	Adsorption von CO	85
5.3.1.2.	Desorption von CO	87
5.3.1.3.	Messungen mit ¹³ C CO und C ¹⁸ O-Isotopen	89
5.3.2.	Messungen mit Äthylen	95
5.3.3.	Messungen mit CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ und CO ₂	98
5.3.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse von Desorptionsmessungen im UHV	99
5.4.	BET-Oberflächen von FT-Katalysatoren	101
5.4.1.	BET-Oberflächen: promotorfreier FT-Katalysatoren	101
5.4.2.	BET-Oberflächen dotierter FT-Fällungskatalysatoren	107
5.4.3.	BET-Oberfläche - Selektivität der FT-Katalysatoren	112

	Seite
5.5. Syntheseveruche im Flüssigphase- und Festbett-Laborreaktor	118
5.6. Versuche der Korrelation von Synthesever- halten im Laborreaktor mit den Ergebnis- sen der massenspektrometrischen Untersu- chungen.	124

1. Überblick und Zusammenfassung

In unserem Institut wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens in den Jahren 1975 bis 1978 Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch durchgeführt. Der Schwerpunkt unserer Arbeit bestand darin, die FT-Synthese so zu modifizieren, daß bevorzugt kurzkettige Olefine wie Äthylen, Propylen und Butylen entstehen.

Um eine olefinselektive FT-Synthese zu entwickeln, beschrieben wir im wesentlichen einen dreigleisigen Weg:

1. Herstellung von neuartigen olefinselektiven FT-Katalysatoren durch Änderung der Zusammensetzung und der Herstellungsmethode
 2. Optimierung von Syntheseführung und Verfahrenstechnik zur Erhöhung der Produktausbeute an kurzkettigen Olefinen
 3. Messung der Ad- und Desorption - Schlüsselvorgänge jeder Katalyse - an FT-Katalysatoren, um daraus Erkenntnisse über Primärvorgänge zu gewinnen, die einen gezielten Eingriff zur Erhöhung der Olefinselektivität ermöglichen.
- Hergestellt wurden FT-Katalysatoren auf Eisenbasis, die je nach Zusammensetzung (Dotierung) und Herstellungsverfahren beträchtliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Produktpaletten zeigten.

Der Einsatz polykristalliner Eisenwhisker als völlig neuartige Basissubstanz, die Katalysator- und Trägereigenschaften in sich vereint, führten zu bemerkenswert olefinselektiven FT-Katalysatoren. So konnten im Festbettreaktor mit Fe-Whisker-Katalysatoren bis zu 77 g/Nm³ (CO + H₂) an C₂ - C₄ - Olefinen - das waren 44 % der gesamten Kohlenwasserstoffaus-

beute - synthetisiert werden. Ein Langzeitversuch wies auf ein besonders günstiges Standzeitverhalten dieses Katalysatortyps hin: nach 3 Monaten Synthesedauerbetrieb im Festbettreaktor (Temperatur: 260 - 320°C, CO + H₂-Umsatz: 80 - 90 %, Druck 10 bar, H₂/CO-Verhältnis = 1 : 1, Raumgeschwindigkeit: um 250^V/Wh) traten keine Verschlechterungen der Katalysatoreigenschaften auf.

- Durch Änderung von Syntheseparametern (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit und H₂/CO-Zusammensetzung) läßt sich die Produktverteilung der FT-Synthese nur geringfügig ändern. Unsere Untersuchungen in dieser Richtung an insgesamt 150 Katalysatoren lassen die Schlußfolgerung zu, daß gravierende Selektivitätsänderungen der FT-Synthese nur durch Variation des Katalysators möglich sind. Der überragende Katalysatoreinfluß schlägt sich auch bei verschiedenen Syntheseverfahrenstechniken nieder: unsere Ergebnisse im Flüssigphasenreaktor waren mit denen des Festbettreaktors bei identischen Katalysatoren vergleichbar. Die Wahl eines Reaktortyps zur FT-Synthese kann demnach weitgehend nach rein technischen Gesichtspunkten erfolgen.
- Bei den parallel durchgeführten wissenschaftlichen Begleituntersuchungen war wesentlich, daß die zum Teil im Hochvakuum durchgeführten Messungen auf die Resultate einer realen Synthese extrapoliert werden konnten. Die Vielzahl von Hinweisen über Ad- und Desorptionsverhalten von FT-Katalysatoren, sowie über Primärprodukte der Synthese führten zu einer Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus, bei dem die dissoziative Chemisorption von CO der einleitende Schritt ist.

Die Ergebnisse unserer Bemühungen zeigen, daß wir mit den parallel durchgeführten Untersuchungen, die zum einen praxisnah - zum anderen mehr wissenschaftlich orientiert waren, einen erfolversprechenden Weg zur Entwicklung einer olefinselektiven FT-Synthese eingeschlagen haben.

2. Gegenstand des Forschungsvorhabens

Bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid können je nach Wahl des Katalysators und der Syntheseparameter bevorzugt Kohlenwasserstoffe oder Alkohole entstehen.

Ökonomische Betrachtungen der FT-Synthese zeigen, daß ein zukünftiges Verfahren zur Erzeugung von KW nur dann wirtschaftlich ist, wenn als Hauptprodukt C_2 - C_4 -Olefine (besonders Äthylen) gebildet werden.

Neben den Untersuchungen, durch verfahrenstechnische Maßnahmen die Synthese zu modifizieren, kommt der Entwicklung von selektiven Katalysatoren die größte Bedeutung zu. Die Kenntnis von Primärvorgängen an der FT-Katalysatoroberfläche ist dabei von besonderem Interesse. Bei deren Wissen besteht die Möglichkeit, durch Begünstigung bzw. Hemmung von Reaktionsschritten, die Selektivität des Katalysators zu lenken.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden deshalb Methoden entwickelt bzw. angewandt, die eine möglichst direkte Beobachtung von primären Synthesevorgängen an der Katalysatoroberfläche gestatten.

Dabei handelt es sich einmal um eine Versuchsanordnung, wo Primärprodukte in der Ionenquelle eines Massenspektrometers entstehen, und die massenspektrometrische Analyse unmittelbar darauf erfolgt. Dazu wird die Katalysatorprobe nach $CO - H_2$ -Belegung bei Raumtemperatur außerhalb des Massenspektrometers über ein Schubstangen/Schleusen-System in die Ionenquelle eingebracht. Nach der temperaturprogrammierten Desorption werden dann die Reaktanden (CO, H_2) und Reaktionsprodukte nachgewiesen. Meßergebnisse im Hochvakuum sind mit Ergebnissen der FT-Synthese bei Drucken bis zu 30 bar nicht ohne weiteres vergleichbar. Deshalb enthält die Versuchsanordnung zusätzlich einen kleinen Flanschreaktor, in dem die Synthese bei Drucken bis zu einem bar möglich ist.

Als weitere Untersuchungsmethode von katalytischen Vorgängen wählten wir die temperaturprogrammierte Desorption unter Ultrahochvakuumbedingungen aus. Die Apparatur wurde so ausgelegt, daß eine Untersuchung von realen Katalysatoren möglich ist.

Ergänzt wurden die Untersuchungen durch die Messung der BET-Oberflächen von unreduzierten und reduzierten FT-Katalysatoren in einer von uns weiter entwickelten Adsorptionsapparatur nach E.G. Schlosser. Die Messungen sollten klären, ob die Oberflächengröße Hinweise auf das Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten der FT-Fällungskatalysatoren erlaubt.

Schließlich wurden die Untersuchungen durch die Ausprüfung verschiedener Katalysatoren in Laborreaktoren (Festbett- und Flüssigphasenreaktor) abgerundet und Versuche unternommen, die Resultate der Reaktoruntersuchungen mit den Ergebnissen der eingangs erwähnten Experimente zu korrelieren.

Die Experimente wurden unter folgenden Aspekten behandelt:

- Untersuchung von Verlauf der CO_2 - und Methanbildung und der Bildung von FT-Produkten innerhalb der Ionenquelle eines hochauflösenden Massenspektrometers und im angeflanschten Reaktor; Beeinflussung der Synthese durch S, Au und K.
—→ Die Ergebnisse sollen Aussagen über den Kettenstart der FT-Synthese ermöglichen.
- Adsorptionsversuche mit Formaldehyd.
—→ Kommt es zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, ist dies ein Indiz für die Annahme verschiedener Autoren, die in der Bildung der Enolform des Formaldehyds den Primärschritt der FT-Reaktion sehen.
- Schnelle Desorption von Reaktionsprodukten und deren Analyse ohne weitere Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche.
—→ Identifikation von möglichen Primär- und Sekundärprodukten.

- Katalytische Zersetzung von Äthanol auf Eisenkatalysatoren.
→ Zersetzungsprodukt ist primär Acetaldehyd, ein oft diskutiertes Zwischenprodukt der FT-Synthese. Bei Kenntnis des Zerfallsmechanismus sollten Rückschlüsse auf den umgekehrten Vorgang, den Kettenaufbau, möglich sein.

- Syntheserversuche in praxisnahen Reaktoren.
→ Versuch der Korrelation der Synthesergebnisse mit den experimentellen Befunden aus den Desorptions- und Flanschreaktor-Untersuchungen zur Schließung der Methodiklücke zwischen Oberflächenphysik und technischer Katalyse.

- Adsorptionsversuche mit Kohlenmonoxid und möglichen Primärprodukten (z. B. Äthylen).
→ Aussagen über die Desorptionsenergie und über die Kinetik der Desorptionsvorgänge.

3. Stand von Technik und Wissenschaft bei Vertragsbeginn

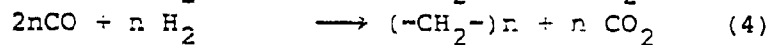
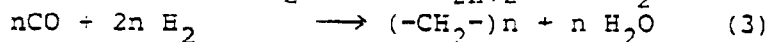
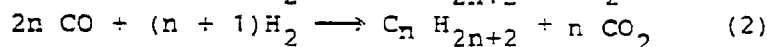
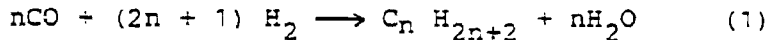
Seit den Ereignissen im Herbst 1973 ("Ölkrise") ist das Interesse an der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Kohlenstoffverbindungen aus Kohle erneut geweckt worden. Für die Bundesregierung war es nahelegend, im Rahmen ihres Energiesicherungsprogramms an die Erfahrungen der erfolgreichen Kohleverflüssigungsverfahren vor und während des Krieges anzuknüpfen.

Von den bekannten Verfahren der Kohleveredlung räumt man der Fischer-Tropsch-Synthese die größere Flexibilität hinsichtlich der Produktgestaltung ein, so daß die Weiterentwicklung gerade dieser Methode zur Synthese von Produkten wie Äthylen oder Propylen, die den heutigen Marktanforderungen entsprechen, besonders vielversprechend ist.

Die Lenkung der Synthese mit den verschiedenen Verfahrensvarianten, sowie die Kenntnisse über den Einfluß von Syntheseparametern (Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit, Synthesegaszusammensetzung) sollen hier nicht erörtert werden.

Dagegen soll im folgenden ein Überblick über Arbeiten wiedergegeben werden, die Vorstellungen bzw. Hinweise auf den Reaktionsverlauf der FT-Synthese vermitteln. Dies ist im Rahmen unseres Zieles, selektive Katalysatoren zur Erzeugung kurz-kettiger Olefine zu entwickeln, von großer Wichtigkeit, da Grundkenntnisse über den Ablauf der ersten Reaktionsschritte notwendig sind, um Rückschlüsse auf die kinetische Selektivität ziehen zu können. (Arbeiten, die Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur des Katalysators und der Primärzusammensetzung behandeln - wie in der "reinen" Oberflächenphysik üblich - werden nicht berücksichtigt.)

Die Synthese zu Paraffinen und Olefinen verläuft an den bekannten FT-Katalysatoren auf Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Rutheniumbasis unter Wasser- und CO_2 -Bildung nach folgenden Bruttogleichungen:



Für den katalytischen Reaktionsablauf können folgende Teilschritte schematisch angenommen werden:

- a) Transport von $\text{CO} + \text{H}_2$ zur Katalysatoroberfläche
- b) Chemisorption von CO und H_2
- c) Primärkomplexbildung mit C-H-Bindung
- d) Kettenwachstum
- e) Kettenabbruch
- f) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- g) Transport der Produkte in das Reaktionsgemisch

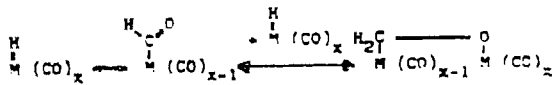
Die Teilschritte c) und d) sind in der Literatur umstritten und sollen daher näher beschrieben werden. Aufgrund zahlreicher Untersuchungen wird die Bildung eines sauerstoffhaltigen Primärkomplexes diskutiert.

Pichler und Schulz¹⁾ lehnen sich in ihren Vorstellungen der Primärkomplexbildung an die Carbonylchemie an. Danach erfolgt der Kettenaufbau nach der Chemisorption von CO und H_2 durch die Bildung eines aldehydischen Primärkomplexes, indem ein carbonylartig gebundenes CO -Molekül zwischen eine Metall-Wasserstoffbindung "insertiert" (Abb. 3.1). Durch Hydrierung entsteht unter Ausbildung einer Chemisorptionsbindung des Sauerstoffs zu einem benachbarten Oberflächenplatz ein Zwischenprodukt, welches als Formaldehyd desorbiert, zu Methanol hydriert werden kann oder nach erfolgter Hydrierung unter Wasserabspaltung über einen Methylenkomplex zu einer am Übergangsmetall gebundenen Methylgruppe reagiert.

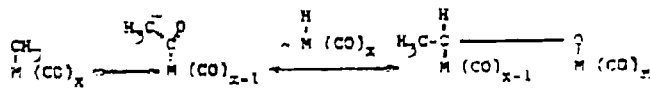
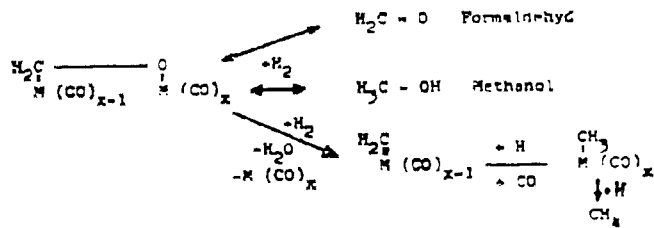
Das Kettenwachstum läßt sich analog zu dieser Schrittfolge denken: Unter Einschubung (Insertion) eines CO-Liganden in die Metall-Kohlenstoffbindung wird ein neuer aldehydischer Komplex gebildet, dessen Kohlenstoffkette durch alternierende Hydrierung und Wasserabspaltung verlängert werden kann. Produkte der zweiten Reihe sind Acetaldehyd (Desorption des aldehydischen Komplexes) und Äthanol (Hydrierung des Komplexes). Unter Hydrierung und Wasserabspaltung bildet sich ein Äthylenkomplex, welcher Ausgangspunkt zu weiteren Reaktionsprodukten ist.

Charakteristisch für diesen Mechanismus ist also der Molekülaufbau durch CO-Insertion und der nachfolgende Schritt der Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Diese Vorstellungen stützen sich auf den Mechanismus der Oxosynthese.

Der Kettenstart wird von Anderson-Golumbic-Storch ²⁾ im Gegensatz zum Pichler-Schulz-Mechanismus durch die Bildung eines enolischen Komplexes aus chemisorbiertem CO und dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff erklärt. Dieser Primärkomplex kann durch Hydrierung und Wasserabspaltung bereits zur Bildung von Methan führen. Der Kettenaufbau erfolgt durch Kondensation zweier Oberflächenkomplexe unter Knüpfung einer C-C-Bindung. Nach der Abspaltung eines Oberflächenatoms durch Hydrierung entsteht ein weiterer enolischer Komplex mit zwei Kohlenstoffatomen. Dieser kann als Acetaldehyd desorbieren, durch Hydrierung Äthanol bilden, oder durch Hydrocracking Methan und den Primärkomplex bilden. Weiterhin ist der enolische Komplex Ausgangspunkt zum Kettenaufbau durch Reaktion mit einem Primärkomplex und alternierender Kondensations- und Hydrierungsreaktion. Produkte der zweiten Reihe sind Äthylen, Propanol sowie Propanal. Der Kettenabbruch kann eine Desorption des gesamten Chemisorptionskomplexes als Säure, Ester oder Alkohol, (Gl. 3.2) oder eine Abspaltung und nachfolgende Hydrierung eines Radikals unter Zurücklassung des Primärkomplexes sein (Gl. 3.1).



Produkte der 1. Reihe :



Produkte der 2. Reihe:

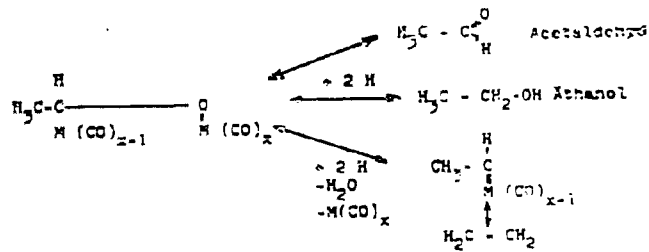
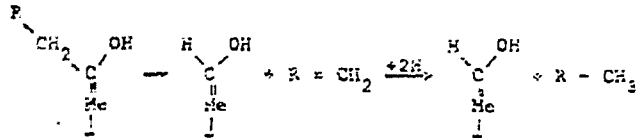
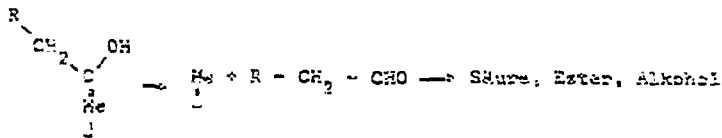


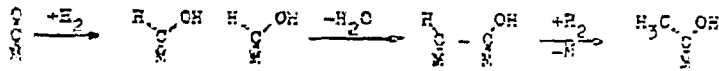
Abb. 3.1. Reaktionsmechanismus nach Pichler und Schulz ¹⁾



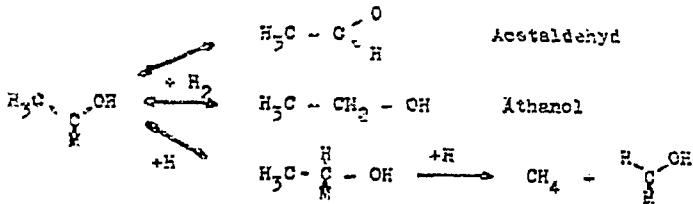
Gl. 3.1.



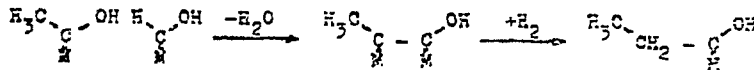
Gl. 3.2.



Produkte der 1. Reihe :



Wachstum :



Produkte der 2. Reihe :

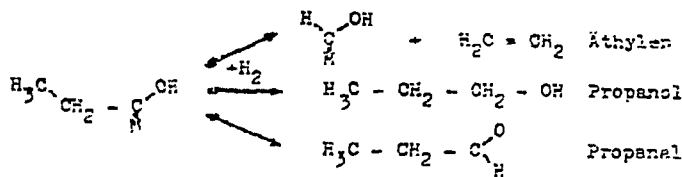


Abb. 3.2. Reaktionsmechanismus nach Anderson, Columbic-Storch²⁾

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Nachweis von Zwischenprodukten oder Gruppen den Beweis für den einen oder anderen Mechanismus zu erbringen. Die Diskussion der Ergebnisse an technischen Katalysatoren unter technisch nahen Bedingungen sind zwangsläufig schwierig, da zu viele Parameter die Ergebnisse beeinflussen. Bessere Reproduzierbarkeit wurde durch Untersuchungen der Wechselwirkung von $\text{CO} + \text{H}_2$ an reinen Metallen z. B. Metallfilmen oder Einkristallen unter meist UHV-Bedingungen erreicht. Auf diesen Materialien wurden IR-Spektren³⁾, Adsorptionswärmen^{4,5)}, Flash-Desorptionsspektren^{6,7,8)}, Austrittsarbeiten⁸⁾ sowie elektr. Widerstandsänderungen⁵⁾ gemessen. Jedoch konnten unter den gewählten Temperatur- und Druckbedingungen Reaktionsprodukte in der Gasphase nicht nachgewiesen werden, die auf eine primäre Wechselwirkung zwischen adsorbiertem H_2 und adsorbiertem CO zurückzuführen sind.

Untersuchungen unter technisch nahen Versuchsbedingungen brachten den Nachweis für die Existenz eines sauerstoffhaltigen Primärkomplexes. So wurden durch $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Adsorption an Eisenträgerkatalysatoren oberhalb von 400 K Infrarotbanden von OH- und CH-Schwingungen gefunden⁹⁾. Weiterhin wurde mittels massenspektrometrischer Methoden nach Wechselwirkung von $\text{CO} + \text{H}_2$ eine Erhöhung des 30-er Massenpeaks festgestellt und damit auf die Existenz der Enolform des Formaldehyds geschlossen.

Für die Bildung des enolischen Primärkomplexes sprechen ebenfalls Desorptionmessungen von Synthesegasgemischen an Eisenkatalysatoren¹⁰⁾, bei denen $\text{CO} + \text{H}_2$ im stöchiometrischen Verhältnis des Primärkomplexes beobachtet wurde, sowie calorimetrische Adsorptionmessungen¹¹⁾.

Die ursprünglich von F. Fischer und H. Tropsch¹²⁾ aufgestellte und von S.R. Craxford und E.K. Rideal¹³⁾ detailliert behandelte Carbid-Hypothese wurde in den letzten Jahren nicht mehr diskutiert. Neuere Untersuchungen von Ponec et al.¹⁴⁾ an Nickel-Kupfer-Legierungen lassen den Schluß zu, daß mindestens die Bildung von Methan hauptsächlich über eine dissoziative

Adsorption des CO unter Bildung von abgeschiedenem Kohlenstoff als Zwischenprodukt verläuft.

4. Arbeitsablauf4.1. Schaffung der Voraussetzungen/Aufbau der Apparaturen

Bei Vertragsbeginn existierten für die vorgesehenen Experimente keine Apparaturen. Der chronologische Aufbau des derzeitigen Gerätebestandes geschah wie folgt:

Datum	Versuchsaufbau	Versuchsziel
Februar 1975	Laboranlage eines Festbettreaktors (50 cm ³ Volumen) mit automatischer Registrierung der Syntheseparameter (Temperatur, Raumgeschwindigkeit)	Einsatz von herkömmlichen Katalysatoren zwecks Überprüfung des Systems/Syntheseversuche an selbsthergestellten Kontakten/Korrelation mit anderen Untersuchungsmethoden (z.B. massenspektrometrische).
April 1975	Aufbau der Analytik, Erprobung der analytischen Methode (Gaschromatographie) zur Bestimmung des Wassergases und der Fischer-Tropsch-Produkte	Einwandfreie Trennung der Einzelprodukte: a) Trennung der C ₁ - C ₅ -KW mit gepackter Al ₂ O ₃ -Säule und FID-Detektor b) Trennung und Identifizierung der organischen Flüssigphase (C ₅ -C ₁₆ incl. Alkohole) mit Kapillarsäule und FID-Detektor

Datum	Versuchsaufbau	Versuchsziel
	Ausarbeitung von Methoden zur Kaliumbestimmung (flammenphotometrisch) und zur Eisenbestimmung (komplexometrisch)	c) Erfassung der Inertgase (H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4) mit Molekularsiebsäule und WLD-Detektor. Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Kontakten
Juli 1975	Inbetriebnahme eines hochauflösenden Massenspektrometers (Typ Variar CH 7A), "on-line"-Kopplung mit Gaschromatographen (Kapillarsäule)	Exakte Identifizierung von Syntheseprodukten
September 1975	Computermäßige Erfassung der Analyseergebnisse	Übersichtliche Gestaltung der Versuchsergebnisse, Erfassung von Abhängigkeiten
November 1975	Adsorptionsapparatur zur BET-Oberflächenbestimmung	Versuch der Korrelation von Katalysatoraktivität/-selektivität und spez. Katalysatoroberfläche
November 1975	- in situ - Untersuchung innerhalb der Ionenquelle eines hochauflösenden Massenspektro-	Nachweis von Primärprodukten. Einfluß von Promotoren auf Kettenstart und Produktverteilung. Korrelations-

Datum	Versuchsaufbau	Versuchsziel
	meters - instationär nach Belegung des Katalysators mit CO, H_2 , $\text{CO} + \text{H}_2$, Formaldehyd	versuch der Ergebnisse mit den Katalysterversuchen im Laborreaktor
August 1976	Ultra-Hochvakuum-Apparatur zur Untersuchung von Katalysatoroberflächen nach dem Verfahren der temperaturprogrammierten Desorption	Aussagen über die Chemisorption von CO und C_2H_4 auf Eisenoberflächen, Bestimmung der Desorptionsenergien und der Ordnung
April 1977	Erweiterung der massenspektrometrischen Untersuchungen durch stationäre Messungen an einem - an das Massenspektrometer angeflanschten- "quasi-gradientenfreien" Reaktor	Stationäre Messungen der CO_2 - und CH_4 -Bildung; Aussagen über Kettenstart; katalytische Äthanol-Zersetzung; Aussagen über Kettenwachstum der FT-Synthese
Mai 1977	Laboranlage eines Flüssig-Phase-Reaktors	Ausprüfung neuentwickelter FT-Katalysatoren. Vergleich mit den Ergebnissen im Festbettreaktor

Datum	Versuchsaufbau	Versuchsziel
April 1978	Laser-induzierte Desorption (CO bzw. Reaktionsprodukte) von Eisenoberflächen	Aussagen über Adsorptionskinetik von CO Nachweis von Primärprodukten der FT-Synthese

Bemerkung: Verlässliche Meßwerte bei der laser-induzierten Desorption konnten erst nach Beseitigung von Intensitätsschwankungen des Lasers aufgenommen werden. Die Schwierigkeiten waren erst nach Neukonstruktion und Austausch ganzer Elektronikeinheiten gegen Ende des Jahres 1978 behoben.

4.2. Gründe für die Abweichung einzelner Programmpunkte des Forschungsvorhabens

Im Zusatzantrag vom 30.10.1975 legten wir ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Erforschung der Selektivität von FT-Fällungskatalysatoren vor. Gedacht war an eine Korrelation der Herstellungsparameter, der Reduktionsbedingungen und der Katalysatorzusammensetzung mit dem Syntheseverhalten des Katalysators in einer Flüssigphase und in einem Festbettreaktor. Mit Hilfe eines zu erstellenden Computer-Programms sollte die Datenfülle elektronisch verarbeitet werden.

Zwischenzeitlich experimentierten wir mit den von Herrn Prof. H.J. Schladitz, München, entwickelten polykristallinen Eisen-Whiskern. Die Ergebnisse beim Einsatz dieses neuartigen Materials als Katalysatorbasissubstanz waren bereits in den Anfängen unserer Untersuchungen so vielversprechend, daß wir eine Änderung des Programms vornahmen. Wir entschieden uns für die Herstellung von Katalysatoren auf Whiskerbasis und verzichteten auf die weitere Herstellung von Fällungskatalysatoren. Damit wurde der im Forschungsantrag vom 29.11.74 (Punkt 4.1. des Arbeitsprogramms) vorgesehene Bau einer Apparatur zur Herstellung von Fällungskatalysatoren gegenstandslos und unterblieb.

Der Antrag (Punkt 3.1. des Arbeitsprogramms) enthielt auch den Plan zur Inbetriebnahme eines Kompressors für die Herstellung von Synthesegasen unterschiedlicher CO/H₂-Zusammensetzungen. Da unsere Untersuchungen ergaben, daß die Variation der CO-H₂-Konzentrationen im Synthesegas nur unwesentliche Änderungen der Syntheseprodukte zur Folge hatte, wurde auf eine eigene Mischanlage für Synthesegas verzichtet.

4.3. Beschreibung der Experimente

4.3.1. Massenspektrometrische Untersuchungen

4.3.1.1. Beschreibung des Massenspektrometers

Das Massenspektrometer von Typ Varian CM 7A ist ein einfach fokussierendes 90° -Sektorfeld-Massenspektrometer. Die Elektronenenergie wurde auf 70 eV festgelegt, die Ionenbeschleunigungsspannung auf +3 KV. Das maximale Auflösungsvermögen beträgt 12 000. Alle Messungen wurden jedoch bei ca. 5000 durchgeführt, um zu große Intensitätsverluste zu vermeiden. Die Massenstreuung im magnetischen Sektorfeld kann wahlweise durch Magnetstrom- oder Feldregelung erfolgen. Zum Nachweis der Ionen ist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) montiert, dessen Verstärkungsfaktor bei allen Messungen auf 10^6 festgelegt wurde. Zur Darstellung einzelner hochaufgelöster Peaks wurde an einem Ablenkplattenpaar vor dem Austrittsspalt eine Dreiecksspannung mit einer Amplitude von 50 V angelegt. Durch die Verwendung einer selbstgebauten Massenprogrammierungseinheit können 8 Massen frei gewählt und kontinuierlich registriert werden. Zur Erzeugung eines Restgasdruckes von 10^{-8} Torr ist eine 600 ls^{-1} Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteten Stickstoff-Kryobaffle an die Ionenquelle angeflanscht. Am Analysatorsystem wird eine 150 ls^{-1} Öldiffusionspumpe, ebenfalls mit vorgeschalteten N_2 -Kryobaffle verwendet.

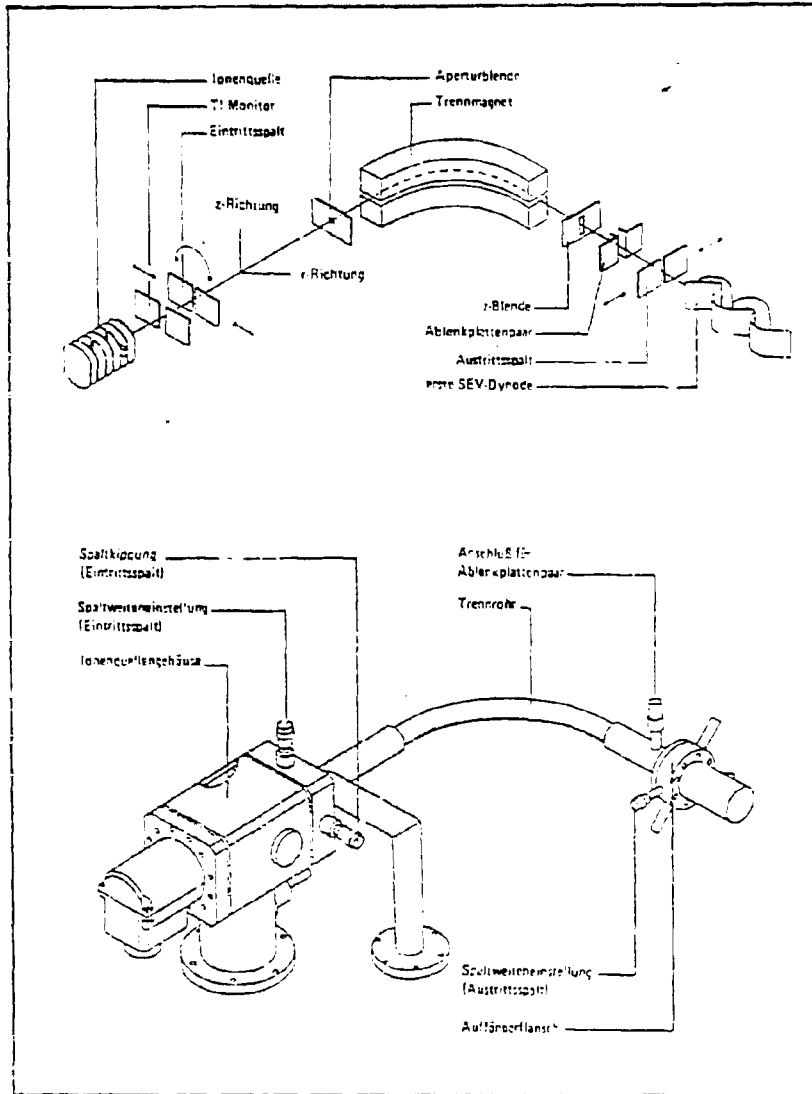


Abb. 9.1. Schema des Analysatorsystems

4.3.1.2. Aufbau der Gesamtapparatur

Die verwendete Gesamtapparatur ist schematisch in Abb. 4.2. wiedergegeben. Hinsichtlich der funktionellen Aufgabe läßt sie sich in 4 Bereiche einteilen:

Gasversorgungseinheit

Hochvakuumteil mit Adsorptionskammer und Schubstange

Flansch-Reaktor

Analysatorsystem des MS.

Mit Hilfe von 2 Drehschieberpumpen und 2 Quecksilberdiffusionspumpen (Typ Leybold Hg 12, nicht gezeichnet) wird die Apparatur (mit Ausnahme des MS) auf einen Restdruck von 10^{-6} Torr evakuiert. Die hochreinen Gase (CO , H_2 , CH_4 und Mischungen) wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen. Sie werden durch Nachschaltung von Oxisorb-Patronen von O_2 und H_2O nachgereinigt ($< 0,1$ ppm). Über Druckminderer und Nadelventil gelangt das Gas in die Gasversorgungseinheit. Zum Spülen des 1. Verteilungsrohres ist zusätzlich ein Hg-Blubberventil installiert. Die so gereinigten Gase werden anschließend in Vorratsgefäße eingeschleust oder in die Adsorptionskammer bzw. den Flanschreaktor geleitet. Die Messungen des Druckes erfolgen mittels eines Membranmikromanometers (M.M.M., Typ Baratron H 210). Die Schubstange besteht aus einem hochpolierten VA-Rohr von 12 mm Durchmesser. An der Spitze befindet sich ein Goldtiegel, der ca. 50 mg Katalysator aufnehmen kann. Die Zuleitung von Thermoelement und Heizleiter erfolgt innerhalb des VA-Rohres. Die Abdichtung von Schubstange und Adsorptionskammer geschieht über einen Metallfaltenbalg. Die Aufheizung des Goldtiegels erfolgt über einen bifilar gewickelten Mantel-Heizleiter (Siemens) und wird durch einen im Eigenbau hergestellten PI-Regler geregelt.

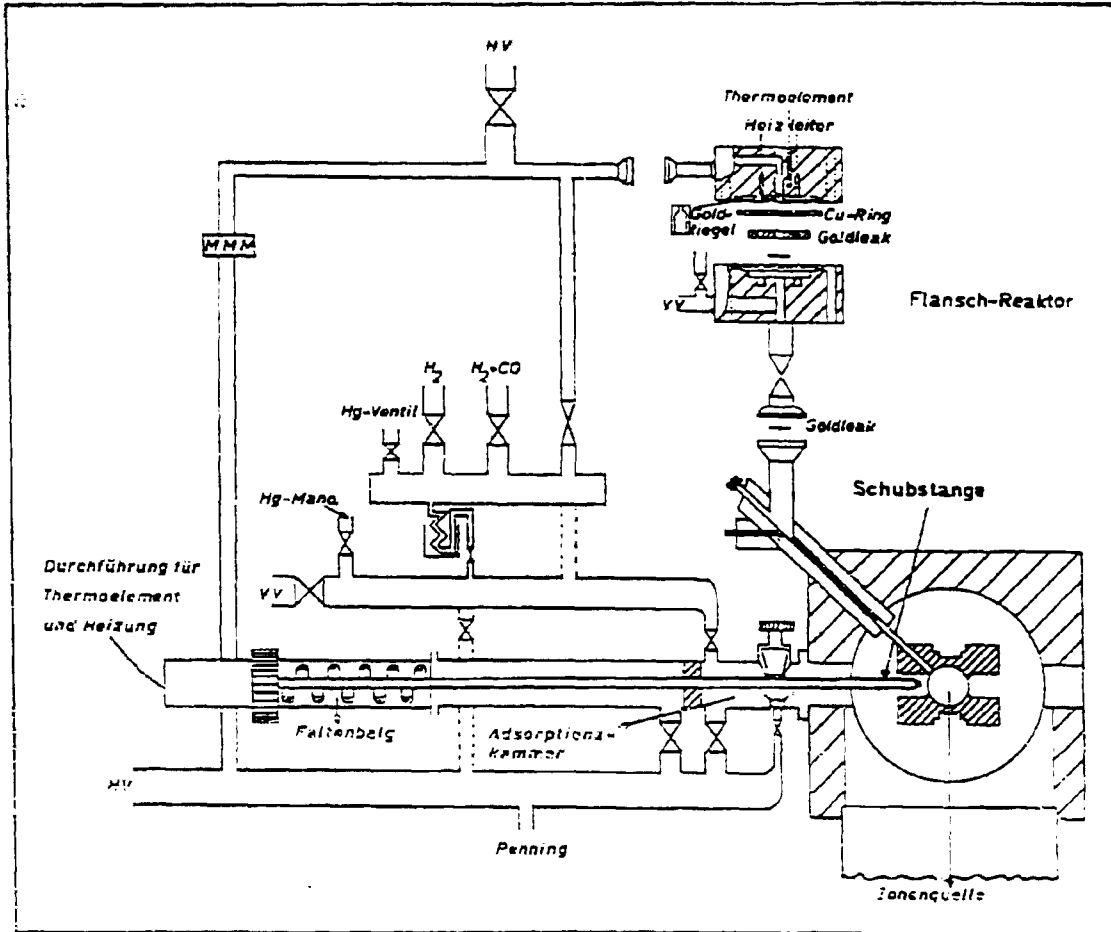


Abb. 4.2. Gesamtapparatur für massenspektrometrische Untersuchungen

Der Flansch-Reaktor ist über ein Goldleak direkt am Gaseinlaßsystem des Massenspektrometers angeflanscht. Er besteht aus 2 Conflat-Flanschen, die über einen Kupferring nach außen abgedichtet werden. Innerhalb des oberen Flansches befindet sich ein Goldtiegel, der ca. 50 mg Katalysator aufnehmen kann. Die Beheizung erfolgt über einen Mantelheizleiter (Typ Siemens 1NcAc 15, Länge 1,4 m) mit ca. 400 W installierter Leistung. Damit sind Aufheizraten von ca. 30°C/min. möglich. Hinter dem Katalysator liegt ein zweites Goldleak. Der Zwischenraum zwischen 1. und 2. Goldleak bildet eine Druckstufe. Bis zu ca. 99 % des Gasstromes werden über eine Quecksilberdiffusionspumpe (150 ls⁻¹) abgezweigt. Somit sind Messungen am Katalysator bis zu 760 Torr möglich, ohne daß die Gasbelastung den Druck im MS unterhalb 10⁻⁶ Torr abfallen läßt.

4.3.1.3. Desorptionsmessungen

Zur Messung werden ca. 50 mg des zu untersuchenden Katalysators in den Goldtiegel gebracht. Die Schubstange wird mit der Spitze in die Adsorptionskammer eingeführt und dort zunächst bei 130°C bis 10⁻⁶ Torr evakuiert. Danach wird im Wasserstoffstrom bei 350°C und Atmosphärendruck je nach Katalysatorprobe 1 - 24 h reduziert. Nach der Desorption des Wasserstoffs bei 350°C (bis Restgasdruck 10⁻⁶ Torr) wird auf 40°C abgekühlt und je nach Versuchsart mit CO, H₂, CO + H₂, Methanol etc. belegt. Dabei wird die Belegungszeit von Versuch zu Versuch variiert.

Anschließend wird die Gasphase abgepumpt und die Schubstange direkt über eine Schleuse in die Ionenquelle des MS eingefahren. Dort wird der Katalysator entweder pulsformig (in wenigen Sec.) oder temperaturlinear langsam (20 - 40°C/min) auf 350°C erhitzt. Während der Aufheizphase wird das zu einer bestimmten Temperatur gehörende hochaufgelöste Massenspektrum von 8 verschiedenen Massenbereichen auf einem Galvanometerschreiber registriert. Gleichzeitig werden Totalionenstrom und Temperatur sowie ein Gesamtmassenspektrum aufgezeichnet.

4.3.1.4. Messungen am gradientenfreien Flanschreaktor

Zur Messung befinden sich ca. 50 mg Katalysator im Goldtiegel. Der Flanschreaktor wird zunächst auf 130°C aufgeheizt und bis zu einem Restgasdruck von 10^{-6} Torr evakuiert. (Desorption von physisorbiertem Wasser). Im Wasserstoffstrom wird der Katalysator mit einer Aufheizrate von 4°C/min auf 350°C erhitzt und 24 h bei 1 atm reduziert. Nach erfolgreicher Reduktion wird bei 350°C der Wasserstoff desorbiert ($< 10^{-6}$ Torr). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird je nach Versuchsart CO oder CO + H₂ über den Katalysator geleitet.

4.3.2. Desorptionsmessungen im UHV-Bereich

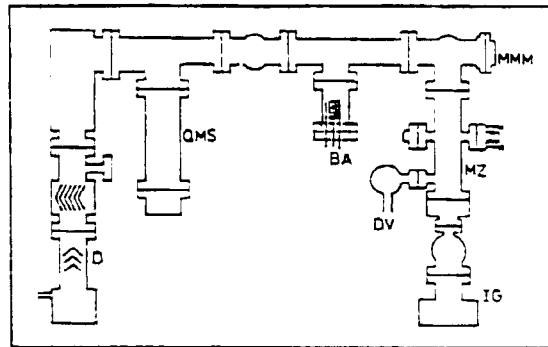
Die Abb. 4.3.a) zeigt schematisch die Gesamtapparatur zur Messung der thermischen Desorption von Gasen an realen Katalysatoroberflächen.

Zwecks Säuberung der Stahlapparatur kann von außen auf ca. 250°C ausgeheizt werden, so daß nach dem Erkalten ein Ultrahochvakuum von 5×10^{-10} Torr erreicht wird. Erzeugt wird das Vakuum mit einer Drehschieber-/Öldiffusionspumpen-Anordnung (D). Zur Druckmessung in dieser geringen Größenordnung wird eine Bayard-Alpert-Röhre (BA) eingesetzt.

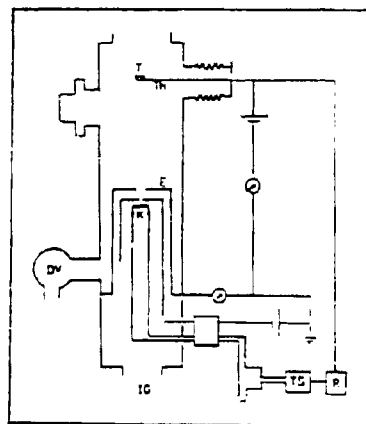
Bis zu 30 mg Katalysatorsubstanz können in den Silbertiegel (T) gefüllt (s. Abb. 4.3.b) und durch Beschuß mit beschleunigten und fokussierten Elektronen aus der Glühkathode (K) erwärmt werden. Die regelbare Heizleistung beträgt maximal 2,5 W - damit können Tiegel und Inhalt mit einer Geschwindigkeit bis zu 5°C/sec auf 700°C aufgeheizt werden. Mit einem Thermoelement (TE), dessen Lötstelle direkt an den Ag-Tiegel gepunktet ist, wird die Temperatur gemessen. Reduziert wird der Katalysator 12 Stunden mit 2 l Wasserstoff bei 200°C und einem bar. Die anschließenden Gasbelegungen erfolgen über das Dosierventil (DV) bei Raumtemperatur. Der Belegungsdruck kann bis 0,2 Torr betragen, gemessen wird er mit dem Membran-Mikromanometer (MMM).

Die Aufnahme eines Desorptionsspektrums erfolgt bei der Proben-erwärmung durch Messung der Tiegeltemperatur und gleichzeitige Messung der Intensität desorbiertes Teilchen mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS). Während des Meßvorganges wird ständig mit gleicher Saugleistung abgepumpt.

Die Desorptionsspektren können nach unterschiedlichen Verfahren aufgenommen werden:



a) Schema der Gesamtapparatur



b) Anordnung zur linearen Temperaturerhöhung

zu Abb. 4.3. Desorptionsapparatur

- D Drehschieber-/Öldiffusionspumpe
- IG Ionengetterpumpe zum Abpumpen von Verunreinigungen aus der Kathode
- QMS Quadrupolmassenspektrometer
- MMM Membran-Mikromanometer
- BA Bayard-Alpert-Röhre
- DV Dosierventil
- MZ Desorptionsbereich der Apparatur
- T Ag-Tiegel für Katalysatorprobe
- TH Thermoelement
- E Blende
- K Glühkathode
- TS Thyristor
- R Regler

- a) eine Massenlinie wird im QMS fest eingestellt, während des Aufheizens wird die Intensität dieser Massenlinie kontinuierlich gemessen.
- b) bis zu fünf Massen werden im QMS vorgewählt und deren Intensität in Abständen von einer Sekunde hintereinander abgefragt.
- c) das Spektrum eines zusammenhängenden Massenbereiches wird wiederholt aufgenommen.

Die Aufheizung der Probe erfolgte in der Regel nach 2 Arten:

- 1) lineares Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$
- 2) sprunghaftes Aufheizen der Probe von Raumtemperatur auf 200°C in 0,5 Minuten.

Das QMS hat ein Auflösungsvermögen von ca. 100. Ionen, die sich um eine Masseneinheit unterscheiden, können also getrennt werden. Befinden sich Ionen auf der gleichen Massenlinie - wie CO^+ , N_2^+ und C_2H_4^+ auf der Massenlinie 28 -, so ist deren Identifizierung durch Einstellen auf entsprechende Molekülfragmente - C^+ , O^+ aus CO , oder N^+ aus N_2 - durchaus möglich.

4.3.3. Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche

Aus dem Vorratsbehälter (V) strömt das vorgelegte Meßgas über die eine Kapillare (K) in das Adsorptionsgefäß und über die zweite Kapillare (K') in das Vergleichsgefäß (Abb. 4.4.). Da beide Kapillaren identische Dimensionen besitzen (Länge, Innendurchmesser), strömt in beiden Gefäßen die gleiche Gasmenge pro Zeiteinheit ein.

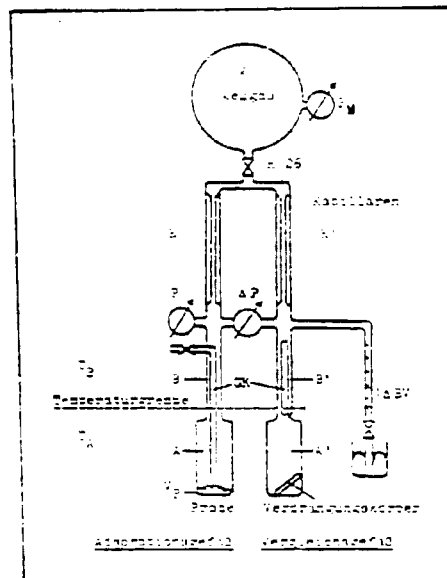


Abb. 4.4. Prinzip der Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche

Während der Messung können die Gefäße gekühlt oder beheizt werden. Dabei kommt es zur Bildung der temperaturbedingten Volumina A, B, A' und B'.

Mit Verdrängungskörpern werden A und A' durch Änderung des Hg-Niveaus in der Hg-Bürette B und B' abgelichtet. Das Eigenvolumen der Probe wird ebenfalls an der Hg-Bürette durch eine entsprechende Änderung (ΔV) vorgenommen.

Nach Öffnen des Hahnes H26 steigt der Druck p in beiden Gefäßen an. Adsorbiert die Probe Gas, kommt es zur Bildung einer der adsorbierten Gasmenge entsprechenden Druckdifferenz, die vom Druckdifferenzmeßgerät p gemessen wird.

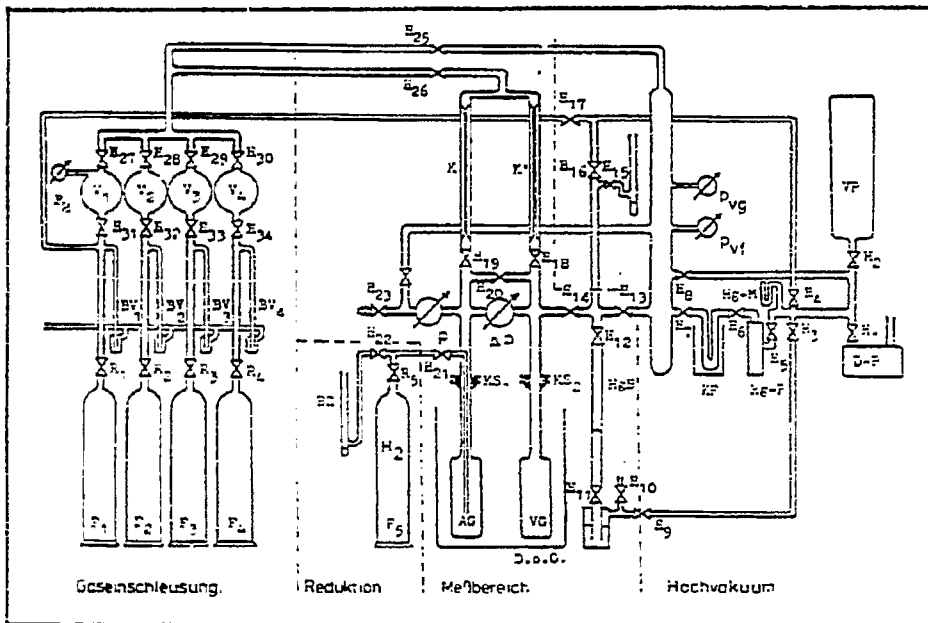


Abb. 4.5. Aufbau der Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche

Einzelteile der Apparatur

- D - P = Drehschieberpumpe
 Hg-P = Quecksilberdiffusionspumpe, automatisch abschaltend bei ungenügender Kühlung und/oder zu hohem Druck
 KF = Kühlfalle mit flüssigem N₂ gefüllt
 HgM = Quecksilbermanometer
 VP = Gefäß als "Vakuumpuffer"
 PVG = Druckanzeige grob: $760 \cdot 10^{-2}$ Torr Thermocouple)
 PVF = Druckanzeige fein: $10^{-2} - 10^{-6}$ Torr (Penning)
 HgS = 50 ml Bürette mit 0,1 ml-Einteilung und Quecksilbervorratsgefäß
 BZ = Blasenähler für Messung von Gasdurchsatzgeschwindigkeiten
 K, X = Kapillaren je 1 m lang, 0,2 mm Innendurchmesser
 AG = Adsorptionsgefäß
 VG = Vergleichsgefäß
 F = Differenzdruckmeßgerät (100 Torr)
 P = Differenzdruckmeßgerät (20 Torr)
 D.O.O. = Dewargefäß oder Ofen (Temperatureinstellung: f. N₂ oder Kältemischung im Dewar, ab 50°C - 450°C mit regelbarem Ofen über Thermoelemente als Meßfühler
 F₁ - F₅ = Gasflaschen (A, CO, H₂, CO-H₂-Mischungen)
 R₁ - R₅ = Reduzierventile
 BV₁ - BV₄ = Blubberventile
 P_M = Druckanzeige für Vorratsgefäß V₁ (0 - 1950 Torr, 2 Torr)
 KS₁ - KS₂ = Kugelschiffe
 V₁ - V₄ = Vorratsgefäße für Meßgase
 E₁ - E₃₄ = 1-Wege-Clashähne

Einen Gesamtüberblick der Adsorptionsapparatur gibt die Darstellung in Abb. 4.5. wieder. Prinzipiell erfolgte der Aufbau der Apparatur nach einer Veröffentlichung von EC. Schlosser aus dem Jahre 1959¹⁵⁾.

Hinsichtlich der funktionellen Aufgaben läßt sich die Apparatur in vier Bereiche einteilen. Da ist zunächst der notwendige Teil zur Hochvakuumherzeugung mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe. Weiter sieht man die Anordnung, mit deren Hilfe Gase oder Gasgemische in verschiedene Vorratsbehälter eingeschleust werden. Von den Vorratsbehältern gelangt schließlich ein gewünschtes Gas über die beiden Kapillaren in den eigentlichen Meßbereich. Da die zur Untersuchung eingesetzten Fischer-Tropsch-Katalysatoren erst in reduzierter Form katalytisch wirksam sind, befindet sich an der Apparatur eine Vorrichtung, die eine Reduktion der Proben erlaubt. Es besteht also die Möglichkeit, synthesebereite Katalysatoren - die äußerst luftempfindlich sind und sogar pyrophor sein können - in der Apparatur herzustellen und zu messen.

4.3.4. Festbett-Laborreaktor

4.3.4.1. Apparativer Aufbau

Der Aufbau des Syntheseapparates wird anhand der Abb. 4.6. beschrieben.

Das hochreine Synthesegas wird aus Stahlflaschen (1) von der Firma Messer-Griesheim entnommen. Oxisorb-Nachreinigungspatronen (3) setzen den O_2 - und H_2O -Gehalt auf unter 0,1 ppm herab. Ein zweistufiges Reduzierventil (6) erlaubt die Einstellung von Synthesedrucken bis 19 bar in weiten Grenzen unabhängig vom Vordruck in der Flasche. Zur Reduktion und zum Spülen der Apparatur wird über das Reduzierventil (4) und das Rückschlagventil (5) Wasserstoff oder Stickstoff zugegeben. Die Messung des Eingangsgasdurchsatzes erfolgt mit dem "Massendurchflußmesser U 70" der Firma Setaram, Lyon (7). Das Meßprinzip beruht auf der Verschiebung eines Temperaturprofils im durchströmten Rohr, die durch die Widerstandsänderung der Heizdrähte gemessen wird. Die Messung ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von Druck und Temperatur des strömenden Gases und für zweiatomige Gase in guter Näherung unabhängig von der Gasart, solange die Arbeitsdaten nicht zu nahe am Kondensationspunkt liegen. Das Gerät wird zum Einstellen des jeweiligen Gasdurchsatzes und zur laufenden Kontrolle eingesetzt. Der für die Auswertung maßgebliche Durchsatz wird mit dem Gasdurchflußzähler am Ausgang der Apparatur (20) gemessen. Ein Stutzen (8) erlaubt die Evakuierung der Apparatur und die Entnahme von Synthesegas zur Analyse über das weiter unten beschriebene System.

Für die Messung des Synthesedrucks wird ein mechanisches Feindruckmanometer (9) verwendet. Der Reaktor (10) besteht aus einem vertikal angeordneten Edelstahlrohr von 17 mm Innendurchmesser und 450 mm Länge. Ein aufgelöteter Messingmantel von 15 mm Wandstärke und ein ortsfester Aluminiummantel von 75 mm

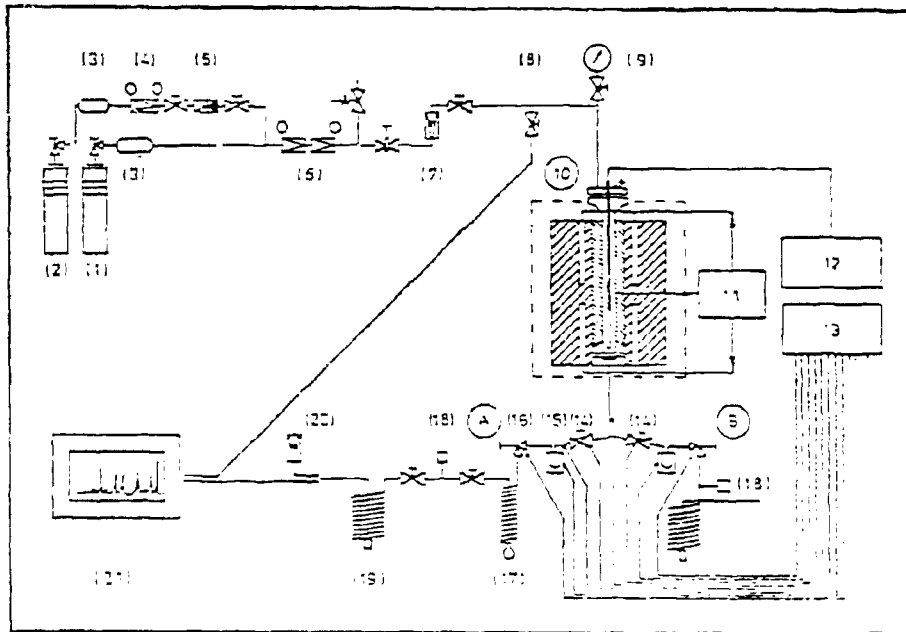


Abb. 4.6. Aufbau des Festbett-Laborreaktors

- (1) Gasflasche für Synthesegas
- (2) Gasflasche für Wasserstoff/Stickstoff
- (3) Oxisorb-Patronen
- (4) einstufiges Reduzierventil
- (5) Rückschlagventil
- (6) zweistufiges Reduzierventil
- (7) Strömungsmesser U 70
- (8) Stutzen
- (9) Feindruckmanometer
- (10) Reaktor mit Ummantelung, Heizung und Temperaturfühlern
- (11) Temperaturregler Contric 96
- (12) digitale Temperaturanzeige
- (13) 12-Punkteschreiber
- (14) Ventile
- (15) HeiBabscheider
- (16) Feinregulierventil als Druckhalter
- (17) Glaskühlfalle
- (18) Gasprobenentnahme
- (19) Metallkühlfalle
- (20) Strömungsmesser
- (21) Gaschromatograph

Wandstärke, in den 6 Heizpatronen in versetzter Anordnung eingelassen sind und der seinerseits durch Glaswolle gegen die Labor­temperatur isoliert ist, erlauben in Verbindung mit dem Temperaturregler Contric 96 von Hartmann und Braun (11) eine isotherme Arbeitsweise mit engen Toleranzgrenzen. Mit dem digitalen Temperaturanzeigergerät (12) wurden zeitliche Temperaturschwankungen nicht über $0,1^{\circ}\text{C}$ festgestellt. Ein in der Mitte des Reaktors angeordnetes Kapillarrohr erlaubt die Kontrolle des axialen Temperaturgradienten mit Hilfe eines Pt 100-Widerstandsmeßgebers. Eine Siebscheibe mit auf­gepunktetem Stahldrähtnetz von $0,1$ mm Maschenweite in Verbindung mit einer 1 cm starken Lage Quarzwolle verhindert das Eindringen von Katalysator­teilen in den nachfolgenden Teil der Apparatur. Dieser besteht aus zwei Zweigen (A,B), die durch die beiden Ventile (14) getrennt gewählt werden können. Zweig B wird benutzt um Zweig A für die nachfolgende Messung vorzubereiten und reinigen zu können, ohne die Synthese zu unterbrechen. Zweig A besteht aus einem Heißabscheider (15) mit einem Volumen von etwa 25 ml, der die bei einer Temperatur von 120°C und dem Synthesedruck flüssigen Produktanteile auffängt und dem Entspannungsfeinregulierventil (16) gefolgt von zwei Kühlfällen (17) und (19). Vom Reaktor­ausgang bis zum Entspannungsventil wird das System beheizt und auf einer Temperatur von 120°C gehalten. Das Entspannungsventil selbst hat eine Temperatur von 150°C . Die folgende Glaskühlfalle (17) hält die bei 0°C , 1 bar flüssigen Produktanteile zurück. Mit der Metallkühlfalle (19) können die bei -78°C (Methanol-Trockeneisgemisch) kondensierten Produkte zurückgehalten werden. Ein Zwölfpunkteschreiber (13) zeichnet die Temperaturen an den markierten Stellen sowie den Meßwert des Durchflußmeßgerätes auf. Der Gasdurchsatz kann am Ende der Apparatur bei Normaldruck mit dem Seifenblasenrohr (20) gemessen werden.

Zur gaschromatographischen Analyse können an den Stellen (18) mit der Spritze Gasproben entnommen werden. Die wesentlich genauere Methode zur Gasentnahme erfolgt durch ein "on-line"

System über ein Kapillarrohr zu dem verwendeten Gaschromatographen 3920 der Firma Perkin Elmer (21). Die Dosierung wird mit einem selbstentwickelten - seit 3 Jahren bewährten - Drehventil vorgenommen. Die Reproduzierbarkeit der Dosierung mit diesem Ventil ist besser als 1 %.

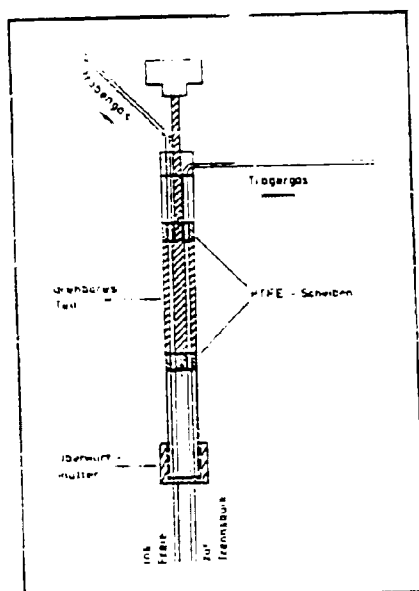


Abb. 4.7. Drehventil zur Dosierung von Gasen im "on-line"-Verfahren

4.3.4.2. Details über Reaktorbetrieb und Analytik

Die verwendete Katalysatorschüttung enthält bis zu 10 ccm des eingesetzten Katalysators in einer Korngröße von 1-2 mm. Diese Menge wird mit Siliziumcarbid der gleichen Körnung auf 50 ccm aufgefüllt und gut gemischt in das Reaktionsrohr eingefüllt. Obenauf folgt eine ca. 5 cm starke Schüttung, die nur SiC enthält.

Durch diese Anordnung wird erreicht:

- 1) Aufheizung des Synthesegases auf die eingestellte Temperatur vor dem ersten Kontakt mit dem Katalysatorkorn.
- 2) Geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten innerhalb der Katalysatorschüttung.
- 3) Erleichterte Reinigung des Reaktorrohres auch nach Kohlenstoffabscheidung bei langem Synthesebetrieb (Zusammenbacken des Katalysators)

Die Reduktion des in der oxidierten Form eingefüllten Katalysators wird innerhalb des Synthesereaktors im Wasserstoffstrom bei Temperaturen bis 350°C vorgenommen. Dadurch wird die Möglichkeit der Anoxidation der reduzierten Katalysatoroberfläche ausgeschlossen.

Die verwendeten Synthesegasarten enthalten Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den Verhältnisse 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2 und 4 : 1. Zur Bestimmung der Volumenänderung ist ein Stickstoffanteil von 5 Vol-% vorhanden.

Analytik

Gaschromatographisch bestimmt werden die Konzentrationen von

CO,

H₂,

N₂,

im Synthese- und Produktgas sowie die Kohlenwasserstoffe

CH₄

C₂H₆, C₂H₄

C₃H₈, C₃H₆

C₄H₁₀ (n + iso), C₄H₈ [(trans. 1,2), cis, iso]

C₅H₁₂, C₅H₁₀

im Produktgas. Dabei findet für die erstgenannte Gruppe von Gasen eine gepackte Molekularsiebsäule mit einem Heizdrahtdetektor Verwendung. Die Kohlenwasserstoffe werden mit einer gepackten Al₂O₃-Säule getrennt und mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) nachgewiesen. Kohlendioxid wird im Produktgas volumetrisch bestimmt. Auf die quantitative Auswertung der flüssigen und festen Produktanteile wird wegen der geringen Ausbeuten verzichtet. Ein Maß für deren Anteil erfolgt über die Kohlenstoffbilanzierung nach E. Weingärtner³⁰⁾.

4.3.5. Flüssigphase-Laborreaktor

Bei der Auslegung des Flüssigphase-Reaktors wurde weitgehend auf die Versuche von H. Kölbel²⁹⁾ zurückgegriffen und dessen Meßergebnisse der optimalen Syntheseparameter dieses speziellen Verfahrens (Blasengröße, - aufstiegs geschwindigkeit, Katalysatorkorngröße, - konzentration u.s.w.) berücksichtigt.

Einen Überblick unserer Gesamtanlage zur Synthese nach dem Flüssigphase-Verfahren vermittelt die Abb.4.8.

Das 55 cm lange Reaktorrohr (1) hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Es ist von einem Messingmantel (2) umgeben und wird über den darüber befindlichen Mantelheizleiter (3) beheizt. Das Synthesegas - CO/H₂-Mischungen mit 5-V % N₂ der Firma Messer-Griesheim - gelangt über ein Reduzierventil (4) mit einem vorgelegten Druck von 10 bar, der mit dem Manometer (2) kontrolliert wird, aus der Druckgasflasche (5). Es wird durch Vorbeileiten an der äußeren Reaktorwand (6) vorgewärmt und gelangt danach über eine Fritte aus Sintermetall (7) blasenförmig in die heiße Katalysator/Paraffingatsch⁺ Suspension. Die Temperatur der Suspension, die bis 360°C betragen kann, wird mit dem Thermoelement (8) gemessen und mit dem Temperaturregler (T.R.) geregelt. Die Sintermetallfritte ist so beschaffen, daß bei Gasdurchsätzen bis 1 l/h nur Gasblasen mit 3-4 mm Durchmesser entstehen. Am Reaktorausgang befindet sich eine weitere Sintermetallfritte (7), darüber eine Erweiterung des Reaktorrohres (9). Diese Anordnung verhindert die Austragung der Suspension aus dem Reaktor.

Das Produktgas wird über eine beheizte Leitung in einen 120°C - Heißabscheider (10) und danach in einen Raumtemperaturabscheider (11) geleitet.

+ Paraffingatsch SH105 der Firma VEEA-AG

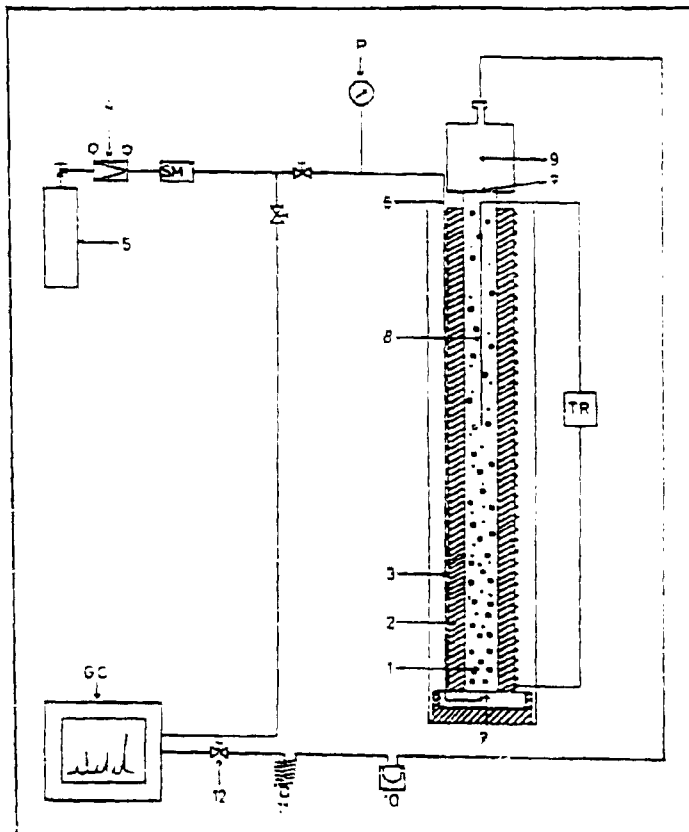


Abb. 4.8. Aufbau des Flüssigphase-Laborreaktors

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| (1.) Reaktorröhr | (P) Manometer |
| (2.) Messingmantel | (GC) Gaschromatograph |
| (3.) Mantelheizleiter | (T R) Temperaturregler |
| (4.) Reduzierventil | (S M) Durchflußmeßgerät |
| (5.) Druckgasflasché | |
| (6.) Vorheizung des Synthesegases | |
| (7.) Sintermetallfritte | |
| (8.) Thermoelement | |
| (9.) Überlaufgefäß | |
| (10.) Heißabscheider | |
| (11.) Raumtemperaturscheider | |
| (12.) Feinregulierventil | |

Die Entnahme der Gasphase geschieht am Feinregulierventil (12), mit dem gleichzeitig die Raugeschwindigkeit des Synthesegases eingestellt wird. Gemessen wird die Raugeschwindigkeit mit dem Durchflußmeßgerät (S.M.) der Firma Setaram.

Die anschließende Analytik der Gasphase erfolgt "on-line" mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) unter den gleichen Verhältnissen, wie sie bereits im vorigen Kapitel (Festbetreaktor) beschrieben sind.

4.4. Katalysatoren

Unsere Untersuchungen wurden an FT-Fällungskatalysatoren und an neuartigen Katalysatoren auf Eisen-Whisker-Basis durchgeführt.

Die Herstellung der Fällungskatalysatoren erfolgte in üblicher Weise aus wässrigen Salzlösungen (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) durch Fällung mit Ammoniaklösung bis pH 6,9. Nach der Dispergierung mit strukturellen Promotoren (z.B. SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$, MgO , Kieselgel) wurde der Hydroxidniederschlag filtriert, mit chemischen Promotoren (z.B. K^+) versetzt und dann getrocknet. Für den Einsatz im Laborreaktor wurde der Katalysator auf die Korngröße 1 - 2 mm verkleinert und mit der 8fachen Menge an Siliziumcarbid (zur Vermeidung vorzeitiger Verstopfung des Reaktors) vermischt.

Zur Herstellung der - für die FT-Synthese völlig neuartigen - Katalysatoren auf der Basis von "polykristallinen Eisen-Whiskern" wurde Carbonyleisen, hergestellt aus Eisenpentacarbonyl im Magnetfeld nach einem Patent von Prof. H.J. Schlaaditz¹⁶⁾, München, eingesetzt. Die historisch entstandene Bezeichnung "polykristalliner Whisker" ist ein Widerspruch in sich, da "echte" Whisker stets Einkristalle sind. Die unterschiedlichen Eigenschaften der polykristallinen Metall-Whisker und der Einkristallmetall-Whisker zeigt die folgende Gegenüberstellung:

Einkristall-Whisker

Wachstumsprozeß langsam,
nicht zu beeinflussen.
Ausbeute gering.

Hohe Festigkeit erst bei
Durchmessern unter $2\mu\text{m}$,
wenn überhaupt.

Polykristalline Whisker

Wachstumsprozeß sehr schnell
und steuerbar. Ausbeute hoch.

Hohe Festigkeit unabhängig
vom Durchmesser

Herstellungsprozeß sehr teuer durch reinste Ausgangsmaterialien.

Herstellungsprozeß billig durch Ausgangsmaterialien technischer Qualität.

Legierungen sind nicht möglich

Legierungen und Zusammensetzungen aus verschiedenen Phasen in weitem Bereich möglich.

Versinterung mit sich selbst oder Einbettung in Metallen nur unter Verlust ihrer hohen Festigkeit

Versinterung zu porigen Skeletten oder zu kompakten Werkstoffen möglich, ebenso Einbettung in Metalle.

Eine Änderung der Whiskereigenschaften ist nachträglich nicht im positiven Sinne möglich.

Die Whisker können durch Wärmebehandlung vom spröden Ausgangszustand bis zu hoher Plastizität verändert werden.

Die Dicke der polykristallinen Fe-Whisker-Fäden (Abb. 4.9.) liegt im μm -Bereich, die Größe eines Einzelkristallits liegt im nm-Bereich (Abb. 4.10.).

Die Versetzungsdichte hat mit $1,5 \times 10^{12}$ pro cm^2 eine Größenordnung, die eine hohe katalytische Aktivität erwarten läßt.

Das Aufbringen der o.a. Promotoren erfolgt durch Imprägnierung mit wässrigen Salzlösungen, vorzugsweise mit Nitraten. Danach wird das Wasser abgedampft und die Nitrate bei ca. 300°C zersetzt, so daß die Oxide auf der polykristallinen Oberfläche verbleiben. Die Katalysatoren werden durch Behandlung mit Wasserstoff bei 350°C und 2 atm Druck bei Raumgeschwindigkeiten von ca. $500 \text{ l H}_2/\text{l Katalysator und Stunde}$ in den syntheseaktiven Zustand übergeführt.

a) Durchmesser $0,3 \mu\text{m}$ b) Durchmesser $6 \mu\text{m}$

Abb. 4.9. Durchlichtphotographien von polykristallinen Eisen-Whiskern



Abb. 4.10. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines polykristallinen Eisen-Whiskers

5. Ergebnisse

5.1. Ergebnisse der Grundlagen-Untersuchungen an realen Katalysatoren

5.1.1. Desorptionsmessungen an der Schubstange

Bei der Coadsorption von $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1) an sorgfältig reduzierten Katalysatoren werden während der Aufheizphase Methan, CO_2 , CO , H_2O , H_2 sowie sauerstoffhaltige Produkte und Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Bildungsrate bzw. die Intensität der auftretenden Peaks ist jedoch stark von der Anzahl der Zyklen abhängig, wenn der Katalysator nicht sorgfältig im H_2 -Strom nachgereinigt wird. So steigt mit zunehmender Zyklenzahl die Methan und CO_2 -Bildung und die damit verbundene Kohlenstoffabscheidung an. Die Aktivität hinsichtlich der Bildung von Fischer-Tropsch-Produkten nimmt dagegen ab. Die im folgenden diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf jeweils sorgfältig reduzierte Katalysatoroberflächen.

Bevor auf die Ergebnisse der Mischadsorption von CO und H_2 eingegangen wird, sollen die Untersuchungen der Einzeladsorptionen von CO und H_2 sowie von Primärprodukten (Formaldehyd, Methanol und Äthanol) wiedergegeben werden.

Belegungsversuche mit Methan sowie mit Pentan und Hexan bei Raumtemperatur zeigten, daß oberhalb 293 K keine Adsorption dieser Kohlenwasserstoffe erfolgt.

5.1.1.1. Adsorption von CO an promotorfreien Eisenfällungskatalysatoren

In einem typischen Desorptionsversuch wurde nach Entfernung des Wasserstoffs die Katalysatorprobe abgekühlt und bei 293 K 60 min. lang mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 760 Torr belegt. Während der Aufheizphase mit $20^\circ/\text{min}$. wurden die Massen 28 (CO) und 44 (CO_2) kontinuierlich registrieren.

Abb. 5.1. zeigt das Desorptionsspektrum an einem promotorfreien Eisenfällungskatalysator (BET-Oberfläche $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Bei 400 K tritt das Maximum der CO-Desorption auf. Unter der vereinfachten Annahme der Desorption nach 1. Ordnung und einem Frequenzfaktor von 10^{13} berechnet sich nach¹⁷⁾

$$\text{Gl. 5.1. } \frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{V}{B} \exp(-E_d/RT_m) \quad \text{für } x = 1$$

eine Desorptionsenergie von 23,7 kcal/mol. Um ca. 90 K zu höheren Temperaturen verschoben liegt das Maximum der CO_2 -Bildung. Vergleicht man dieses Desorptionsspektrum mit den Ergebnissen an polykristallinen Eisen-Whiskern, so ist zunächst eine geringere Neigung zur CO_2 -Bildung festzustellen.

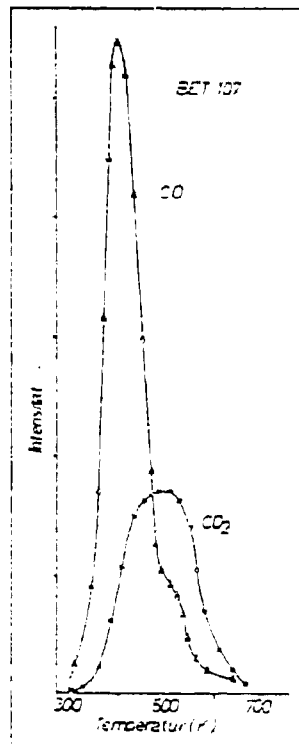


Abb. 5.1. Desorptionsspektrum von CO und CO_2 nach 60 min. Beladung mit CO bei 760 Torr und 300 K. Aufheizrate: $20^\circ/\text{min}$, promotorfreier Eisenfällungskatalysator

Das Syntheseverhalten im Laborreaktor ⁵¹ unterstützt diese Schlußfolgerung. Desorptionmessungen an promotorfreien Eisenfällungskontakten nach vorheriger Belegung mit CO_2 zeigen, daß hierbei CO_2 bereits bei 420 K desorbiert. Somit kann eine der Desorption vorgelagerte Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden.

5.1.1.2. Adsorption von CO an polykristallinen Eisen-Whiskern

In Abb. 5.2 sind die Desorptionsspektren von CO und CO_2 von einem undotierten polykristallinen Eisen-Whisker wiedergegeben. Bei 400 K tritt das Maximum der CO-Desorption auf.

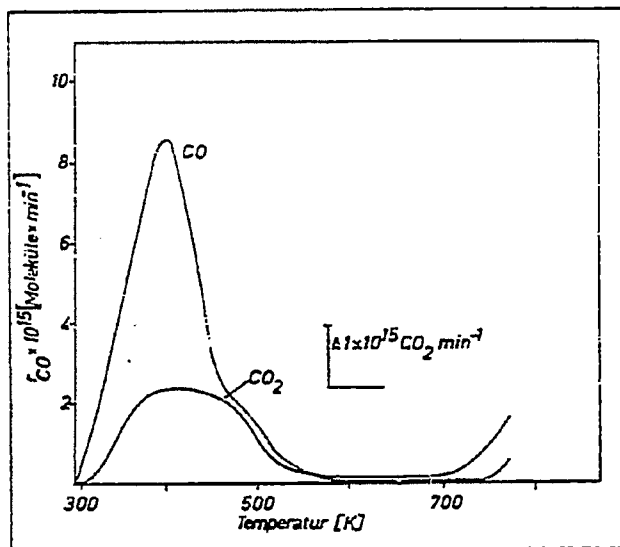


Abb. 5.2 Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO_2
 Katalysator: Polykristalliner Eisen-Whisker, Auf-
 heizrate: 40^o/min, Belegung: 30 min. mit CO bei
 760 Torr und 293 K, BET-Fläche: 35 cm²

Die berechnete Desorptionsenergie von 23,7 kcal/mol ist die gleiche wie am promotorfreien Fällungskontakt.

$0,9 \times 10^{15}$ Moleküle/cm² (BET-Oberfläche) desorbieren als CO von der Katalysatoroberfläche. Gleichzeitig findet eine Desorption von CO₂ statt.

Bei ca. 510 K tritt im CO-Desorptionsspektrum eine Schulter auf, die dem Anteil des CO₂ am CO-Spektrum zugeschrieben werden muß. Oberhalb 700 K ist ein Anstieg der CO₂- und CO-Bildungsrate zu beobachten. Der Temperaturanstieg mußte jedoch aus experimentellen Gründen bei ca. 750 K gestoppt werden. Im Vergleich zum Kohlenmonoxid um ca. 20° zu höheren Temperaturen verschoben liegt das 1. Maximum der CO₂-Bildung. Ca. $0,2 \times 10^{15}$ Moleküle /cm² desorbieren als CO₂. Da ein Molekül CO₂ aus zwei Molekülen CO gebildet wird, waren mindestens $(0,4 + 0,9 \times 10^{15})$ Moleküle CO/cm² auf der Oberfläche, die unterhalb von 700 K als CO oder CO₂ desorbierten. Das entspricht einem Bedeckungsgrad im Rahmen der Meßgenauigkeit von eins, da die Annahme, daß $1,2 \times 10^{15}$ Moleküle CO/cm² eine Atomlage bilden ^{*)}, sicher zu 10 % falsch sein kann. Hinzu kommt der Anteil, der oberhalb 700 K desorbiert, quantitativ jedoch nicht erfaßt wurde. Das im Bereich des 1. Maximums desorbierende CO₂ muß jedoch bereits während der Belegung gebildet worden sein, da das Desorptionsspektrum die gleiche Form hat wie bei der Desorption von reinem CO₂. Im Gegensatz zum Fällungskatalysator scheint also hier die Desorption des CO₂ und nicht seine Bildung geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

*) Der Wert wird erhalten, indem zu je 1/3 eine 110,100, und 111 Fläche angenommen wird.

5.1.1.3. Adsorption von CO an mit Gold und Kalium dotierten Eisen-Whiskern

Dotiert man den Eisen-Whisker mit Kalium (1 % bezogen auf Fe) und Gold (5 % bezogen auf Fe), so wird durch den Einfluss des Kaliums die CO-Aufnahme erhöht. Trotz der damit verbundenen größeren CO-Konzentration an der Katalysatoroberfläche nimmt die Bildungsrate für CO_2 nicht zu, wenn zusätzlich Gold zugesetzt wird. Bezeichnend ist das unterschiedliche Verhalten nach erfolgter 1. und 2. Belegung (s. Abb. 5.3).

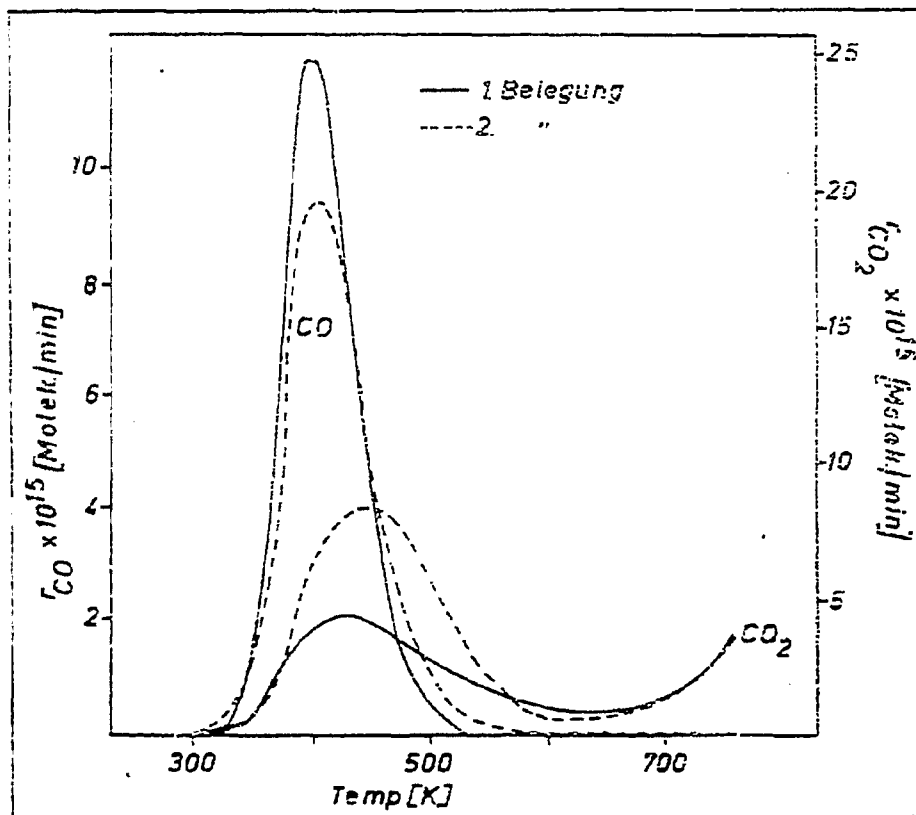


Abb. 5.3 Desorptionsspektren nach Belegung mit CO
 Katalysator: Polykristalliner Fe-Whisker mit
 Au (5 %) und K (1 %) dotiert
 Belegung: 60 min. bei 293 K und 760 Torr, Aufheiz-
 rate: $40^\circ/\text{min}$.

Von der sauberen Oberfläche desorbieren $1,2 \times 10^{15}$ Moleküle CO/cm^2 (BET-Oberfläche) im Bereich 400 K. Da ein Teil des insgesamt adsorbierten Kohlenmonoxids wiederum für die Produktion von CO_2 verbraucht wird, liegt also ein Bedeckungsgrad > 1 vor. Oberhalb 700 K ist ein erneuter Anstieg für die CO-Desorption und die CO_2 -Bildungsrate zu beobachten.

Bei erneuter Belegung mit CO auf der nun mit Oberflächenkohlenstoff teilweise besetzten Oberfläche wird in bezug auf die Anfangsbelegung ungefähr die gleiche CO-Menge adsorbiert. Jedoch desorbiert anschließend ein im Vergleich zur sauberen Oberfläche geringerer Teil als CO im Bereich 400 K ($0,9 \times 10^{15}$ Moleküle CO/cm^2). Das restliche CO wird zur verstärkten CO_2 -Bildung verwendet. Die Anwesenheit von Oberflächenkohlenstoff erhöht somit die Neigung zur CO_2 -Bildung. Versuche an reinen Goldnetzen hatten gezeigt, daß hierbei keine CO_2 - und Methanbildung erfolgt. Die alleinige Zugabe von Gold zum polykristallinen Eisen-Whisker verringert die Methan- und CO_2 -Produktion, jedoch auch die CO-Aufnahme. Bei der kombinierten Dotierung mit 1 % K und 5 % Au wird jedoch durch den Einfluß des Kaliums eine verstärkte CO-Aufnahme trotz der Anwesenheit des Goldes festgestellt.

5.1.1.4. Adsorption von Formaldehyd

Um Aussagen über die möglichen Primärprodukte zu erhalten, haben wir auch Formaldehyd direkt dem FT-Katalysator als Adsorbat angeboten. Formaldehyd konnte wegen der geringen Zahl von Produkten noch mit der instationären Desorptionmethode verfolgt werden.

Die kontinuierliche Registrierung der Fragmente CO^+ , COH^+ , CH_2O^+ , CH_3O^+ und CO_2 bei der temperaturlinearen Desorption nach Belegung mit 0,1 Torr x 45 min. bei 293 K ist in Abb. 5.4 wiedergegeben. Man erkennt, daß unterhalb 600 K zunächst nur Formaldehyd (CH_2O^+ , COH^+) und bereits bei der Belegung gebildetes Methanol (CH_3O^+) desorbieren. Das CO^+ -Fragment ist hauptsächlich dem Formaldehyd zuzuordnen. Geringfügig trägt Methanol zum CO^+ -Peak bei. Die Spaltung des Formaldehyds zu

CO + H₂ findet offensichtlich unterhalb 600 K nicht statt. Das Desorptionsmaximum liegt für Formaldehyd bei 550 K, für Methanol bei 630 K. Oberhalb von 600 K mit stark abnehmender CH₂O-Belegung beginnt der steile Anstieg der CO₂-Desorption. Da chemisorbiertes CO₂ nach Belegung mit CO₂ bereits bei 420 K desorbiert, muß hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die CO₂-Bildung angenommen werden. Parallel zum CO₂ desorbiert CO oberhalb 700 K.

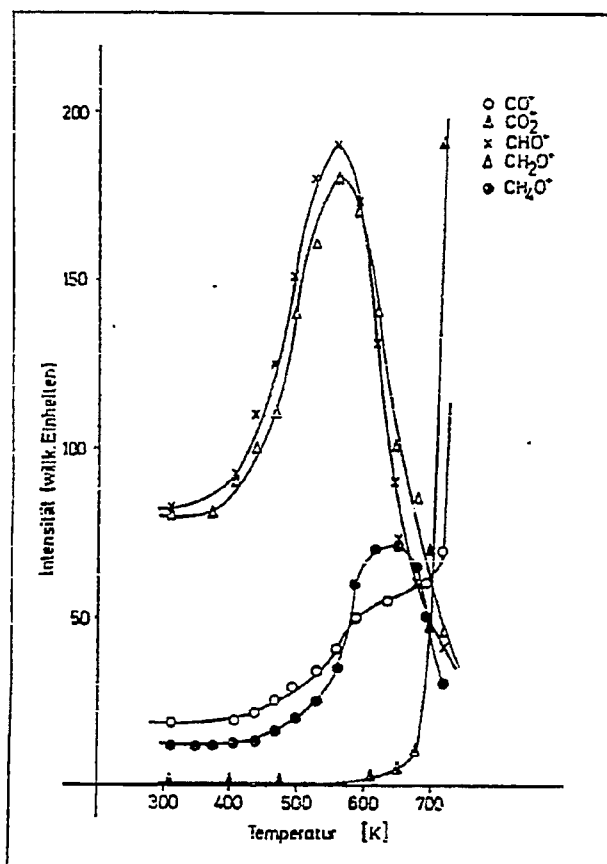


Abb.5.4. Desorptionsspektren nach Belegung eines Eisen-Kobalt-Fällungskatalysators mit Formaldehyd (45 min. bei 10⁻¹ Torr).

Der Anteil des CO_2 am CO^+ -Peak beträgt nur 10 %, so daß die hohe CO^+ -Intensität der Desorption von CO zugeordnet werden muß. Die Bildung von Methanol und der Zersetzungsprodukte H_2 , CO, H_2O und CO_2 soll hier nicht näher diskutiert werden. Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Mechanismus der FT-Synthese ist allein wichtig, daß bei Belegung mit CH_2O keine höheren Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die von uns beobachtete Methanbildung (ca. 0,1 % des adsorbierten Formaldehyds bilden CH_4) ist sehr gering⁺⁾ , zumal bei Belegung des gleichen Katalysators mit $\text{CO} + \text{H}_2$ und unter gleichen Bedingungen in großem Umfang Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte gebildet werden.

5.1.1.5. Katalytische Zersetzung von Äthanol

Bei der Zersetzung von Äthanol entsteht eine Vielzahl von Produkten. Wir haben daher den zeitlichen Verlauf im Flanschreaktor unter 'steady-state'-Bedingungen bei 10.1 Torr untersucht. Dabei wurde der Katalysator langsam mit 6,6 K/min aufgeheizt. Die zugehörigen, hochaufgelösten Massenspektren wurden in Abständen von 30 s registriert. In Abb. 5.5 ist der Verlauf der wichtigsten Desorptionsprodukte dargestellt, wie sie nach Entfaltung der Fragmentspektren erhalten werden.

Die Ergebnisse können wir wie folgt zusammenfassen:

- Als erstes Reaktionsprodukt wird Acetaldehyd gebildet. Zunächst steigt die Bildungsrate ab 240 K mit zunehmender Temperatur an. Das Maximum der Aldehyd-Desorption bei 630 K liegt im Bereich der raschen Zunahme an Äthylen, Äthan sowie CO und CO_2 .
- Bei 520 K setzt die Desorption von Äthylen ein. Sie erreicht bei ca. 650 K ihr Maximum.

+) An Wolfram und Ruthenium-Einkristallflächen wird ebenfalls nur eine geringe Methanbildung festgestellt¹²⁾

- Die CO-Desorption beginnt zögernd oberhalb von ca. 480 K und steigt ab ca. 600 K steil an. Gleichzeitig ist die Desorption von Wasser und CO₂ zu beobachten.
- Parallel zur CO-Desorption wird die Bildung von Methan und später die Bildung von Äthan beobachtet. Gleichzeitig werden höhere KW - Fragmente (C₃H₆⁺, C₃H₇⁺) registriert. Dies zeigt, daß Äthanol bzw. seine Zersetzungsprodukte zum Kettenaufbau beitragen können.
- Die Desorption sämtlicher Zersetzungsprodukte erfolgt bei weitaus höheren Temperaturen als nach Belegung der reinen Gase. Das bedeutet, daß die Bildung der Produkte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen ist.

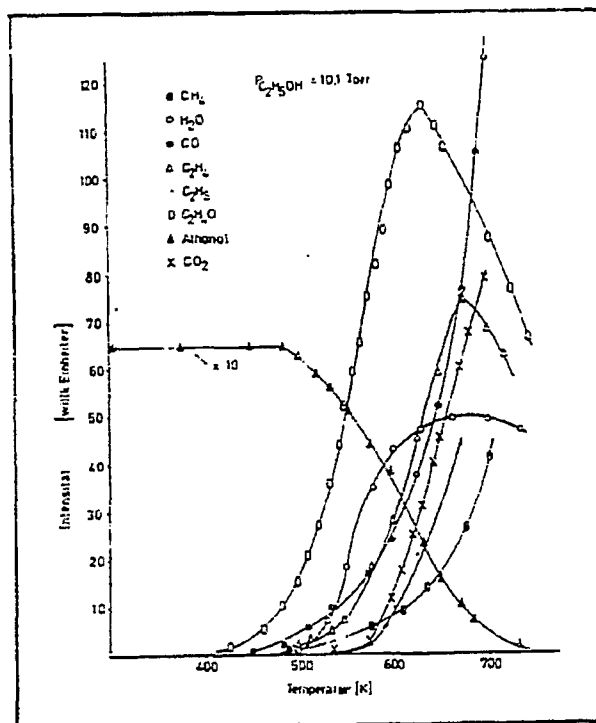
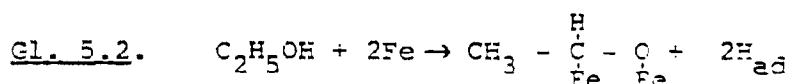


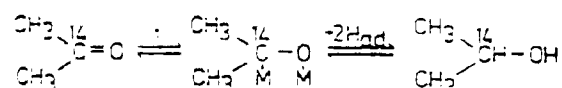
Abb. 5.5. Bildungsraten bei der Zersetzung von Äthanol an einem Eisen-Kobalt-Fällungskatalysator

Als erster Reaktionsschritt findet offenbar die Dehydrierung zu Acetaldehyd statt



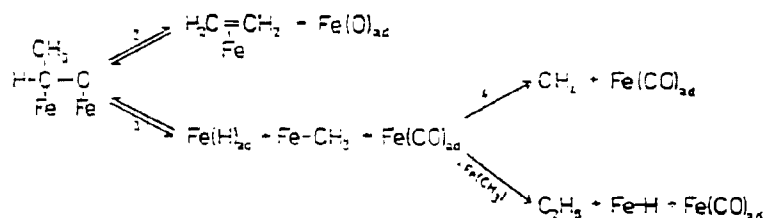
Die Formulierung einer Metall/Sauerstoffbindung ist recht plausibel. IR-spektroskopische Messungen haben gezeigt, daß der Hydroxidwasserstoff sehr schnell mit Deuterium austauscht, was auf eine Dissoziation der O-H-Bindung schließen läßt¹⁹⁾. Weiterhin zeigten Schulz et al.²⁰⁾ durch Versuche mit i-Propanol-¹⁴C und Aceton-¹⁴C für den Fall der Kobalt-Normaldruck-synthese, daß aus i-Propanol Aceton entsteht und aus Aceton wiederum i-Propanol. Demnach werden sowohl Metall/Kohlenstoff wie Metall/Sauerstoff-Bindungen hydrierend gelöst.

Gl. 5.3



Erst wenn aus Äthanol Acetaldehyd gebildet ist, kann offenbar eine Weiterreaktion unter Öffnung von Kohlenstoff- oder Kohlenstoff/Sauerstoffbindungen einsetzen. Die Bildung von Äthylen, Methan und CO könnte wie folgt ablaufen:

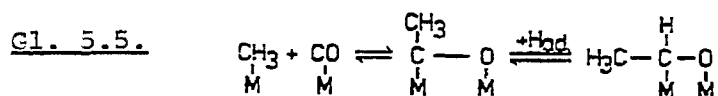
Gl. 5.4.



Für den chemisorbierten Acetaldehyd gibt es zwei Reaktionsmöglichkeiten: Aufspaltung der Kohlenstoff/Sauerstoffbindung (Schritt 2) unter Bildung von Äthylen und Oberflächen-sauerstoff, oder Öffnung der Kohlenstoff/Kohlenstoffbindung (Schritt 3), wobei neben koordinativ gebundenem CO zeitweilig ein Metallhydrid und ein σ -gebundener Methyligand auftritt. Die Addition des Metallhydrids an den Methyl-Liganden unter Bildung von Methan (Schritt 4) steht in Konkurrenz zur Dimerisierung zweier Methyl-Gruppen zu Äthan (Schritt 5).

Der experimentelle Befund, daß die Bildung von Methan und Äthan parallel zur CO-Desorption verläuft, unterstützt die Annahme eines gleichzeitigen Reaktionsablaufes nach Gl. 5.3a. und 5.3b. Eine Hydrierung bzw. ein hydrierendes Cracken von Äthylen zu Äthan und Methan würde nicht die CO-Bildung erklären.

Für eine mögliche Analogie von Äthanolzersetzung und FT-Synthese ist die Annahme der gleichzeitigen Bildung eines Methyl-liganden und von CO_{ad} (Reaktionsweg 3). Hiermit kann die parallele Bildung von Methan, Äthan und Kohlenmonoxid verstanden werden.



Die Umkehrung von Schritt 3 (Gl. 5.5.) entspricht in etwa den Vorstellungen von Pichler und Schulz über eine Kettenverlängerung durch CO-Insertion²⁾.

5.1.1.6. Mischgasadsorption von CO + H₂

Die Massenspektren bei der temperaturlinearen Desorption nach Belegung mit CO + H₂ sind außerordentlich komplex und können nicht mehr als qualitative Aussagen über mögliche Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese liefern. Eine Verfolgung des Verlaufs der Produktionskonzentration im Hinblick auf die primär entstehenden Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen ist häufig nicht möglich, da neben der hochauflösenden Registrierung bestimmte Massenbereiche als zusätzliche Information die Gesamtspektren (wiederum hochaufgelöst) benötigt werden. Dies war jedoch experimentell nicht möglich. So kann in den folgenden Experimenten nur der Intensitätsverlauf einiger, besonders interessierender Fragmente verfolgt werden und daraus der Konzentrationsverlauf möglicher Fischer-Tropsch-Produkte angenommen werden.

5.1.1.6.1. Mischgasadsorption an einem Eisen-Fällungskatalysator dotiert mit Kobalt und Kalium

Abb. 5.6. zeigt die Desorptionsspektren während verschiedener Aufheizphasen nach 1stündiger Belegung des reduzierten Katalysators mit CO + H₂ (1 : 1) bei 760 Torr. Man erkennt, daß bereits bei 363 K physisorbiertes CO ständig desorbiert. Arbeiten von Kölbel et al.¹⁰⁾ haben jedoch gezeigt, daß bei Drucken von 10⁻¹ - 10⁻⁶ Torr und einer Temperatur von 50° C bis zu 38 h CO + H₂ desorbieren, so daß eine genügende Adsorbatkonzentration gewährleistet ist. Anhand der Anwesenheit sauerstoffhaltiger- und Kohlenwasserstoff-Fragmente ist der Beginn der Fischer-Tropsch-Synthese bereits bei 363 K festzustellen. Beim Aufheizen mit 40°/min. vergrößern sich neben dem CO⁺-Peak und den KW - Peaks vor allen Dingen die Intensitäten von H₃CO⁺, H₄CO⁺, C₂H₂O⁺, C₂H₃O⁺, C₂H₄O⁺, sowie von HCO₂⁺ und H₂CO₂⁺. Eindeutig werden an diesem Katalysator Alkohole gebildet, wobei die relativ hohe Intensität auf die Anwesenheit sowohl von Methanol (→ H₄CO⁺), Athanol (→ C₂H₅O⁺, C₂H₆O⁺)

als auch von höheren Alkoholen zurückzuführen ist[†]). Äthanol wird durch seinen Molekülpeak $C_2H_6O^+$ nachgewiesen. Ebenfalls eindeutig ist der Nachweis von Acetaldehyd durch das Auftreten des $CH_3 - CHO^+$ -Molekülpeaks. Die Anwesenheit der $C_2H_3O^+$ (Masse 43), HCO_2^+ (Masse 45) und $H_2CO_2^+$ -Peaks deutet auf die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, sowie höheren Fettsäuren hin, wobei die ausgeprägte Intensität des $H_2CO_2^+$ -Peaks auf die Desorption von Ameisensäure hindeutet^{†)}. Mit steigender Temperatur ist neben einer Verschiebung der KW-Peaks zu ungesättigten Fragmenten (z.B. $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$) die Abnahme der Alkoholpeaks (H_3CO^+ , H_4CO^+ , $C_2H_5O^+$, $C_2H_6O^+$) zu beobachten. Ausnahmen bilden die Fragmente $C_2H_2O^+$ und $C_2H_3O^+$ bei 463 K und $C_2H_3O^+$ bei 608 K. Die Herkunft dieser intensiven Peaks konnte nicht ermittelt werden. Weiterhin desorbieren Methan, Wasserstoff sowie CO und CO_2 von der Oberfläche, auf deren Konzentrationsverlauf später eingegangen wird.

[†]Verbindungen mit aromatisch gebundenem O, zyklischer Äther, arom. Methyläther sowie Methyl- und Äthyläther können ausgeschlossen werden.

[†]Ionenmolekülreaktionen (z.B. $CO_2^+ + H \rightarrow HCO_2^+$) können nach Überprüfung im Druckbereich 10^{-5} Torr ausgeschlossen werden.

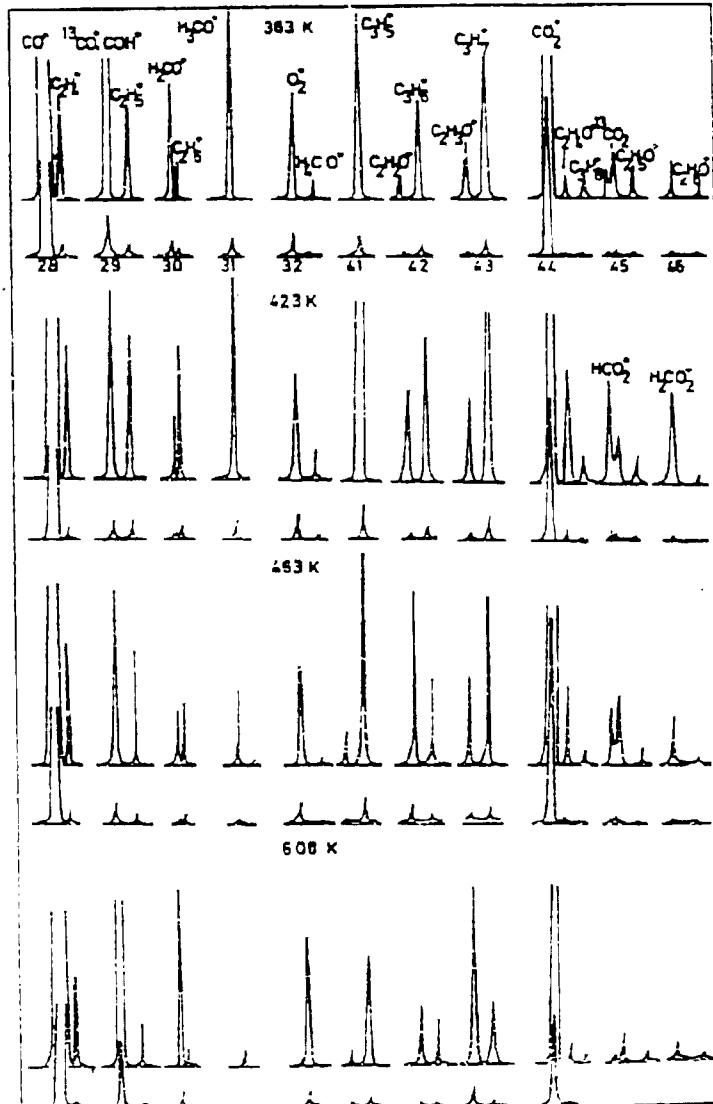


Abb. 5.6. Desorptionsspektren nach Belegung mit $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1);
60 min mit 760 Torr bei 293 K
Katalysator: Fe/Co-Fällungskatalysator, Aufheiz-
rate: $40^\circ/\text{min}$.

5.1.1.6.2. Mischgas-Adsorption an einem promotorfreien
Eisen-Fällungskatalysator

Der trägerfreie Eisen-Fällungskatalysator wurde durch Fällung aus wässriger Nitratlösung bei 80°C mit Ammoniumhydroxid bis pH 6,9 hergestellt. Die BET-Oberfläche betrug 6.1 m²/g. Der Kontakt erwies sich bei Syntheseversuchen im Laborreaktor als besonders hydrieraktiv.

Die Ergebnisse des Intensitätsverlaufs verschiedener Fragmente nach Belegung mit 760 Torr x 60 min. CO + H₂ (1 : 1) bei 293 K sind in Abb. 5.7 wiedergegeben.

- (1) Vom Katalysator desorbieren bereits unterhalb 200°C erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe. Ein Vergleich der Intensitäten von gesättigten (C₂H₅⁺, C₃H₇⁺) und ungesättigten (C₂H₄⁺, C₃H₆⁺) Peaks zeigt den höheren Anteil gesättigter Fragmente.
- (2) Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, wird das C₂H₃O⁺-Fragment im Vergleich zu den übrigen sauerstoffhaltigen Verbindungen unterhalb 200°C besonders intensiv registriert.
- (3) Oberhalb von 200°C ist eine Zunahme der Kohlenwasserstofffragmente festzustellen. Dabei deutet die Verschiebung der Intensitäten zu ungesättigten Peaks, wie auch im vorherigen Abschnitt beschrieben, auf die verstärkte Desorption von Olefinen hin.
- (4) Auffallend ist die Tatsache, daß an diesem Katalysator mit Ausnahme von C₂H₃O⁺, sauerstoffhaltige Fragmente erst oberhalb von 200°C auftreten.

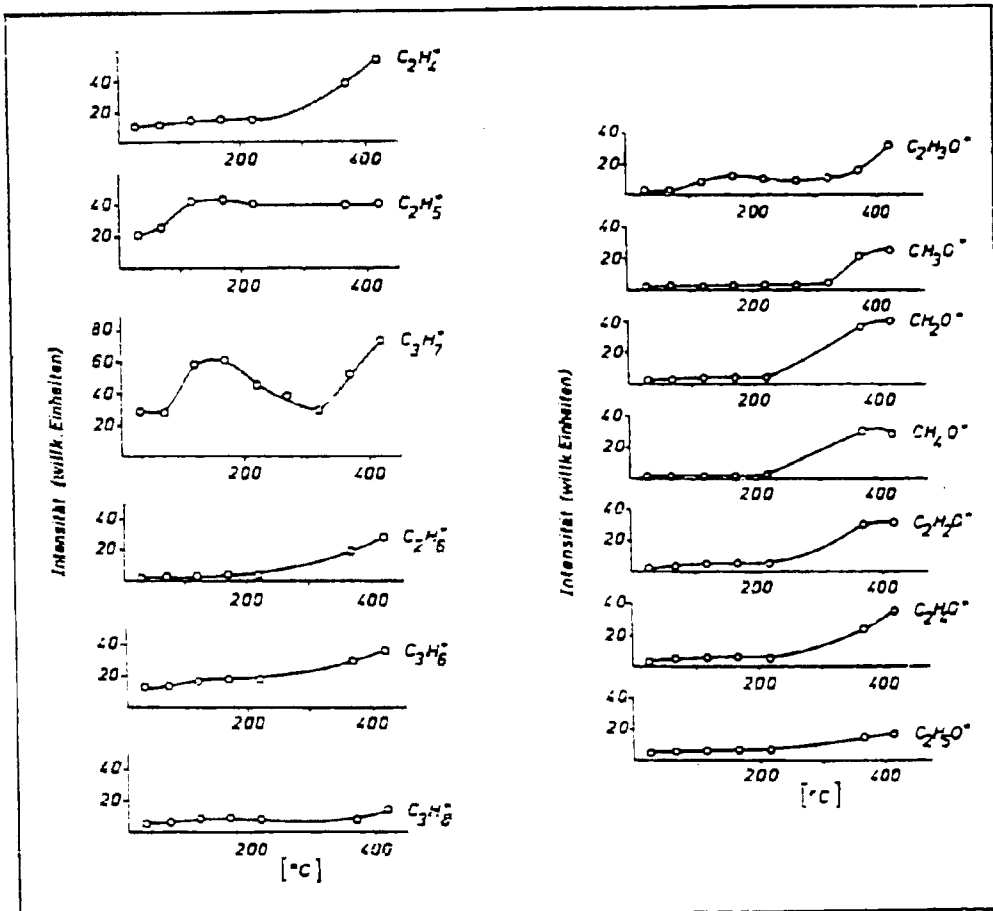


Abb. 5.7. Intensitätsverlauf verschiedener Fragmente nach Belegung eines promotorfreien Eisen-Fällungskatalysators mit 760 Torr x 60 min. CO + H₂ (1 : 1); Aufheizrate: 40°/min.

5.1.1.6.3. Mischgasadsorption an polykristallinen Eisen-Whiskern

In den vorangegangenen Abschnitten der Mischadsorption von $\text{CO} + \text{H}_2$ wurde der Intensitätsverlauf von CO , CO_2 und Methan bei den thermischen Desorptionsmessungen nicht beschrieben. Gerade die Bildung von Methan und CO_2 ist bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen bemerkenswert hoch und störend. Wie in Punkt 5.1.1.2. gezeigt, findet bereits bei der alleinigen Belegung des Katalysators mit CO eine dissoziative Chemisorption des Kohlenmonoxids unter Bildung von CO_2 und C_{ad} statt. Wie das Verhalten bei der Adsorption von $\text{CO} + \text{H}_2$ ist, sollte mit den folgenden Experimenten untersucht werden. Dazu wurde zunächst ein undotierter polykristalliner Eisen-Whisker bei 760 Torr und 293 K 30 min. mit $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1) belegt.

Abb. 5.8. zeigt die Desorptionsraten für CO , CO_2 , CH_4 und repräsentativ für die Alkoholbildung, den Verlauf der CH_3C^+ -Intensität. Im Bereich des ersten Maximums der CO -Desorption bei ca. 380 K liegt ebenfalls das erste Maximum der CO_2 -Desorption. Die Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Temperaturen ist auf die geringere Aufheizrate ($24^\circ/\text{min.}$) im Vergleich zu den Messungen bei ausschließlicher CO -Belegung (Abb. 5.2.) zurückzuführen. Man erhält jedoch aus Gl. 5.1. die gleiche Desorptionsenergie für CO und CO_2 . Oberhalb 550 K steigt die CO_2 -Bildungsrate und oberhalb 600 K die CO -Desorption steil an. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei reiner CO -Belegung (s. Abb. 5.2.). Die extreme Zunahme der CO_2 -Bildung und der Anstieg der CO -Desorption in Gegenwart von Wasserstoff im Vergleich zu den CO -Desorptionsmessungen ist mit einer viel höheren CO -Adsorption zu erklären.

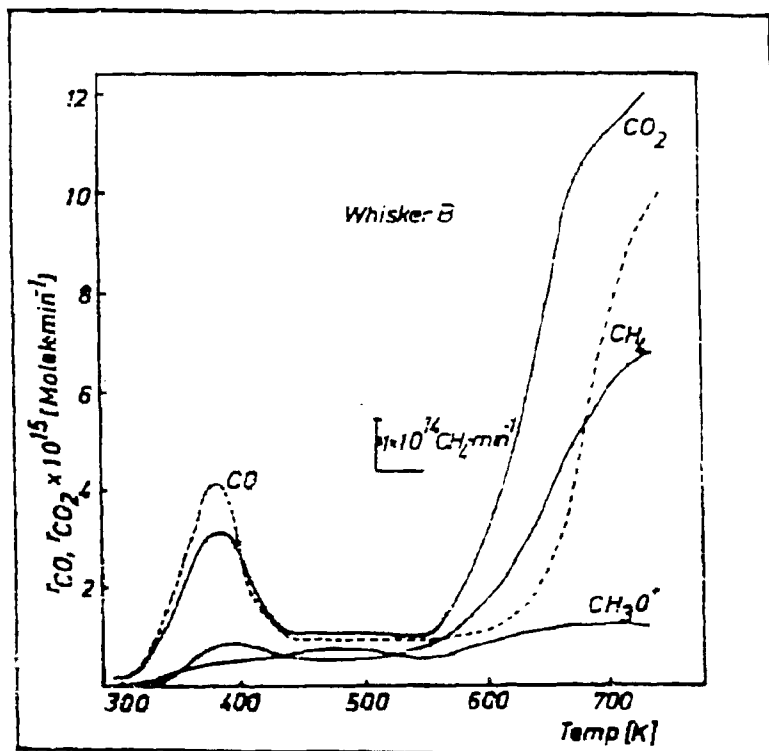


Abb. 5.8. Thermische Desorptionsspektren von CO, CO₂, CH₄ und CH₃O⁺ nach Pelegung mit CO + H₂ (1 : 1). Aufheizrate: 24°/min., polykristalliner Eisen-Whisker (undotiert), BET-Fläche: 35 cm²

Dadurch ist eine gegenseitige Wechselwirkung der adsorbierten CO-Moleküle unter CO₂ und Kohlenstoffbildung möglich. Abb. 5.9. zeigt den zeitlichen Verlauf der Desorptionsspektren aus Abb. 5.8. Bei 720 K konnte noch nach 30 min. die Desorption sowohl von CO als auch von Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid und von geringen Mengen an FT-Produkten nachgewiesen werden. Über den absoluten Betrag der CO-Aufnahme kann keine Aussage gemacht werden.

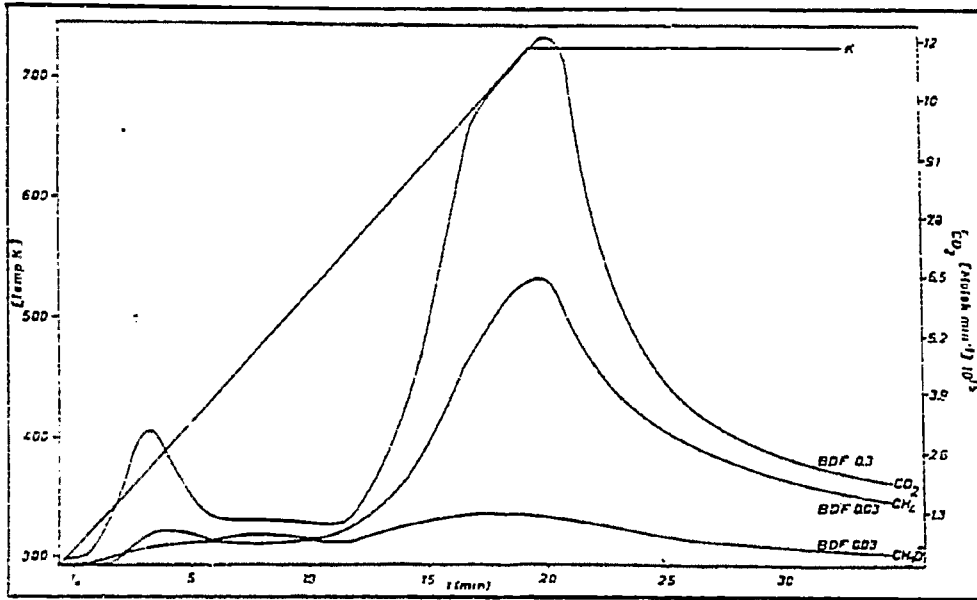
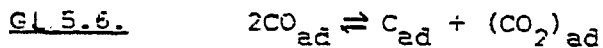


Abb. 5.9. Zeitlicher Verlauf der Bildungsraten aus Abb. 5.8.

Bemerkenswert ist das Nebeneinanderhergehen der CO_2 - und Methanbildung. Bereits beim ersten Maximum der CO_2 -Desorption bei ca. 380 K tritt, etwas verschoben, das erste Maximum der Methanbildung auf. Nach dem Anstieg der CO_2 -Bildung ab ca. 550 K steigt ebenfalls die Methanbildungsrate.

Offensichtlich wird das bei 380 K desorbierende CO_2 bereits bei der Belegungstemperatur durch Disproportionierung gemäß

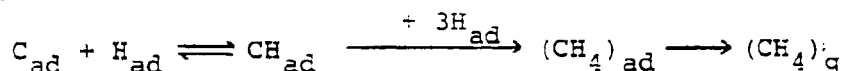


gebildet, da die Desorptionsenergie den gleichen Betrag hat wie bei der Desorption von reinem CO_2 .

Die Bildung von Methan durch Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs kann jedoch noch nicht erfolgen, da hierzu dissoziativ

adsorbierter Wasserstoff gemäß

Gl. 5.7.

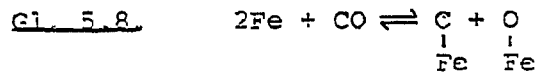


vorhanden sein muß. Dieser befindet sich jedoch zunächst in höheren Adsorptionsschichten. Die Abschätzung des Bedeckungsgrades ($\theta > 4$) durch Integration der Gesamtmenge an CO + CO₂ zeigt, daß sich weitere Adsorptionsschichten auf der ersten, fest gebundenen Monoschicht befinden. Die negative CO-Partialdruckabhängigkeit, die bei aktiven Fischer-Tropsch-Katalysatoren beobachtet wird, legt eine Inhibierung der Hydrierungsreaktion durch die Gegenwart von CO nahe. Es muß wohl zunächst die teilweise Desorption von CO bzw. CO₂ erfolgen, bevor eine dissoziative Adsorption von Wasserstoff stattfinden kann. Danach ist eine Wechselwirkung gemäß Gl. 5.7. möglich. Durch die weitere Bildung von C_{ad} und CO₂ oberhalb von 550 K erhöht sich die Oberflächenkonzentration an C_{ad}. Die Desorption des Disproportionierungsproduktes CO₂ sowie von CO schafft freie Oberflächenplätze und ermöglicht somit die weitere dissoziative Adsorption von Wasserstoff und die Hydrierung von Methan sowie die zunehmende Bildung von Fischer-Tropsch-Produkten (s. Abb. 5.8.). Die Bildungsraten der F.T.-Produkte sind jedoch so gering, daß deren Anteil an der CO₂-Bildung unter den gegebenen Bedingungen nur eine geringe Rolle spielt.

5.1.1.6.4. Mischadsorption an mit Kalium und Gold dotierten Eisen-Whiskern

Nach Adsorption von CO bzw. CO + H₂ an reinem Goldnetz wurde beim anschließenden Desorptionsversuch nur eine geringe Desorption von CO festgestellt. CO₂ und Methan konnten nicht nachgewiesen werden, so daß eine Disproportionierung des Kohlenmonoxids ausgeschlossen werden kann. Die alleinige Zugabe von Gold zum polykristallinen Eisen-Whisker bewirkt eine Verringerung sowohl der CO-Aufnahme als auch der CO₂-Bildungsrate (s. Abb. 5.10 im Vergleich zu Abb. 5.8.). Gleichzeitig wird eine Verschiebung des zweiten Anstiegs der CO₂-Bildung

erreicht. Durch die "Verdünnung" der Eisenoberfläche wird anscheinend die Anzahl der Oberflächenplätze, auf denen Kohlenmonoxid dissoziativ gemäß Gl. 5.8.



adsorbieren kann, drastisch verringert. Es ist bekannt, daß für Ni/Cu-Legierungen die elektronische Struktur des Ni-Atoms nur geringfügig durch die Legierungskomponente beeinflusst wird²⁰. Ponec erklärte den drastischen Rückgang der Methanisierungsreaktion und CO₂-Bildung bei der Zulegierung von Cu mit einer Verminderung der Anzahl und Größe von Nickel-Clustern.

Diese Cluster sind jedoch nach Ponec und Sachtler²²) für die Dissoziation von CO notwendig. Für den Fall der Dotierung eines Eisen-Whiskers mit Gold dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, so daß die Erklärung von Ponec et al. sicherlich übernommen werden kann. Bei der kombinierten Dotierung mit Kalium (1 %) und Gold (5 %) wird jedoch durch den Einfluß des Kaliums eine verstärkte CO-Aufnahme trotz des Verdünnungseffektes des Goldes beobachtet (s. Abb. 5.3.). Bei der Mischadsorption von CO + H₂ (1 : 1) an diesem Katalysator (s. Abb. 5.11.) ist im Vergleich zu den Ergebnissen der reinen CO-Adsorption (Abb. 5.3.) eine weitere Erhöhung der CO-Aufnahme festzustellen.

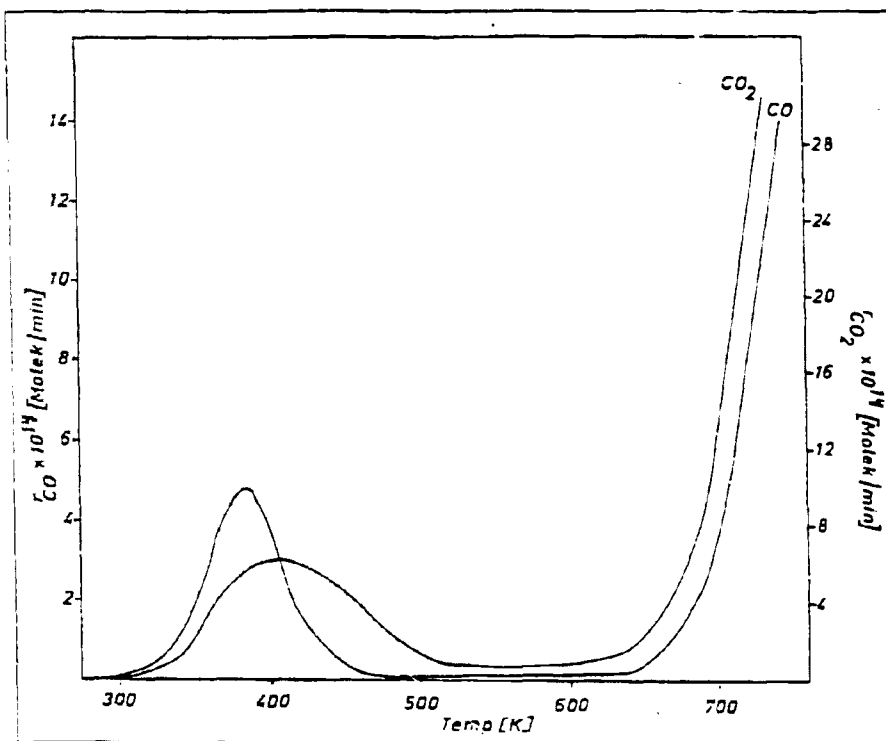


Abb. 5.10. Desorptionsspektrum nach Belegung mit CO + H₂ (1 : 1) bei 293 K und 760 Torr. Belegungszeit: 30 min.; Aufheizrate: 22.2°/min.; polykristalliner Eisen-Whisker dotiert mit Gold (5 %).

Gleichzeitig ist eine Aktivitätssteigerung hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen (CH₃O⁻) zu beobachten. Jedoch nimmt aufgrund der hohen CO-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche ebenfalls die CO₂-Bildungsrate im Bereich um 420 K zu. Der Beginn des 2. Anstiegs für CO und CO₂ bei ca. 650 K wird durch die Kaliumdotierung nicht beeinflusst, sondern wird durch die Anwesenheit des Goldes geprägt.

Wie am undotierten Whisker wird Methan erst dann gebildet, wenn bereits die CO- und CO₂-Desorption eingesetzt hat. Nach dem Anstieg der CO₂-Bildungsrate oberhalb 620 K ist ebenfalls eine Zunahme der Methanbildung festzustellen.

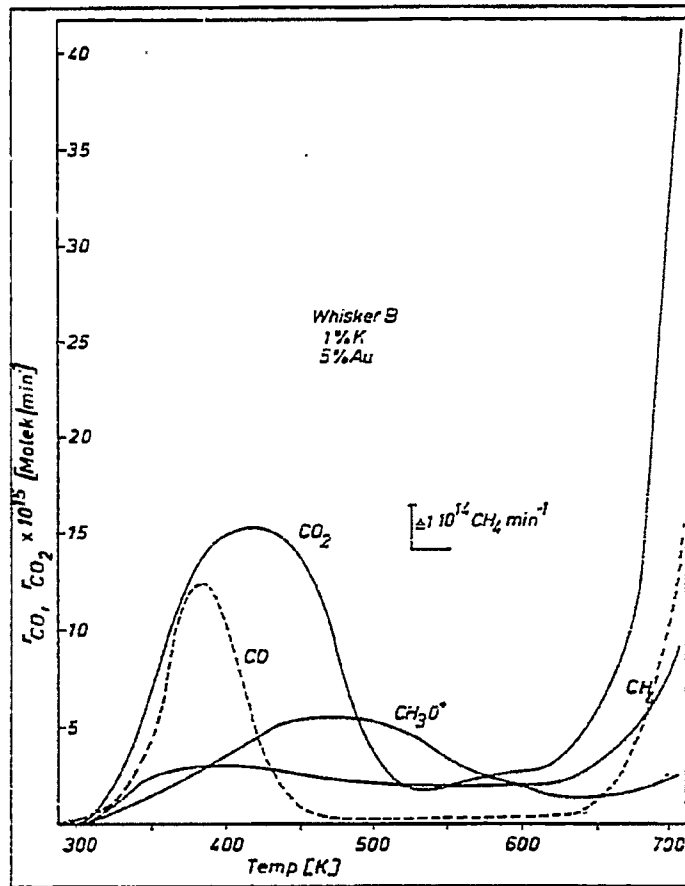
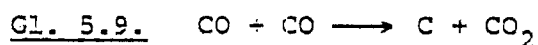


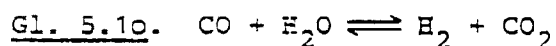
Abb. 5.11. Desorptionsspektrum nach Belegung mit $CO + H_2$ (1:1) bei 293 K und 760 Torr, Belegungszeit: 30 min.; Aufheizrate: $22.2^\circ/\text{min.}$; polykristalliner Eisen-Whisker, dotiert mit Gold (5 %) und Kalium (1 %).

5.1.2. Messungen am Flansch-Reaktor unter steady-state Bedingungen

Ein Hauptnachteil von Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Eisenbasis ist die Umsetzung von CO zu CO₂. Die Konvertierung kann entweder über die Boudouard-Reaktion unter Kohlenstoffabscheidung



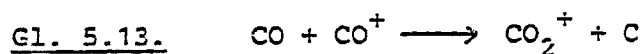
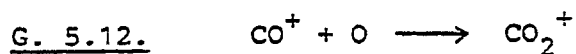
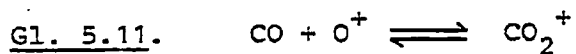
oder über die Wassergasreaktion



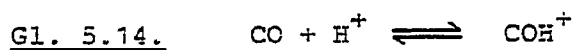
erfolgen.

Um den Einfluß von Katalysatorzusätzen (Kalium, Gold, Schwefel) auf die CO₂-Bildung zu untersuchen, wurde in den folgenden Experimenten die CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur und des Druckes gemessen. Die Versuche wurden mit reinem CO und mit CO/H₂-Mischung (1 : 1) durchgeführt. Bei Verwendung von reinem Kohlenmonoxid kann Gl. 5.10. ausgeschlossen werden und die ausschließliche CO₂ Bildung über die Boudouard-Reaktion studiert werden. Bei den Experimenten mit CO und H₂ wurden im Druckbereich 1-100 Torr als Produkt weder Methan noch andere Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen, sondern ausschließlich CO₂. Dies läßt sich zunächst nicht mit den früher geschilderten Ergebnissen vereinbaren. Jedoch muß berücksichtigt werden, daß bei den Adsorptionsversuchen die Belegung bei 760 Torr und über einen Zeitraum von mehr als 30 min. erfolgte. Erst oberhalb 100 Torr und 600 K konnte die Bildung von Methan als einziges Primärprodukt beobachtet werden.

Zur Überprüfung von Ionenmolekülreaktionen innerhalb der Ionenguelle wurde über den kalten Katalysator CO + H₂ in die Ionenguelle eingelassen. Im Druckbereich 1×10^{-3} - 1×10^{-5} Torr wurde kein CO₂⁺ nachgewiesen, dessen Bildung über die Reaktionsgleichungen 5.11. - 5.13. möglich wäre.



Jedoch konnte im gleichen Druckbereich COH^+ nachgewiesen werden, dessen Bildung gemäß Gl. 5.14. erfolgen kann.



5.1.2.1. Bildung von CO_2 aus der Boudouard-Reaktion

In Abb. 5.12. sind die CO_2 -Bildungsraten an drei verschiedenen Katalysatoren bei Durchfluß von Kohlenmonoxid bei 10 Torr in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. In Übereinstimmung mit der Literatur ²⁾ bewirkt die Zugabe von Kalium (0,2 %, als Kaliumnitrat) eine Erhöhung der CO_2 -Bildungstendenz. Durch die weitere Zugabe von Gold (5 %) wird der Einfluß des Kaliums jedoch wieder kompensiert: Meßbare CO_2 -Mengen entstehen erst oberhalb 520 K. Die gleichen Effekte wurden ebenfalls bei den Desorptionsexperimenten erhalten. Bei Auftragung von $\ln r$ gegen $1/T$ (Abb. 5.13.) erhält man sowohl für den mit Kalium als auch für den mit Kalium/Gold dotierten Katalysator eine Gerade, aus deren Steigungen eine Aktivierungsenergie von 18.3 kcal/mol errechnet werden kann.

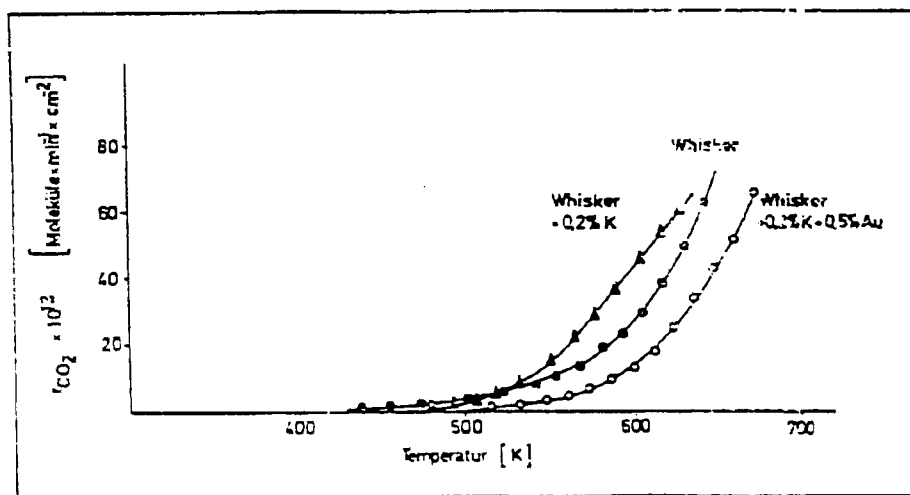


Abb. 5.12. CO₂-Bildungsraten als Funktion der Temperatur bei $P_{CO} = 10$ Torr. Aufheizrate = 6,6°/min. CO-Umsatz: 1 %

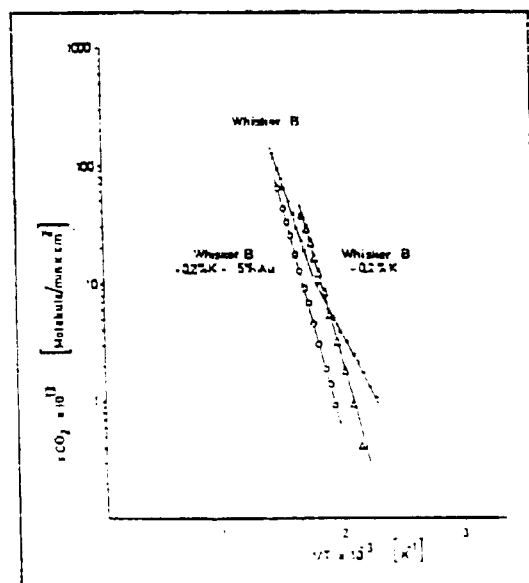


Abb. 5.13. Arrhenius-Plots aus Abb. 5.12.

Für den undotierten Eisen-Whisker erhält man wiederum ein Abknicken der Geraden bei ca. 550 K; für den Niedertemperaturbereich erhält man als Aktivierungsenergie 9.6 kcal/mol für den Bereich oberhalb von 550 K 14.4 kcal/mol.

5.1.2.2. CO₂- Bildung nach Wechselwirkung von CO + H₂ an polykristallinen Eisen-Whiskern

In Abb. 5.14. sind die Bildungsrate für den promotorfreien Eisen-Whisker und für den mit Kalium und Kalium + Gold dotierten Eisen-Whisker bei Verwendung von CO + H₂ dargestellt. Wie schon bei den Adsorptionsversuchen (s. 5.1.1.6.) festgestellt wurde, wird im Vergleich zu den Messungen mit Kohlenmonoxid eine weitaus höhere CO₂-Bildung festgestellt. So werden z.B. am Eisen-Whisker, dotiert mit 0,2 % Kalium bereits bei 500 K ca. 60 x 10¹³ Moleküle/min. x cm² gebildet.

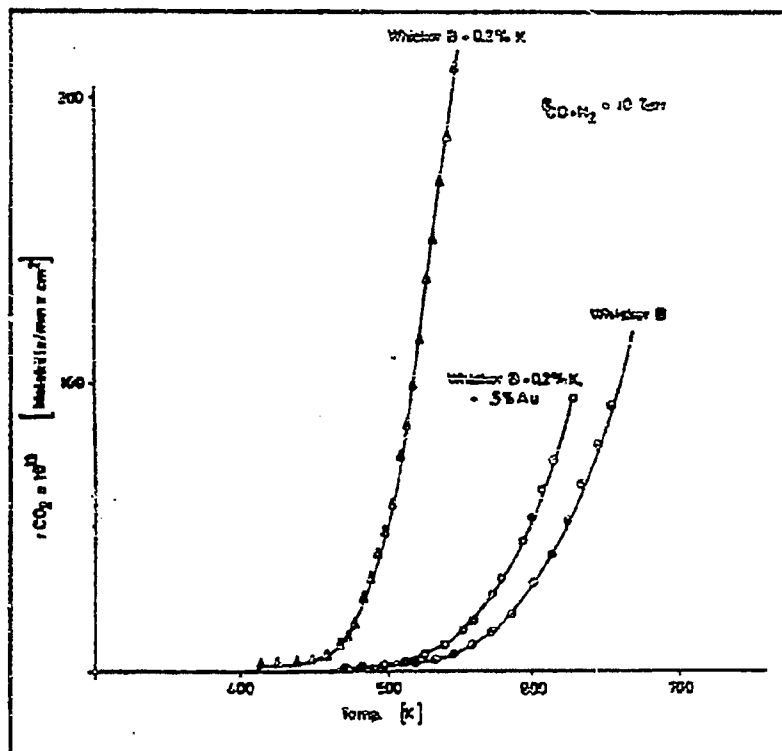


Abb. 5.14. CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur bei P_{CO+H₂} = 10 Torr, Aufheizrate: 6,6°/min. CO-Umsatz: < 1 %

Bei den Untersuchungen mit reinem CO_2 wurden bei gleicher Temperatur nur 2×10^{13} Molcküle/min \times cm^2 gebildet. Bemerkenswert ist die Steigung der CO_2 -Bildungstendenz des mit Gold dotierten Katalysators in Gegenwart von Wasserstoff im Vergleich zu reinem Eisen-Whisker.

Die Auftragung von $\ln r_{\text{CO}_2}$ gegen $1/T$ (s. Abb.5.15) zeigt, daß sich die Aktivierungsenergien an allen drei Katalysatoren ($E_{\text{Whisker}} = 18.5$ kcal/mol, $E_{\text{Whisker+K}} = 18.0$ kcal/mol für den höheren Temperatur-Bereich $E_{\text{Whisker+K+Au}} = 18.6$ kcal/mol) in Gegenwart von Wasserstoff nur mäßig ändern. Unter der Annahme, daß mit steigender Temperatur kein unterschiedlicher Reaktionsmechanismus stattfindet, würde die Extrapolation der Geraden auf unendlich hohe Temperaturen ($1/T=0$) zu unterschiedlichen absoluten Geschwindigkeitsraten r_0 führen.

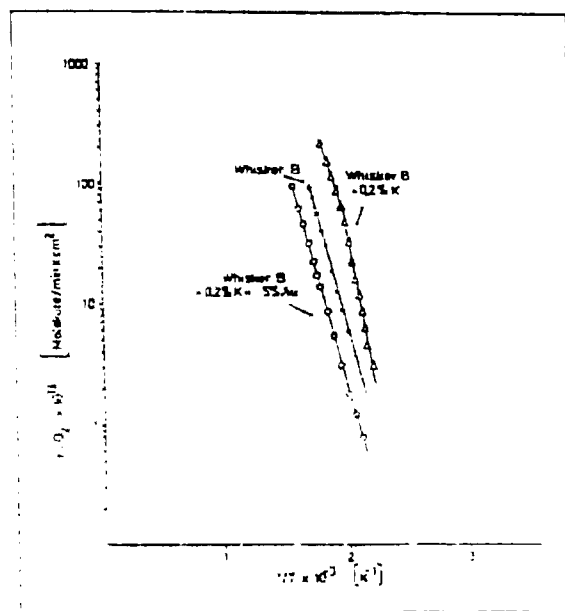


Abb. 5.15. Arrhenius-Plots aus Abb. 5.14.

Unter dieser Annahme nehmen die Werte für r_0 in folgender Reihenfolge ab:

	Meßgas	r_0 Molek. · min ⁻¹ · cm ⁻²
Whisker B + 0,2 % K	CO + H ₂	10 ¹²
Whisker B + 0,2 % K + 5 % Au	CO + H ₂	2,5 · 10 ⁹
Whisker B	CO + H ₂	2 · 10 ⁹
Whisker B + 0,2 % K	CO	5 · 10 ⁸
Whisker B + 0,2 % K + 5 % Au	CO	1,6 · 10 ⁸
Whisker B	CO	1 · 10 ⁷

Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Aktivierungsenergie nach Gl. 5.15. verbunden ist

$$\text{Gl. 5.15.} \quad r = r_0 \times e^{-E_a/RT}$$

und weiterhin

$$r_0 = k_0 \times \Theta^n(T)$$

ist, liegt die Vermutung nahe, daß die unterschiedliche katalytische CO₂-Bildung auf verschiedene Konzentrationsverhältnisse von CO (oder C_{ad} und O_{ad}) am Katalysator beruht. Jedoch können ebenso andere Effekte (z.B. Rolle des Katalysators als energieübertragender Stoßpartner etc.) wirksam werden. Für den Fall des Whisker B + K (0,2 %) in Abb. 5.15. ist bereits erkennbar, daß die Arrheniusgerade bei hohen Temperaturen abknickt, somit unterschiedliche Reaktionsmechanismen in verschiedenen Meßbereichen zu erwarten sind. Anhand der Meßergebnisse kann über die Ursache der mäßigen Änderung der Aktivierungsenergie nicht entschieden werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse kann nur erfolgen, wenn auf die unterschiedliche Verhaltensweise der Katalysatoren bei den Adsorptionsversuchen und bei Synthesebetrieb im Laborreaktor (→ Aktivität) eingegangen wird. Die Adsorptionsversuche haben gezeigt, (s. 5.1.1.6.), daß die CO-Aufnahme und auch die Neigung zur CO₂-Bildung in der gleichen Reihenfolge abnimmt wie die soeben aufgeführten absoluten Geschwindigkeitsraten.

Weiterhin zeigt die Auflistung von Ergebnissen unter Synthesebetrieb im Laborreaktor in Tabelle 5.1. die Zunahme der Aktivität in der Reihenfolge

Whisker B (K 17)

Whisker B + 0,2 % K + 5 % Au (K 70)

Whisker B + 0,2 % K (K 58)

Tabelle 5.1. Änderung der Produktausbeute von FT-Katalysatoren auf Fe-Whiskerbasis durch Dotierung mit Kalium u. Gold

	Whisker B	Whisker B + 0,2 % K + 5 % Au	Whisker B + 0,2 % K
Verhältnis CO:H ₂	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Temp. (°C)	320	320	320
Druck (bar)	15	10	10
CO-Umsatz (%)	55	47,2	92,4
(CO+H ₂)-Umsatz (%)	42	50,2	76,8
Raumgeschw. (h ⁻¹)	110	591	632
Ausbeuten (g/Nm ³ (CO+H ₂))			
C ₂ - C ₄	4,3	6,7	4,4
C ₂ - C ₄	31,0	35,6	34,0
C ₁ - C ₅	42,0	69,4	60,4
CO ₂	78	164	427

Interessant im Hinblick auf die Bedeutung der Bindungsfestigkeit auf die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion sind die Ergebnisse, die an einem mit Schwefel vergifteten Eisen-Whisker erhalten wurden.

Nach Abb. 5.16 geht hierbei die CO₂-Bildungsrate sowohl bei Durchfluß von CO als auch von CO + H₂ nach rapidem Anstieg oberhalb 500 K durch ein Maximum bei ca. 600 K. Infolge der Schwefelbelegung wird der Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid stark verringert, da Schwefel die Bindungsfestigkeit des CO erniedrigt.

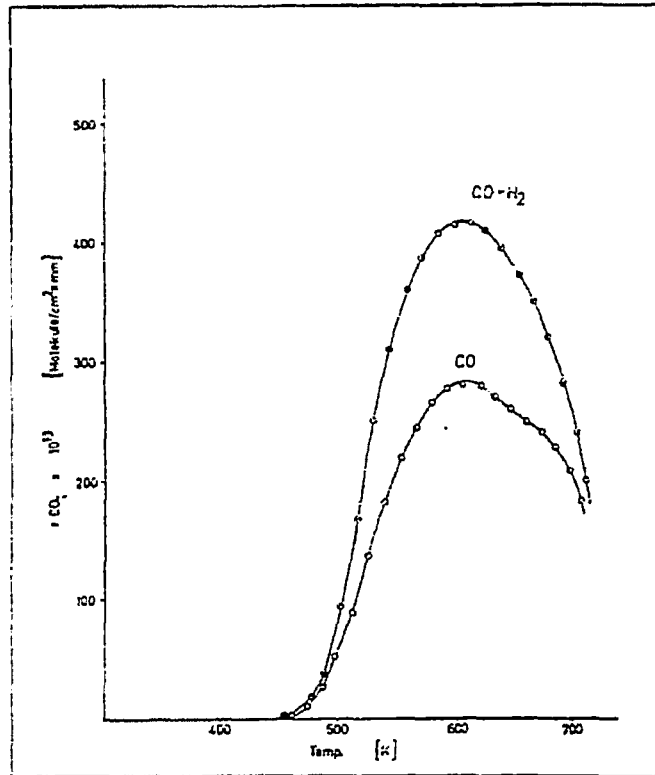


Abb. 5.16. CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur an einem mit S (0,1 %) vergifteten Eisen-Whisker (K 1 %), $O = P_{CO} = 10$ Torr; $\bullet = P_{CO+H_2} = 10$ Torr, Aufheizrate: 6,6°/min.

Im Gegensatz zu den Messungen an schwefelfreien Kontakten, wo im gesamten Temperaturbereich ausreichende CO-Mengen auf der Oberfläche adsorbiert waren, wird nun die CO₂-Bildungsrate durch den Bedeckungsgrad Θ_{CO} (T) beeinflusst⁺⁾ . Die Zersetzungsgleichung $\text{CO} \rightarrow \text{C}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ wird für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Der exponentielle Term in Gl.

$$r_{\text{CO}_2} = k_0 \cdot \Theta_{\text{CO}}(T) \cdot \exp - E_a/RT$$

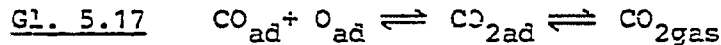
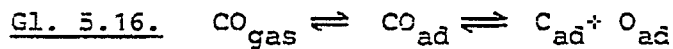
bewirkt, daß die CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur ein Maximum durchläuft.

Eine Verringerung von r_{CO_2} durch die stattfindende Kohlenstoffabscheidung kann ausgeschlossen werden, da die Bildungsrate bei konstanter Temperatur nur unwesentlich über einen Zeitraum von 10 min. abnahm.

⁺⁾ Θ (T) nimmt mit steigender Temperatur ab.

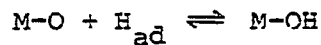
5.2. Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus

Die Adsorptions/Desorptionsversuche sowie die stationären Messungen am Flanschreaktor mit Kohlenmonoxid zeigen, daß CO_2 bereits bei der Adsorption allein von CO entsteht. Diese CO_2 -Bildung läßt sich erklären über die dissoziative Chemisorption von CO nach

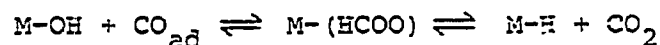


Die Annahme der dissoziativen Adsorption wird durch die Effekte, die bei der Zugabe von Gold zu beobachten sind, noch unterstützt. Durch die "Verdünnung" der Eisenoberfläche mit Gold wird anscheinend die Anzahl der benachbarten Oberflächenplätze, die für die dissoziative Adsorption des Kohlenmonoxids notwendig sind, drastisch verringert.

Die Zunahme der CO_2 -Bildungsrate in Gegenwart von Wasserstoff kann mit der Bildung des relativ stabilen Zwischenproduktes M-OH erklärt werden.



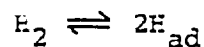
Mittels IR-spektrometrischer Untersuchungen konnten OH-Oberflächenbelegungen an Eisenkontakten nachgewiesen werden. Das Oberflächenhydroxid kann mit CO analog zur elektrochemischen Oxidation von CO an Platin in alkalischer Lösung über die Formiat-Zwischenstufe zu CO_2 reagieren⁺⁾ .



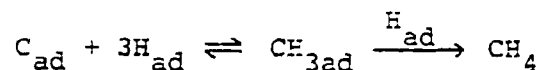
+ Die Bildung der Ameisensäure-Fragmente HCOO^+ und H_2COO^+ unterstützt diese Annahme.

Der Verlauf der Desorptionsspektren nach Belegung mit CO und H₂ an polykristallinen Eisen-Whiskern zeigt, daß zunächst CO₂ gebildet wird und erst anschließend Methan und FT-Produkte entstehen.

Als einleitender Schritt kann daher die dissoziative Adsorption von Kohlenmonoxid angenommen werden. Gleichzeitig wird Wasserstoff dissoziativ adsorbiert.



Die Methanbildung nach



wird zunächst durch die überwiegende Bedeckung der Oberfläche mit CO und CO₂ erschwert. Erst nachdem freie Oberflächenplätze durch CO - u. CO₂-Desorption geschaffen werden, kann die Reaktion richtig einsetzen.

Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen können wir nun den Reaktionsablauf der Kohlenoxidhydrierung wie in Abb. 5.34 geschehen - neu formulieren.

Die bei der dissoziativen Adsorption von CO entstehenden Spezies Fe(O)_{ad}(I) und Fe(C)_{ad}(II) sollten nicht als Oxide bzw. Carbide aufgefaßt werden, sondern vielmehr als für den Kettenstart reaktive Zwischenprodukte.

Bei technischen Synthesebedingungen kann aufgrund des hohen Druckes (10-20 bar) sowohl dissoziativ als auch molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid entstehen, wobei der Anteil an dissoziativ adsorbiertem Kohlenmonoxid durch die Synthesetemperatur und Katalysatoreigenschaften vorgegeben ist. Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Moleküle konkurrieren um die freien Adsorptionsplätze. Das Bedeckungsgradverhältnis ($\theta_{\text{H}_2} : \theta_{\text{CO}}$) wird durch Zugabe von Promotoren und durch das Partialdruckverhältnis ($P_{\text{H}_2} : P_{\text{CO}}$) festgelegt. Nimmt der Anteil des Wasserstoffbe-

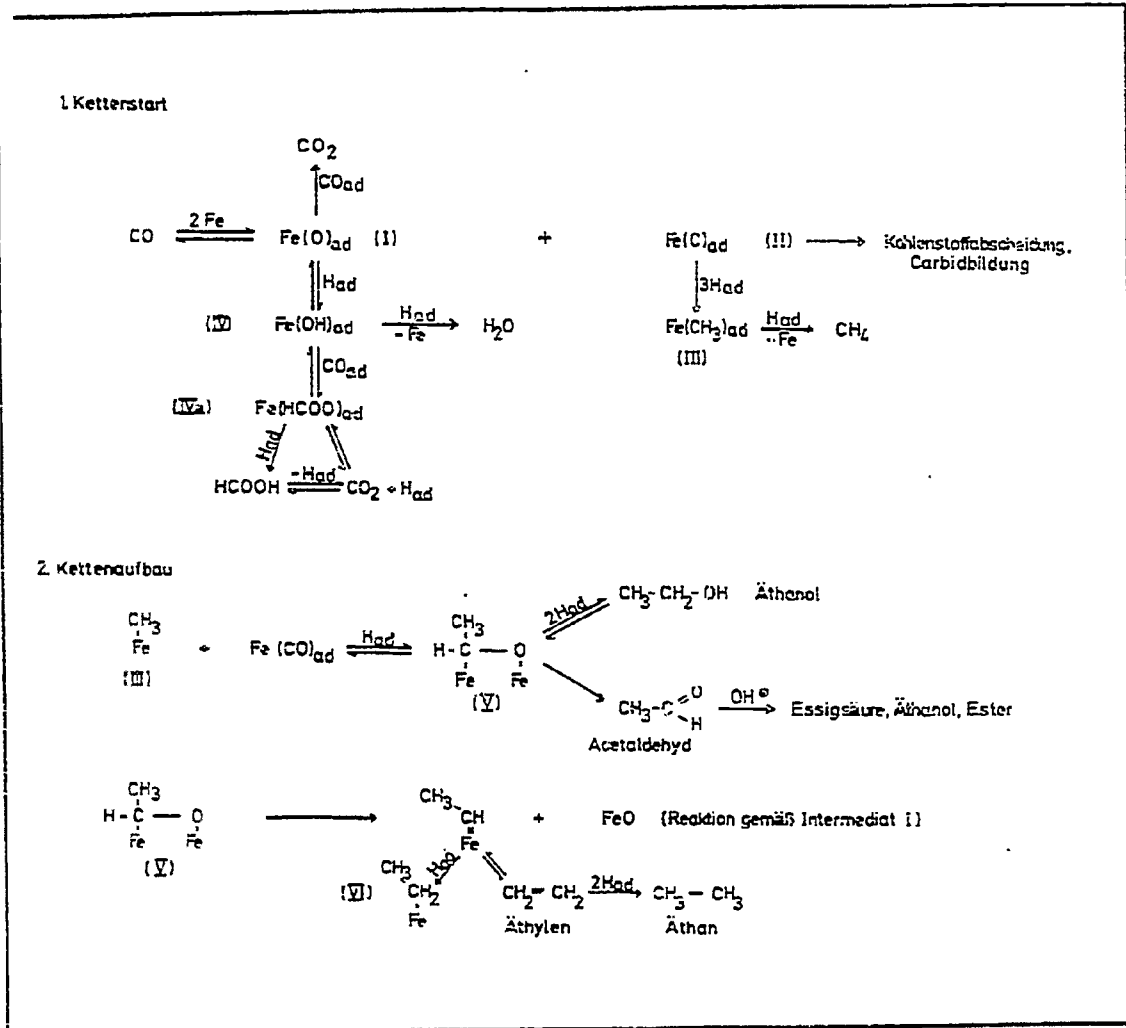


Abb. 5.34. Reaktionsmechanismus der Kohlenmonoxidhydrierung (FT-Synthese) an Katalysatoren auf Eisenbasis

deckungsgrades (\rightarrow wenig Alkali, hoher P_{H_2}) zu, so ist die Reaktion des $Fe(O)_{ad}$ über $Fe(OH)_{ad}(IV)$ zu H_2 -Wasser bevorzugt. Die Bildung des Oberflächenhydroxids ist energetisch gegenüber $Fe(O)_{ad}$ und $Fe(H)_{ad}$ begünstigt. Durch Addition eines CO-Moleküls kann Formiat (IVa) entstehen. Es folgt die Anlagerung eines Wasserstoffmoleküls unter Bildung von Ameisensäure (Ameisensäure wurde bei den Desorptionsversuchen mit CO und H_2 nachgewiesen), oder Spaltung des Intermediats unter Bildung von CO_2 und H_{ad} . Bei geringer Wasserstoff- und hoher CO-Belegung (\rightarrow hoher Alkaligehalt, hoher Kohlenmonoxidpartialdruck) findet bevorzugt die Bildung von CO_2 statt. Der bei der dissoziativen Adsorption gebildete Oberflächenkohlenstoff wird mit dem atomar gebundenen Wasserstoff zu einem σ -gebundenen Methyl-Liganden (III) umgesetzt, der als Ausgangsprodukt für den Kettenaufbau angesehen wird. Da aufgrund der hohen Kohlenmonoxidkonzentration auf der Oberfläche eine dissoziative Wasserstoffadsorption nur begrenzt erfolgen kann, ist die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wird der Kohlenmonoxidbedeckungsgrad durch Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks oder durch Temperaturerhöhung verringert, nimmt die Konzentration von $Fe(CH_3)_{ad}$ zu; man beobachtet eine Steigerung der Gesamtaktivität. Jedoch wird ebenfalls die Bildung von Methan durch Hydrierung des Zwischenproduktes (III) erhöht.

Der Kettenaufbau erfolgt durch Insertion eines molekular adsorbierten Kohlenmonoxid-Moleküls in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zwischenproduktes (III). Dieser Schritt ist aus der homogenen Katalyse mit löslichen Übergangsmetallkomplexen gut bekannt und wurde von Pichler und Schulz¹⁾ als charakteristisch für den Kettenaufbau angesehen. Auch die folgenden Reaktionsschritte lehnen sich an die Vorstellungen von Pichler und Schulz über den Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus an. Der experimentelle Nachweis von Acetaldehyd und die Zersetzungsreaktion von Acetaldehyd zu Äthylen sowie unter CO-Bildung zu Methan und Äthan können als Stütze für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus angesehen werden.

5.3. Ergebnisse der Desorptionsmessungen unter UHV-Bedingungen

Näher untersucht wurde ein promot freier Eisenfällungskatalysator, der im Festbett-Laborreaktor besonders hydrieraktiv war.

Zum Einsatz kamen 30 mg Katalysator mit einer Oberfläche von 1800 cm^2 .

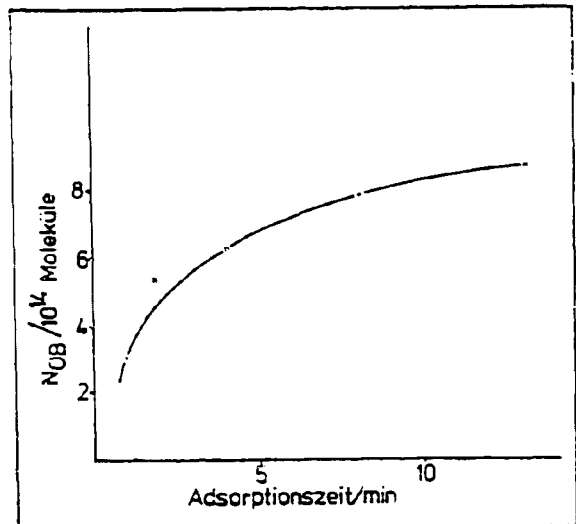
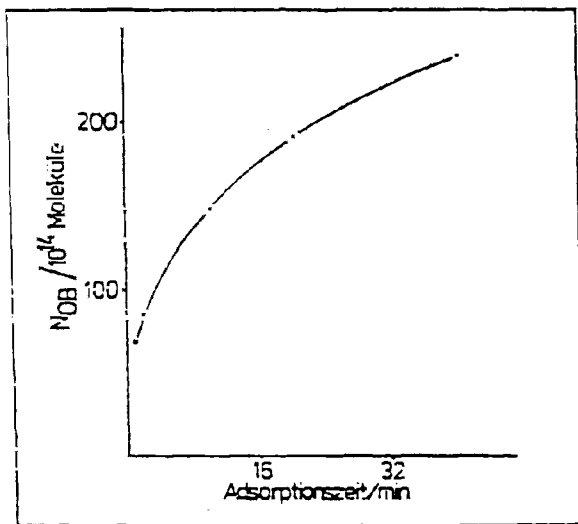
5.3.1. Messungen mit CO

5.3.1.1. Adsorption von CO

Vor jeder Desorptionsmessung erfolgt die CO-Belegung (Adsorption) der Katalysatoroberfläche bei Raumtemperatur.

Wie aus Abb. 5.17. ersichtlich, ist die CO-Adsorption bei größerem CO-Belegungsdruck ($P_{\text{ad}} = 0,5 \text{ Torr}$) wesentlich stärker als bei kleinerem ($P_{\text{ad}} = 0,005 \text{ Torr}$). In beiden Fällen wird innerhalb der Beobachtungszeiten (13 bzw. 40 Minuten) kein Gleichgewicht erreicht. Die sehr langsame Einstellung der Adsorptionssättigung findet auch bei noch höheren Belegdrücken statt. Bei $P_{\text{ad}} = 16 \text{ Torr}$ wird nach 5 Minuten die CO-Menge für eine Monoschicht ($10^{15} \text{ Moleküle/cm}^2$) adsorbiert, jedoch kann aus dem weiteren asymptotischen Verlauf der Adsorptionsisotherme abgeschätzt werden, daß der Katalysator bei diesem Belegdruck die 2 - 3 fache Menge an CO zu adsorbieren vermag.

Bei der beobachteten langsamen CO-Adsorption liegt der Haftquotient - gemeint ist das Verhältnis der adsorbierten, zu den nach der kinetischen Gastheorie auf die Oberflächeneinheit aufgetroffenen Molekülen - in der Größenordnung von 10^{-10} - 10^{-8} (bei Raumtemperatur und Bedeckungsgrad $\Theta \rightarrow \Theta$).



a) $P_{\text{CO}} = 0,5 \text{ Torr}$

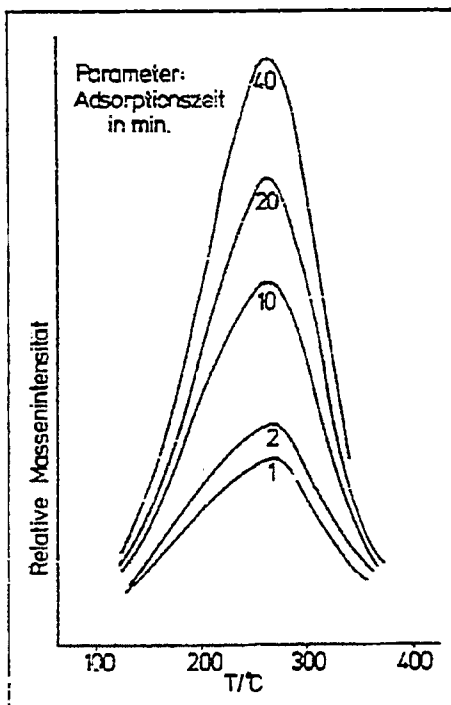
b) $P_{\text{CO}} = 0,005 \text{ Torr}$

Abb. 5.17. Adsorption von CO an einem undotierten Eisenfällungskatalysator

5.3.1.2. Desorption von CO

Die Abb. 5.18. zeigt ein Desorptionsspektrum des eingesetzten Katalysators. Typisch sind folgende Merkmale:

- im Temperaturbereich von 80 - 400°C beobachtet man einen unstrukturierten Desorptionspeak mit einer Halbwertsbreite von ca. 90°C
- die Peaktemperatur (T_p) bleibt mit zunehmender Bedeckung konstant (200 - 260°C je nach Vorbehandlung des Katalysators)
- das adsorbierte CO lässt sich nach Belegung bei Drücken bis 0,5 Torr durch bloßes Abpumpen bei Raumtemperatur nicht entfernen.



Aufheizrate: 1K/sec.
Adsorptionsdruck: 0,5 Torr
Adsorptionstemperatur: 295 K

Abb. 5.18. CO-Desorptionsspektren nach CO-Adsorption an einem reduzierten, promotorfreien Eisenfällungskatalysator

Durch Auswertung der Desorptionsspektren lassen sich desorptionskinetische Größen wie Desorptionsordnung, Desorptionsgeschwindigkeitskonstante und Desorptionsenergie berechnen.

Die Abb. 5.19. zeigt die Temperaturabhängigkeit der CO-Desorptionsgeschwindigkeitskonstante (k_D) in der Darstellung nach Arrhenius. Sämtliche Geschwindigkeitskonstanten, berechnet aus den verschiedenen Desorptionskurven der Abb. 5.18, ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselben Geraden. Demnach ist die Desorptionskinetik der untersuchten Katalysatoroberfläche unabhängig von der Oberflächenbedeckung.

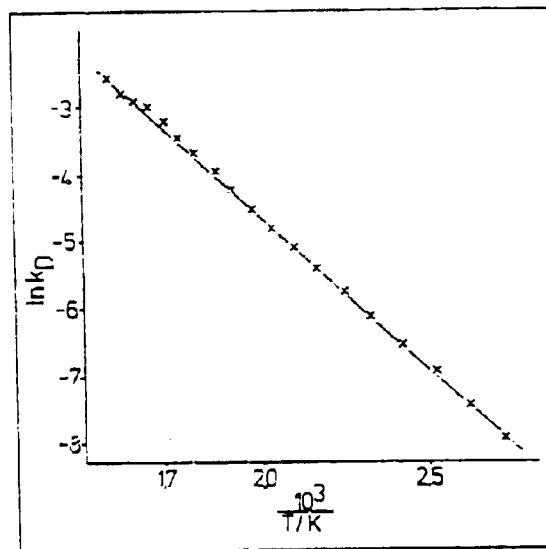


Abb. 5.19. Arrhenius-Diagramm der CO-Desorptionskurven aus Abb. 5.18.

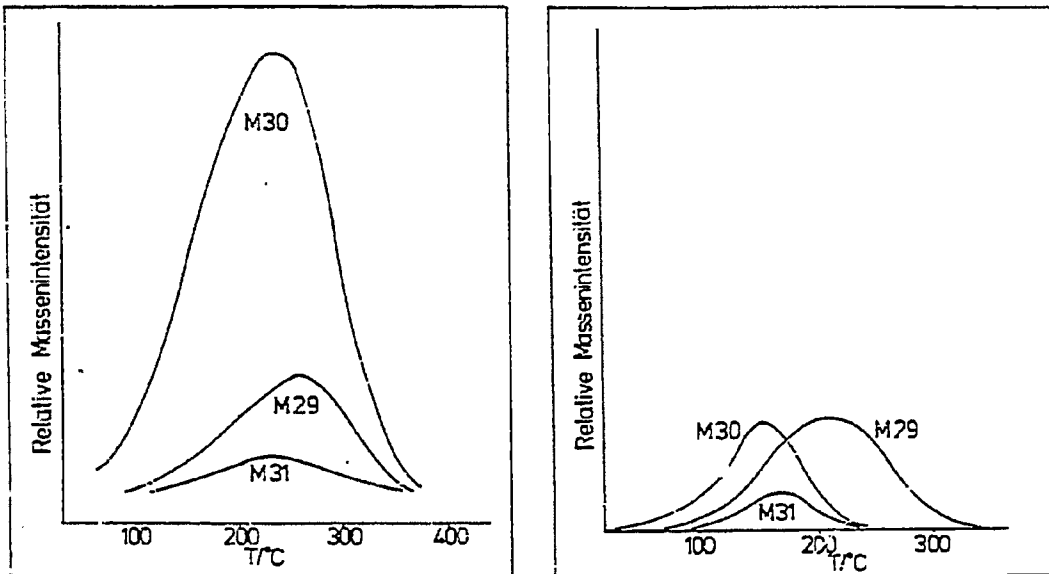
Die Desorptionsenergie, berechnet aus der Arrhenius-Geraden in Abb. 5.19. beträgt $8,9 \text{ kcal Mol}^{-1}$; die Reaktionsordnung ist 1. Die temperaturabhängige Desorptionskonstante läßt sich damit durch folgende Formel beschreiben:

$$K_D = \exp \left(\frac{-8.9 \text{ kcal}}{RT \text{ Mol}} \right) \cdot 10^3 \quad (\text{s}^{-1})$$

Die Kenntnis der Desorptionsparameter ist für die Praxis wertvoll, da mit ihnen die CO-Desorption beschrieben werden kann und sie darüberhinaus Vergleiche mit theoretischen Modellen ermöglicht.

5.3.1.3. Messungen mit ^{13}CO und C^{18}O -Isotopen

Die Abb. 5.20 a) zeigt das Desorptionsspektrum nach ^{13}CO -Belegung und anschließender Belegung mit C^{18}O (jeweils 3 Minuten). Die insgesamt desorbierte CO-Menge entspricht der Menge, die nach einer 6minütigen CO-Adsorption ohne Unterbrechung zu erwarten wäre.



Adsorptionsbedingungen:

a) 3 min bei 0,1 Torr mit ^{13}CO , danach 3 min bei 0,1 Torr mit C^{18}O

b) 5 min. bei 0,083 Torr mit ^{13}CO , danach 1 min. bei 0,0009 Torr mit C^{18}O

Abb. 5.20 Desorptionsspektren nach Adsorption von ^{13}CO u. C^{18}O
 $T_{\text{ad}} = 295 \text{ K}$, Aufheizrate 1 K/sec

Auffallend ist die deutlich größere Desorptionsmenge der $C^{18}O$ -Masse, die zu dem Schluß führt, daß bereits präadsorbierte Moleküle durch Moleküle aus der Gasphase verdrängt werden. Die Verdrängungsgeschwindigkeit ist dabei wesentlich größer als die Adsorptionsgeschwindigkeit. Diese Schlußfolgerung wird durch weitere Experimente, graphisch in Abb. 5.20 b) dargestellt, bestätigt: obwohl die Belegung - als Maß wird das Produkt aus Adsorptionszeit (t_{ad}) und Adsorptionsdruck (P_{ad}) herangezogen - mit dem coadsorptiv ($C^{18}O$) um den Faktor 470 geringer ist, als die mit dem Präadsorptiv (^{13}CO), desorbieren beide Isotopen in der gleichen Größenordnung.

Die Temperatur am Desorptionsmaximum ist beim coadsorbierten Isotop ($T_{p,C^{18}O} = 101^{\circ}C$) deutlich niedriger als beim präadsorbierten Isotop ($T_{p,^{13}CO} = 198^{\circ}C$). Die präadsorbierten CO-Moleküle werden demnach unterschiedlich schnell verdrängt, wobei die Verdrängung an den energetisch niedrigen Adsorptionsplätzen am schnellsten stattfindet.

Zum selben Resultat führt eine weitere Versuchsreihe, wo nach ^{13}CO -Prä- und $C^{18}O$ - Coadsorption der Katalysator auf Temperaturen erhitzt wird, bei denen eine deutliche, jedoch unvollständige Desorption einsetzt. Nach Stillstand der Desorption wird temperaturzeitlinear weiter geheizt und das Spektrum des auf der Oberfläche verbliebenen Adsorbats aufgenommen (weitere Details entnehme man der Abb. 5.21.).

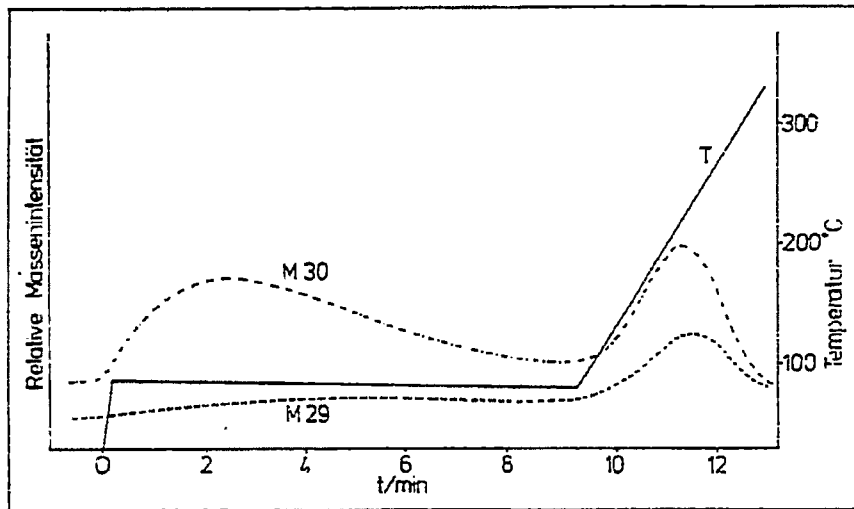


Abb. 5.21. Desorptionsspektrum eines mit ^{13}CO (präadsorbiert) und C^{18}O (coadsorbiert) belegten Katalysators nach Vorheizung

Adsorptionsbedingung: $T = 295 \text{ K}$

$P_{\text{ad}} = 0,1 \text{ Torr}$, $t_{\text{ad}}^{13}\text{CO} = 3 \text{ min.}$ danach

$t_{\text{ad}}^{\text{C}^{18}\text{O}} = 3 \text{ min.}$

Man kann davon ausgehen, daß während der Vorheizung eine grobe Trennung der schwächer von den stärker adsorbierten CO-Molekülen stattfindet.

Betrachtet man die Ergebnisse in Tabelle 5.2., fällt auf, daß nach der Vorheizung das präadsorbierte CO überproportioniert auf der Oberfläche verblieben ist: das Verhältnis der CO-Moleküle vor und nach der Heizung ist bei den präadsorbierten größer als bei den coadsorbierten.

Vorheizung Temperatur °C	Zeit min.	Präadsorbiertes CO	Coadsorbiertes CO	Gesamt- CO
-	-	1	1	1
81	9	0,50	0,26	0,30
91	13	0,42	0,21	0,25
104	11	0,25	0,10	0,13

Tab. 5.2. Bruchteil des auf der Oberfläche verbliebenen CO in Abhängigkeit von der Vorheizbedingung.

Die Abhängigkeit der Verdrängungsreaktion vom Bedeckungsgrad zeigt die Tabelle 5.3. Wie man sieht, nimmt die Verdrängung des präadsorbierten CO durch coadsorbiertes CO mit wachsender Bedeckung stark ab.

Adsorptionsdruck. Torr	Bedeckungsgrad (¹³ CO präad. + ¹⁸ O coads.)	$N_{\text{coad.}} / N_{\text{präad.}}$
0,003	$8,5 \cdot 10^{-5}$	5,9
0,006	$9,3 \cdot 10^{-5}$	6,3
0,015	$11,0 \cdot 10^{-5}$	5,3
0,056	$15,4 \cdot 10^{-5}$	3,3
0,1	$22,2 \cdot 10^{-5}$	2,1
0,2	$41,6 \cdot 10^{-5}$	1,6

Tab. 5.3. Abhängigkeit des Verhältnisses $N_{\text{coad.}} / N_{\text{präad.}}$ von der Oberflächenkonzentration
(t präad. = 5 Minuten, t coad. = 1 Minute)

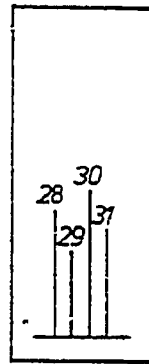
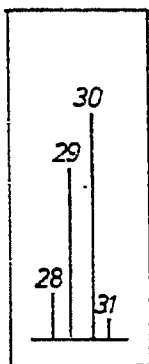
Interessant ist die Beobachtung der Massenlinie 31 in den Desorptionsspektren der Abb. 5.20 a) und b), die auf eine Isotopenaustauschreaktion nach



hinweist.

Zur quantitativen Erfassung dieser Beobachtung wurde der Katalysator gleichzeitig mit einer $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung belegt. Die Intensitäten der Massenlinien dieser Mischung zeigt die Abb. 5.22 a).

In Abb. 5.22 b) ist die theoretische Intensität der Massen für den Fall eines Isotopenaustausches bis zum Gleichgewicht mit einer Gleichgewichtskonstanten von 1 der $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung dargestellt.

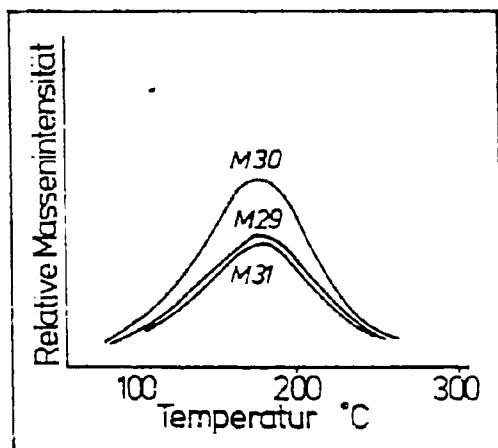


a) Gemessene Intensitätsverteilung der eingesetzten $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung

b) Berechnete Intensitätsverteilung von a) nach $^{13}\text{CO} + \text{C}^{18}\text{O} \rightleftharpoons ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + \text{CO}$ (Gleichgewichtszustand, Gleichgewichtskonstante = 1)

Abb. 5.22. Intensitäten der Massenlinien einer $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung

Die Aufnahme der Desorptionskurven (Abb. 5.23.) erfolgte nach Adsorption des $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Isotopengemisches. Vergleicht man die Massenlinien mit der berechneten Zusammensetzung der entsprechenden Gleichgewichtsmischung (Abb. 5.22. b), stellt man eine gute Übereinstimmung fest: das ad- und danach desorbierte Gas hat in diesem Fall die 94 %ige Gleichgewichtszusammensetzung erreicht (Austauschgrad = 94 %).



Aufheizrate: 1 K/sec
 Adsorptionsbedingungen:
 $T_{\text{ad}} = 295 \text{ K}$
 $P_{\text{ad}} = 10^{-3} \text{ Torr}$
 $t_{\text{ad}} = 5 \text{ min.}$

Abb. 5.23. Desorptionsspektrum nach Adsorption eines $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Gemisches

Der Austauschgrad der Isotope ist allerdings stark vom Bedeckungsgrad abhängig. Er wird - dies zeigt die Tabelle 5.4. genauer - mit steigender Oberflächenbedeckung geringer.

Bedeckungsgrad mit CO-Isotopen	Austauschgrad der CO-Isotope (%)
$7,2 \cdot 10^{-5}$	94
$7,8 \cdot 10^{-5}$	89
$18,3 \cdot 10^{-5}$	79
$54,4 \cdot 10^{-5}$	76
$75,6 \cdot 10^{-5}$	67

Tab. 5.4.

Abhängigkeit des Isotopenaustauschgrades vom Bedeckungsgrad nach Ad- und Desorption einer $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung

5.3.2. Messungen mit Äthylen

Die Desorptionsenergetik und -kinetik von Äthylen ist besonders interessant, da diese Verbindung nach unserer Zielsetzung das wertvollste FT-Produkt darstellt.

Die Abb. 5.24. zeigt das Desorptionsspektrum nach C_2H_4 -Belegung. Das Maximum der Desorption liegt wie beim CO bei $180^\circ C$. Der entsprechende Arrhenius-Plot (Abb. 5.25) weist zwei Geraden auf für eine Desorption 1. Ordnung. Die Form des Arrhenius-Plots ist typisch für Äthylen - unabhängig von Versuchsparametern wie Belegung oder Heizgeschwindigkeit. Als Mittelwerte errechnen sich die temperaturabhängigen Desorptionsenergien:

$$E_1 = 10,5 \text{ kcal/Mol.}$$

$$E_2 = 6,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Im Unterschied zu CO kann Äthylen durch bloßes Abpumpen bei Raumtemperatur beträchtlich entfernt werden. Wie Abb. 5.26. zeigt, genügt ein 10minütiges Abpumpen, um die Adsorbatkonzentration auf die Hälfte zu verringern.

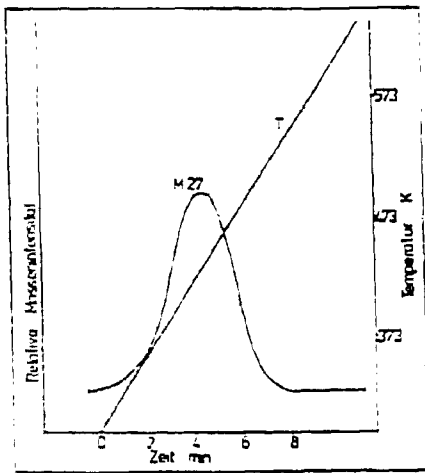


Abb. 5.24.

Desorptionsspektrum nach Adsorption von Äthylen an einem reduzierten Eisenfällungskatalysator

Aufheizrate: 1 K/sec
 Adsorptionsbedingungen:
 $P_{ad} = 10^{-4}$ Torr
 $\tau_{ad} = 1$ min
 $T_{ad} = 295$ K

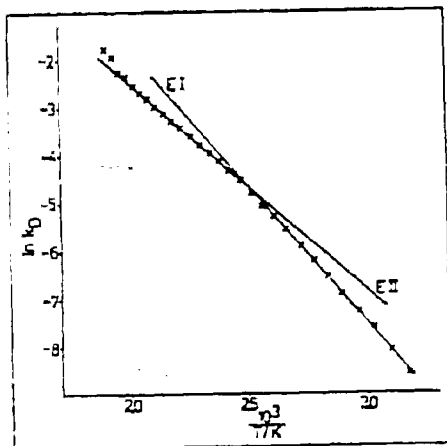


Abb.: 5.25.

Arrhenius-Diagramm für das Desorptionsspektrum der Abb. 5.24

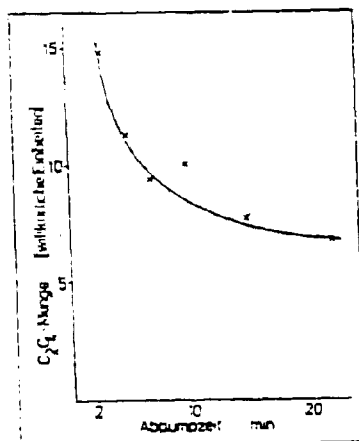
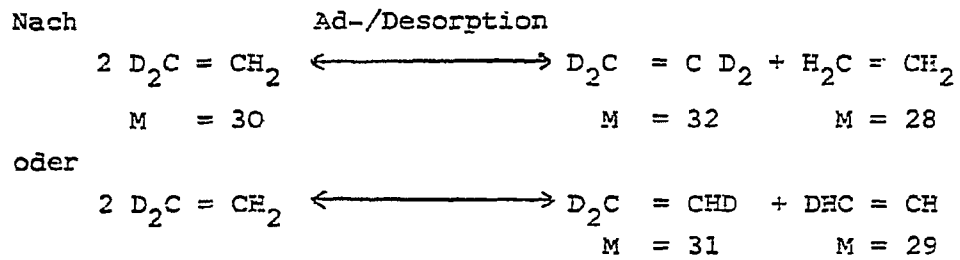


Abb.: 5.26.

Desorption von Äthylen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Abpumpzeit

Mit 1 - dideutero - Äthylen wurde untersucht, ob bei der Ad- und Desorption des Äthylens auf der Katalysatoroberfläche Isotopenaustausch stattfindet.



läßt sich ein Austausch der Isotopen leicht durch Aufnahme der Massenintensitätsverteilung nachweisen. Die Tab. 5.5. zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit das Äthylen unverändert von der Oberfläche desorbiert. Im Gegensatz zu CO findet beim Äthylen kein Isotopenaustausch durch den Katalysator statt.

Massenlinie	Massenintensität (normiert auf Massenlinie 30) eingesetztes Äthylen	
	$\text{D}_2\text{C} = \text{CH}_2$	Äthylen nach Ad- und Desorption
32	-	-
31	3	3,5
30	100	100
29	39	40,5
28	39	44,5
27	36	36
26	12	11,5

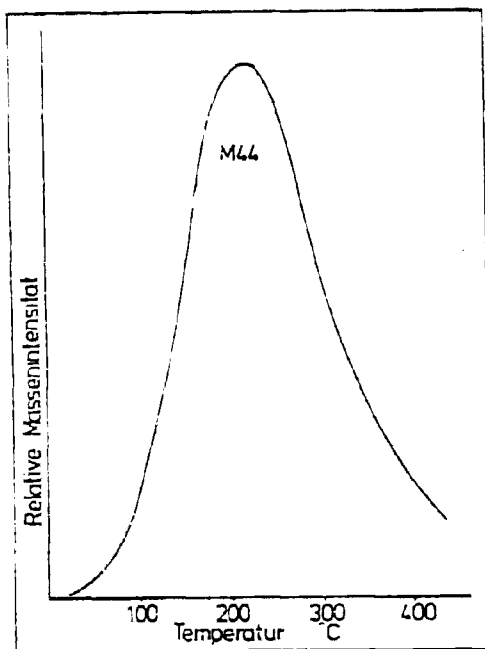
Tab. 5.5. Veränderung der Massenintensitätsverteilung (CQMS) von $\text{D}_2\text{C} = \text{CH}_2$ durch Ad- und Desorption an einem reduzierten Eisenfällungskatalysator

5.3.3. Messungen mit CH_4 , C_2H_6 , H_2 und CO_2

Eine Adsorption von Methan und Äthan an reduziertem, undotiertem Eisenfällungskatalysator ist nicht beobachtet worden.

Reiner Wasserstoff wird nur in geringen Mengen nach hohem Belegdruck (760 Torr) und langer Belegzeit (1 h) adsorbiert.

Kohlendioxid adsorbiert dagegen ähnlich wie CO. Die Desorptionskurven von CO_2 stimmen hinsichtlich ihrer Gestalt mit denen von CO überein und besitzen auch die gleichen Peaktemperaturen wie diese (s. Abb. 5.27.)



Aufheizrate: 1 K/sec
Adsorptionsbedingungen:
 $P_{\text{ad}} = 4 \times 10^{-3}$ Torr
 $t_{\text{ad}} = 1$ min
 $T_{\text{ad}} = 295$ K

Abb. 5.27. Desorptionsspektrum nach Adsorption von CO_2 an einem reduziertem Eisenfällungskatalysator

5.3.4. Zusammenfassung, Diskussion der Ergebnisse von Desorptionsmessungen im UHV

Die Resultate der Desorptionsmessungen im UHV-Bereich lassen sich wie folgt auflisten:

CO und CO₂ adsorbieren bei Raumtemperatur in vergleichbarer Stärke und Geschwindigkeit am Katalysator. Beide Adsorptive werden durch Evakuierung (RT) nicht merklich entfernt.

Äthylen wird schwächer als CO oder CO₂ adsorbiert und kann durch bloßes Abpumpen zu einem Großteil wieder entfernt werden.

CO, CO₂ und Äthylen besitzen bei der zeitlinearen Temperaturerhöhung nur einen Desorptionspeak mit einer Peaktemperatur von ca. 200°C.

Man kann daher vermuten, daß die Desorptionskinetik der drei unterschiedlichen Verbindungen von der Eisen-Kohlenstoff-Bindung geprägt wird.

Adsorptions- und Desorptionsverhalten aller 3 Verbindungen weisen auf eine energetisch stark inhomogene Oberfläche hin.

Zwischen den adsorbierten CO-Molekülen und den CO-Molekülen der Gasphase findet ein intensiver Austausch statt, der mit steigendem Bedeckungsgrad unvollständiger wird.

Durch Ad- und Desorption von CO an bzw. von der Katalysatoroberfläche findet Isotopenaustausch statt, der - analog zum CO-Austausch - mit steigender CO-Bedeckung unvollständiger wird.

Bei Äthylen findet kein Isotopenaustausch statt.

Wasserstoff adsorbiert nur gering, einfache gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan oder Äthan adsorbieren nicht am Katalysator.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ergebnisse im Ansatz übergeordnete Erkenntnisse liefern. Unseres Erachtens sind allerdings weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet notwendig, um mit Hilfe von zusätzlichen Informationen das Verständnis über die Ad- und Desorption - also die Schlüsselvorgänge einer Katalyse - an FT-Katalysatoren zu vertiefen.

5.4. BET-Oberflächen von FT-Katalysatoren

5.4.1. BET-Oberflächen promotorfreier FT-Katalysatoren

Von den katalytisch wirksamen Substanzen der untersuchten FT-Fällungskatalysatoren ist die Eisenkomponente der quantitativ größte und wichtigste Bestandteil. Um Näheres über die Oberflächenentwicklung dieser Komponente zu erfahren, wurde zunächst reines Eisenhydroxidgel, das man als einen promotorfreien, unreduzierten FT-Fällungskatalysator auffassen kann, untersucht.

Besonders interessant ist die Oberflächenentwicklung bei der Reduktion. Da aber die Reduktion zeitabhängig ist und Teile des Eisenhydroxids bis zur vollständigen Reduktion nur dem Temperatureinfluß ausgesetzt sind, wurde auch die Oberflächenentwicklung bei Temperung gemessen.

In der Abb. 5.28. ist das Ergebnis des Oberflächenverlaufs von Eisenhydroxidgel bei Temperung und Reduktion dargestellt.

Temperung

Bei der Temperung sind deutlich drei Bereiche zu erkennen. Bis ca. 180°C bleibt die Oberfläche von anfangs $200\text{ m}^2/\text{g}$ von der Temperatur unberührt. Dann sinkt die Oberfläche bis ca. 360°C zunächst langsam auf einen Wert von $140\text{ m}^2/\text{g}$. Bei Temperaturen über 350°C tritt ein bedeutend stärkerer Zerfall der Oberfläche ein, die bei 450°C schließlich nur noch $35\text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

Abb. 5.28.

Oberflächenentwicklung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bei Temperung und Reduktion

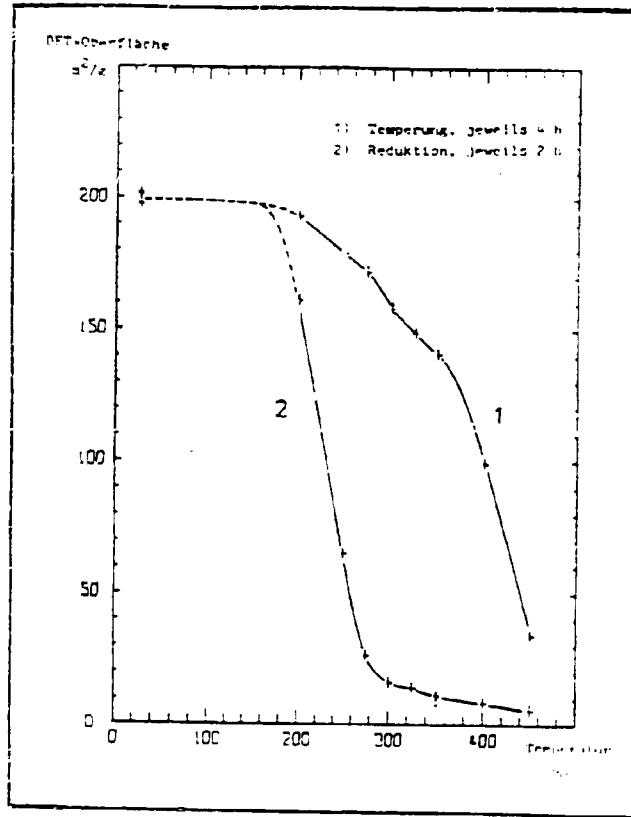
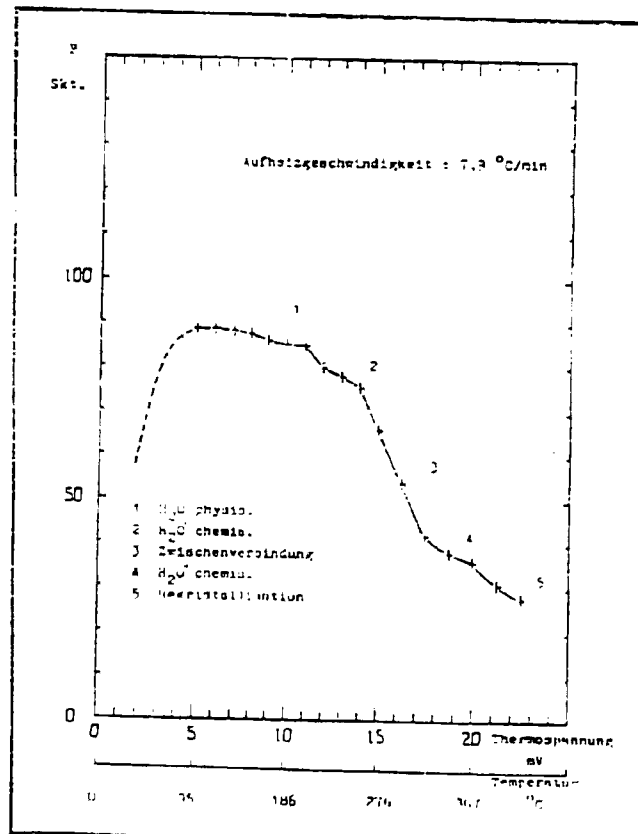


Abb. 5.29.

Desorptionsspektrum $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$



Der Oberflächenverlauf infolge Temperung läßt sich wie folgt deuten, wobei die Interpretation durch die Aufnahme des Desorptionsspektrums einer Eisenhydroxidgel-Probe in der Abb. 5.29. gut bestätigt wird. Zunächst desorbiert aus dem Gel physisorbiertes Wasser und führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche mit einem Maximum zwischen 150°C und 180°C (dies wurde in Abb. 5.28. nicht gemessen, ist aber aus anderen Untersuchungen bekannt). Danach beginnt zwischen 275°C und 300°C die Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser aus einem stabileren Eisenoxidhydrat. Im Oberflächenverlauf bei Temperung führt diese stabile Verbindung zu einer etwas schnelleren Schrumpfung der Oberfläche und im Desorptionsspektrum zu einem deutlichen Absinken des Druckes (Abb. 5.29. Markierung 3).

Ab 350°C geht die Wasserabspaltung zu Ende (Abb. 5.29. Markierung 5), und es beginnt die Rekristallisation der Eisen-3-Oxidkristallite und die damit verbundene rasche Schrumpfung der Oberfläche.

Bis 350°C beruht also die Oberflächenschrumpfung auf der Umwandlung des Eisenhydroxidgels in verschiedene wasserärmere Verbindungen. Tempern als Manipulationsmöglichkeit (nur Verkleinerung ist denkbar) auf die spätere Oberfläche ist bei Temperaturen über 350°C möglich.

So besitzt die bei 450°C getemperte Probe in Abb. 5.28. nach 2stündiger Reduktion bei 350°C eine Oberfläche von $8 \text{ m}^2/\text{g}$, während nach schrittweiser Reduktion (Kurve 2) bis zu dieser Temperatur die Oberfläche $11 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

Reduktion

Auch bei der Reduktion des Eisenhydroxidgels sind drei Bereiche erkennbar. Bis zu Temperaturen zwischen 150°C und 180°C bleibt die Oberfläche konstant. Darüber hinaus setzt eine starke Oberflächenschrumpfung ein, so daß bei 280°C mit $20 \text{ m}^2/\text{g}$ nur noch 10 % der Anfangsoberfläche vorhanden ist. Bei noch höheren Temperaturen wird die Schrumpfung wesentlich geringer, und die reduzierte Eisenkomponente besitzt bei 450°C noch $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Deutung des Oberflächenverlaufs durch Reduktion ist schwierig. Bei der Temperung ist es einfacher, da die Zahl der theoretisch sinnvollen Abläufe begrenzter ist und mit der Aufnahme des Desorptionsspektrums eine einfache Kontrollmöglichkeit zur Verfügung steht.

Die Schwierigkeiten beginnen bereits durch die Unklarheiten bei der Reduktion, die nicht stöchiometrisch stattfindet. Nach M.E. Dry und G.J. Oosthuizen²³⁾ ist ein Eisen-Fällungskatalysator bei 400°C nach 10 Stunden erst zu 95 % und nach 16 Stunden zu 99 % mit Wasserstoff reduziert. Eine weitere Reduktion erfolgt danach nur sehr langsam. Es erscheint mit Blick auf Abb. 5.28. nicht sinnvoll, unter diesen Umständen eine vollständige Reduktion anzustreben, da - abgesehen vom Zeitbedarf - diese mit Sinterungs- oder Rekristallisationsvorgängen verbunden ist, und so von der zu untersuchenden Oberfläche unkontrollierbar mehr verschwindet, als durch weitere Reduktion entsteht.

Noch schwieriger wird eine Oberflächenanalyse im Synthesebetrieb, da die Zusammensetzung des Katalysators dann sehr vielfältig wird. Neben metallischem Eisen und den sich bildenden Eisencarbid-Verbindungen werden in gebrauchten FT-Fällungskatalysatoren größere Mengen an Eisenoxiden wie Magnetit (Fe_3O_4) und elementarem Kohlenstoff gefunden²⁴⁾.

Um den Oberflächenverlauf durch Reduktion besser zu verstehen, sind nach allen Reduktionsstufen und den BET-Bestimmungen Adsorptionsmessungen unter standardisierten Bedingungen (RT, $P_{\text{CO}} = 50$ Torr, Adsorptionsdauer: = 30 min) mit CO durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Abb. X a und X b zu sehen sind.

Bei der CO-Adsorption (Abb. 5.30 und 5.31) fallen deutlich zwei Bereiche auf.

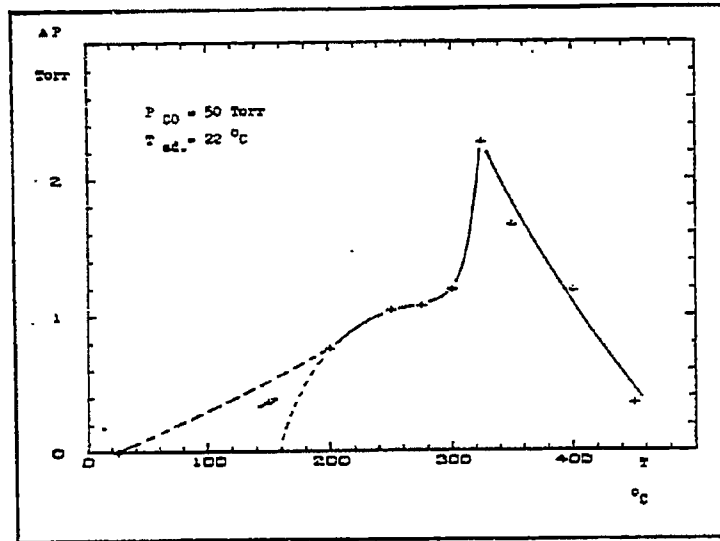


Abb. 5.30. CO-Adsorption an $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ nach jeweils 2stündiger Reduktion in Temperaturschritten

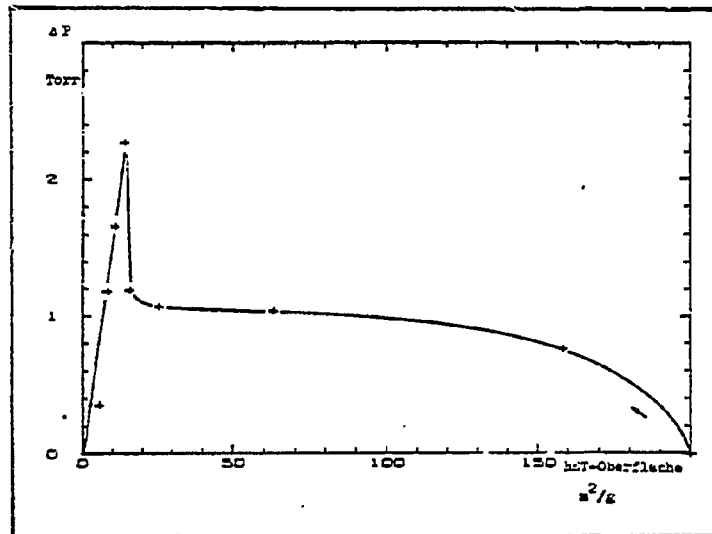


Abb. 5.31. CO-Adsorption an schrittweise reduziertem $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ in Abhängigkeit der BET-Oberfläche

Bereits nach der zweistündigen Reduktion bei der relativ niedrigen Temperatur von 200°C setzt eine deutliche CO-Adsorption ein, die nach weiterer Reduktion in Temperaturschritten bis 300°C kaum an Stärke zunimmt, während die Oberfläche drastisch schrumpft.

Nach der Reduktion bei 325°C steigt die CO-Adsorption sprunghaft auf fast die doppelte Höhe an, die dann bei weiterer Reduktion wieder abnimmt, wobei die Abnahme der CO-Adsorption linear mit der Oberflächenverkleinerung ~~er~~hergeht.

Aufgrund der Kurvenzüge in den Abb. 5.30 und 5.31. liegt die Vermutung nahe, daß bei der Reduktion des Eisenhydroxidgels wenigstens zwei Phasen auftreten. Bei der 1. Phase bis 325°C kann es sich um Magnetit (Fe_3O_4) und bei der 2. Phase ab 325°C um metallisches Eisen handeln.

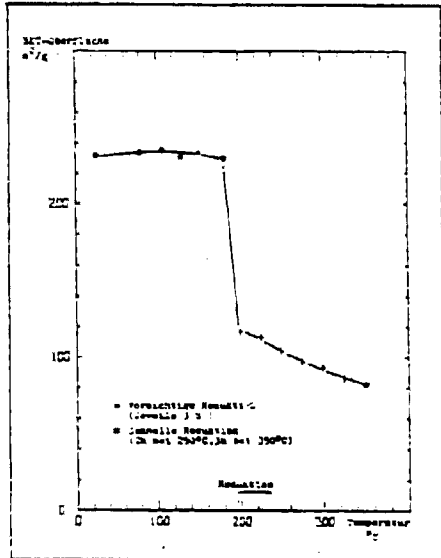
5.4.2. BET-Oberflächen dotierter FT-Fällungskatalysatoren

In den Abbildungen 5.32 a bis d sind die spezifischen BET-Oberflächen von vier FT-Katalysatoren gegen die Temperatur aufgetragen. Angaben über Dauer und Art der Behandlung (Temperatur oder Reduktion mit Wasserstoff) befinden sich in den jeweiligen Diagrammen.

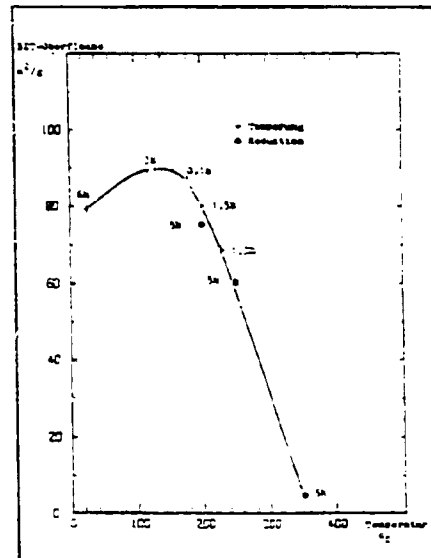
Bei dem Katalysator (Abb. 5.32 a) K-Sa handelt es sich um einen technisch eingesetzten, kommerziellen Festbett-Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung gesättigter, flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Bemerkenswert ist bei diesem Katalysator die anfangs sehr große Oberfläche von $230 \text{ m}^2/\text{g}$, die bereits bei niedriger Temperatur (200°C) durch Reduktion auf die Hälfte zusammenschrumpft. Bei weiterer Reduktion unter schrittweisen Temperaturerhöhungen verläuft die Oberflächenschrumpfung bedeutend langsamer, und der Katalysator besitzt bei 320°C nach insgesamt 18stündiger Reduktion eine im Vergleich zu den anderen untersuchten Katalysatoren recht große Oberfläche von ca. $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine Oberfläche der gleichen Größenordnung stellt sich bei dem Katalysator K-Sa auch nach schneller Reduktion in nur zwei Schritten - zwei Stunden bei 250°C und drei Stunden bei 350°C - ein.

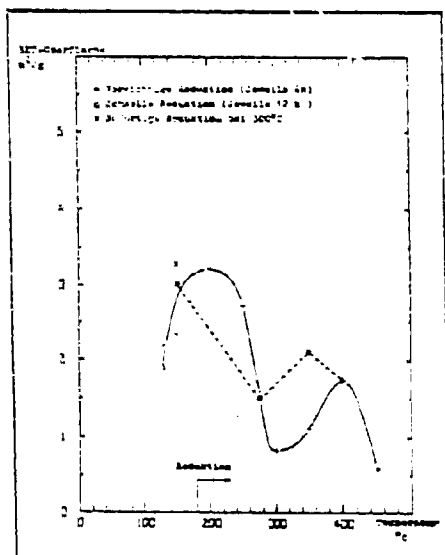
Abb. 5.32. Oberflächenentwicklung von FT-Fällungskatalysatoren



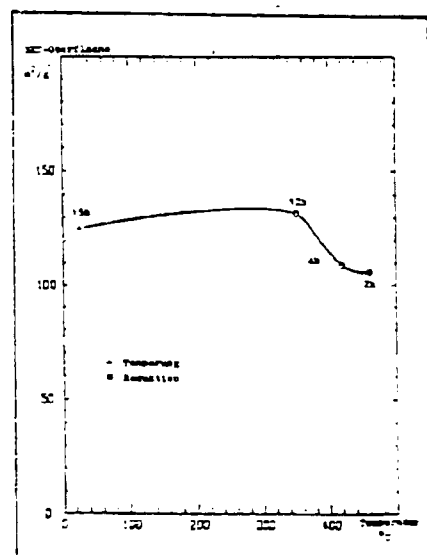
a) K-Sa-Katalysator



b) K-9-Katalysator



c) K-13-Katalysator



d) K-16 Katalysator

Bei dem Katalysator K-9 handelt es sich um einen Eisen-Kobald-Fällungskatalysator mit K_2O - und SiO_2 -Zusätzen. Bei der schrittweisen Reduktion des K-9-Katalysators verbleiben von den ursprünglich $80 \text{ m}^2/\text{g}$ im unreduzierten Zustand nur $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Hierbei existiert kein Bereich wie bei Katalysator K-5a, in dem der Schrumpfungsvorgang wesentlich geringer wird.

Der Fällungskatalysator K-13 (Abb. 5.32. c) enthält neben Eisen und Kobald Wolframcarbid (s. Tab. 5.7.).

Er besitzt die für einen unreduzierten Fällungskatalysator auffallend kleine Oberfläche von ca. $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei der Temperung durchläuft die Oberfläche des Katalysators - wie alle untersuchten Fällungskatalysatoren - zunächst ein Maximum zwischen 150°C und 200°C .

Die Oberfläche des Katalysators K-13 weist je nach den Reduktionsbedingungen deutliche Unterschiede auf. Bei einer vorsichtigen Reduktion, d.h. der schrittweisen 6stündigen Reduktion ab 200°C in 50°C -Intervallen, schrumpft die Oberfläche zunächst, baut sich ab 300°C jedoch wieder beträchtlich auf und erreicht um 350°C ein zweites Maximum von $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei noch höheren Temperaturen wird die Oberfläche dann wieder kleiner und hat sich bei 450°C auf $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ verringert.

Tendenziell findet dieser Verlauf auch bei einer Reduktion in größeren Temperaturschritten statt, wie in der Abb. 5.32. c unter "Schnelle Reduktion" zu sehen ist. Dagegen schrumpft bei der sofortigen Reduktion bei 300°C die Oberfläche des Katalysators auf weniger als $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Diese kleine Oberfläche baut sich bei weiterer Reduktion im Gegensatz zu den vorher erwähnten Beobachtungen nicht wieder auf.

Vom Oberflächenverlauf her betrachtet, ist bei Katalysator K 13 eine Vorreduktion zwischen 250°C und 300°C notwendig, wenn die Oberfläche bei weiterer Reduktion groß sein soll.

Auch bei dem Katalysator K-Sa genügte eine Vorreduktion bei 250°C mit anschließender Nachreduktion bei 350°C, um eine fast gleich große Oberfläche wie bei einer schonenden Reduktion in vielen - jeweils um 20°C erhöhten - Temperaturschritten, zu erhalten.

Der K-16 (Abb. 5.32 d) ist ebenfalls ein Eisen-Kobalt-Fällungskatalysator und besitzt qualitativ die gleiche Zusammensetzung wie der K-13. Er hat allerdings bedeutend höhere Gewichtsanteile an strukturellem Promotor und an WC (s. Tab. 5.7.).

In bezug auf die Oberfläche ist der K-16 sehr stabil. Die ursprüngliche Oberfläche von 125 m²/g des Katalysators K 16 verkleinert sich aufgrund des hohen strukturellen Promotorgehalts auch nach einer scharfen Reduktion bei 450°C lediglich auf ca. 105 m²/g.

Die Oberflächenmessungen zeigen, wie unterschiedlich die Oberflächenentwicklung von FT-Fällungskatalysatoren durch Reduktion sein kann.

Fällungskatalysator	BET-Oberfläche in m ² /g	
	unreduziert	reduziert bei 350°C
K-Sa	230	80
K - 9	80	5
K-13	3	2
K-16	125	105
K-18	56	29

Tab. 5.6. BET-Oberflächen von FT-Fällungskatalysatoren vor und nach Reduktion

Wie man der oben aufgeführten Übersicht entnehmen kann, bedeutet eine große Oberfläche vor der Reduktion keine Gewähr für eine große Oberfläche nach der Reduktion.

///

Nach diesen Meßergebnissen läßt sich also keine Korrelation zwischen den Oberflächen in unreduzierter und in reduzierter Form feststellen. Da FT-Katalysatoren jedoch erst in reduzierter Form aktiv sind, ist es naheliegend, daß nur über die Oberflächen der reduzierten Katalysatoren Aussagen hinsichtlich der Syntheseeeeigenschaften im Reaktor möglich sind.

5.4.3. BET-Oberfläche - Selektivität der FT-Katalysatoren

Im folgenden wird untersucht, ob die Kenntnis der BET-Oberflächen von FT-Katalysatoren Hinweise auf das Syntheseverhalten ermöglicht.

Dazu wurden 8 Katalysatoren näher untersucht: die - bis auf den Katalysator K Sa - alle im Bonner Institut hergestellt worden waren und die in Tab. 5.7. aufgeführten chemischen Zusammensetzungen besaßen. Die Synthese wurde mit einem CO/H₂-Gasgemisch (1 : 1) im Festbett-Laborreaktor (s. 4.3.4.) durchgeführt.

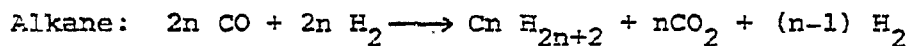
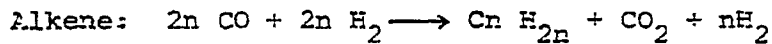
Katalysator	Zusammensetzung (%)					
	Fe	CO	K ₂ O	WC	SiO ₂	Al(OH) ₃
K-Sa	+	-	+	-	+	?
K-9	51,4	5,1	28,0	-	15,4	-
K-13	47,7	4,8	26,0	7,2	-	14,3
K-16	16,3	1,6	8,9	24,4	-	48,8
K-18	71,4	7,2	?	-	-	21,4
K-18 II	66,6	6,7	6,7	-	-	20,0
K-32	93,3	0,4	6,3	-	-	-
K-40	93,4	0,2	6,4	-	-	-

Tab. 5.7. Chemische Zusammensetzung von FT-Katalysatoren

Nach den Analysenergebnissen besteht das Syntheseprodukt bei allen Katalysatoren fast ausschließlich aus Alkanen und Alkenen. Andere denkbare Produkte (Aldehyde, Ketone, Alkohole, Diene usw., usw.) sind nur in geringen Mengen vorhanden.

Die Reaktionen laufen gemäß den Analysenergebnissen kaum über Wasser, sondern zu etwa 95 % über CO₂ wie folgt ab:

112
//3



(Die Gleichungen sind stöchiometrisch nach der Synthesegas-sammensetzung formuliert).

Bei einer Katalysatorfüllung des Reaktors führen die Änderungen von Synthesebedingungen (Temperatur, Druck- Raumschwindigkeit) zwar zu unterschiedlichen Umsätzen bzw. Ausbeuten, aber kaum zu Selektivitätsverschiebungen, d.h. die Verhältnisse der Einzelprodukte untereinander bleiben weitgehendst konstant.

Maßgebend für die Selektivität der FT-Synthesen ist die Art der eingesetzten Katalysatoren. Bei dieser überragenden Rolle scheint auch die Oberfläche des Katalysators von Bedeutung zu sein, wie man der Tabelle 5.8 entnehmen kann. Als Selektivitätsbeurteilung enthält diese Tabelle die aus den Analysenergebnissen berechneten Quotienten aus Alkenen und Alkanen (Bei jedem Quotienten $\text{C}_{2-4} / \text{C}_{1-4}$ handelt es sich um den Mittelwert der Meßgrößen aus Produktgasen, die nach unterschiedlichen Synthesebedingungen entstanden).

Katalysator (F)=Fällungskatalysator (W)=Katalysator auf Fe-Whiskerbasis	Selektivitätsbewertung		Oberfläche (m ² /g)	
	$C_{2-4}^= / C_{1-4}^-$	Alkene in Gasphase (V-%)	vor der Reduktion	nach der Reduktion
K-Sa (F)	0,22	18	230	80
K 9 (F)	0,92	48	80	5
K 13 (F)	1,05	51	3	2
K 16 (F)	1)		125	105
K 18 (F)	0,25	20	50	29
K 18-2(F)	1,36	38	-	12
K 23 (W)	1,45	59	1	0,2
K 40 (W)	1,89	65	0,1	0,4

1) Vorversuche wiesen auf eine außergewöhnliche Hydrieraktivität dieses Katalysators hin, so daß der Einsatz im Laborreaktor unterblieb.

Tab. 5.8. Spezifische Oberfläche und Selektivität von FT-Katalysatoren

In den Spalten 4 und 5 sind die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren zu sehen. Hier wird deutlich, daß die Oberflächen der unreduzierten Katalysatoren keine Rückschlüsse auf die Oberflächen in reduzierter Form und auf das Selektivitätsverhalten zulassen.

Anders verhält es sich bei den Oberflächen der reduzierten Katalysatoren: hier ist die schlechte Olefin-Selektivität bei den reduzierten Katalysatoren, die eine besonders große Oberfläche besitzen (K 16, K-Sa, K 18), augenfällig. Eine durchgehende Übereinstimmung ist selbstverständlich nicht zu erwarten, da die chemische Zusammensetzung nicht außer acht gelassen werden kann. Betrachtet man Katalysatoren mit qualitativ gleicher Zusammensetzung, gilt auch hier: der Katalysator

mit der kleineren Oberfläche hat das - gemessen an unserer Zielrichtung - bessere Alken-Alkan-Verhältnis. So ist der K 18 II besser als der K 18 und der K 13 besser als der K 16.

Die Katalysatoren K 32 und K 40 sind nicht über Fällungen hergestellt worden, sondern bestehen aus kompaktem Material (Fe-Wnisker). Sie besitzen die kleinsten Oberflächen, aber die besten Selektivitäten. Der Trend "Kleine Oberfläche - hoher Alken-Alkan-Quotient" scheint nach diesem Ergebnis also nicht auf Fällungskatalysatoren beschränkt zu sein.

Der Zusammenhang zwischen Oberfläche und Selektivität wurde bisher an Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung betrachtet. Um die Bedenken auszuräumen, daß die beobachteten Zusammenhänge von der chemischen Zusammensetzung der Katalysatoren überlagert werden würden mit einem Katalysator drei Synthesversuche durchgeführt²⁵⁾. Durch vorherige Temperung besaß der Katalysator dabei unterschiedliche Oberflächen.

Das Ergebnis dieser Messungen bestätigt den bereits festgestellten Zusammenhang zwischen Oberfläche und Selektivität. Wie aus den Abb. 5.33. a, b und c) ersichtlich, wird ein chemisch identischer Katalysator aus der selben Herstellungcharge mit kleiner werdender Oberfläche olefinselektiver.

Der Anstieg der Selektivität ist jedoch nur geringfügig auf eine verstärkte Olefinbildung, sondern hauptsächlich auf die verminderte Alkanbildung zurückzuführen (Abb. 5.33.b).

Betrachtet man den geringsten Umsatz bei der größten Olefin-Selektivität (Abb. 5.33. d), läßt sich als Fazit der Oberflächenuntersuchungen zusammenfassen:

Katalysatoren mit geringeren Oberflächen sind bei gleichen Synthesebedingungen olefinselektiver; die Umsätze (bzw. die Aktivitäten der Katalysatoren) sind auf Kosten der Alkane niedriger.

Indirekt sind diese Zusammenhänge in der Literatur wiedergegeben.

So wird in der Arbeit von M.E. Dry ²³⁾ mit zunehmender K_2O -Dotierung von FT-Katalysatoren eine steigende Alkenselektivität beobachtet. An anderer Stelle dieser Arbeit wird gezeigt, wie mit steigenden K_2O -Konzentrationen die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren beträchtlich kleiner werden.

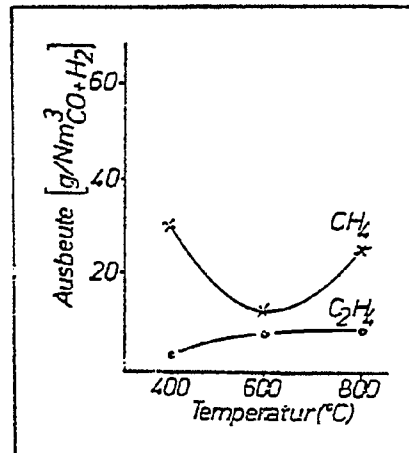
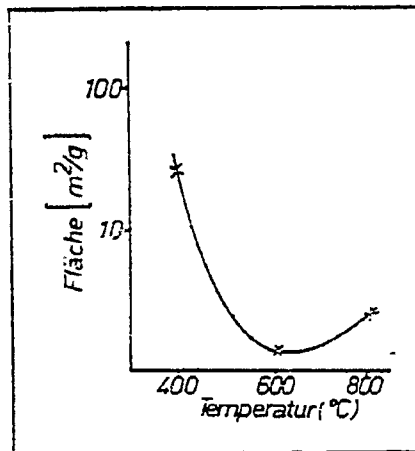
Ein anderes Beispiel jüngeren Datums ist die Arbeit von M. Baerns et. al. ²⁶⁾. Bei den vorgestellten FT-Syntheseergebnissen besitzen die olefinselektiveren Katalysatoren auch hier stets die kleinere Oberfläche.

Eine einfache Deutung des Katalysatorverhaltens, bei großer Oberfläche verstärkt Alkane zu bilden, ist die: bei der Synthese haben die primär gebildeten Alkene in poröseren Katalysatoren längere Verweilzeiten, und die Folgereaktionen zu Alkanen werden begünstigt.

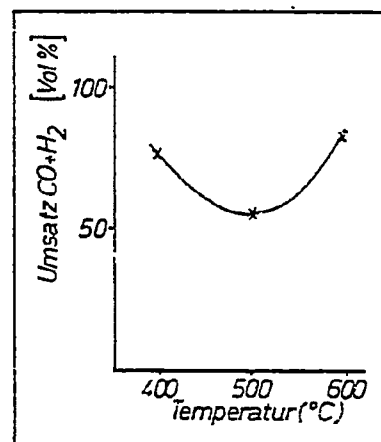
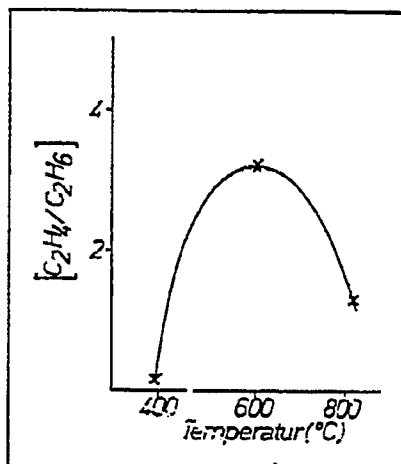
Tracer-Untersuchungen von H. Schulz ²⁷⁾ weisen darauf hin, daß bei der FT-Synthese zunächst vollständig Alkene gebildet werden, die dann an anders gearteten aktiven Zentren - beispielsweise zu Alkanen - weiterreagieren. Auch Th. Dittrich deutet in seiner Arbeit ²⁸⁾ die Möglichkeit an, daß die bessere Alken-Selektivität eines Katalysators durch die geringere Dichte dieser "anders gearteten" aktiven Zentren zustande kommen kann.

Die Unterscheidung der aktiven Zentren läßt sich zur Erklärung heranziehen: steigt bei Oberflächenvergrößerung die Anzahl der hydrierenden Zentren schneller als die der alkenbildenden Zentren, so führt dies zu der beobachteten Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Alkenselektivität.

Abb. 5.33. Änderung von Oberfläche und Syntheseverhalten eines FT-Katalysators durch Temperung vor der Reduktion



- a) BET-Oberfläche eines reduzierten Katalysators in Abhängigkeit der Temperungstemperatur
 Temperungszeit: 4 h
 Reduktion: 3,5 h; 450°C,
 bei 1 atm H₂
- b) Methan- und Äthanausbeute in Abhängigkeit der Temperungstemperatur
 Synthese: 300°C; 9,5 atm;
 400 V/vh



- c) Änderung des C₂H₄/C₂H₆-Verhältnisses in Abhängigkeit der Temperungstemperatur
 Synthese: wie b)
- d) Änderung des (CO+H₂)-Umsatzes von der Temperungstemperatur
 Synthese: wie b).

5.5. Syntheseversuche im Flüssigphase- und Festbett-Laborreaktor

Es wurden 150 Katalysatoren auf Eisenbasis hergestellt und im Festbett-Laborreaktor getestet. Die Resultate zeigen, daß durch Variation des Ausgangsmaterials, der Aufbereitungsmethode und der Promotordotierung FT-Katalysatoren hergestellt werden können, die vorwiegend Produkte im kurzkettigen C-Bereich mit hohen Olefinanteilen erzeugen.

Am Anfang unserer Untersuchungen experimentierten wir mit Eisenfällungskatalysatoren (s. 5.1.1.1.). Da sich der Einsatz von polykristallinen Eisenwhiskern bei der Katalysatorherstellung als erfolgsversprechend erwies, konzentrierten wir uns ab März 1977 auf diese neuartige Substanz. Ein bedeutender Vorteil der Eisenwhisker liegt in ihrer stabilen Struktur, die den Einsatz von strukturellen Promotoren - bei Fällungskatalysatoren für Festbettreaktoren unbedingt erforderlich - überflüssig macht.

Die Whiskergrundsubstanz zeigt bereits katalytische Wirksamkeit - allerdings bei technisch nicht zufriedenstellenden Raumgeschwindigkeiten. Durch Zusätze wie Kalium, Kobalt, Mangan, Titan, Vanadium, Chrom, Nickel, Kupfer, Schwefel und Gold läßt sich die Aktivität und Selektivität eines Fe-Whisker-Katalysators variieren.

Anhand der Beispiele von Syntheseergebnissen einiger besonders olefinselektiven Katalysatoren auf Eisenwhiskerbasis soll dies näher erläutert werden (Tab. 5.9.).

Beispiel 1 zeigt das Syntheseergebnis eines Whisker-Katalysators, der lediglich mit K_2O (1 % bezogen auf Fe) dotiert ist. In Beispiel 2 sind die Veränderungen durch zusätzliche Dotierung des Katalysators mit Kobalt (1 %) erkennbar. Bei vergleichbarer Produktzusammensetzung und -ausbeute ist die Leistungsfähigkeit des Katalysators durch den Kobaltzusatz mehr als verdoppelt worden: bei einer Raumgeschwindigkeit von 850 h^{-1}

setzt der Co-dotierte 90 % des Kohlenmonoxids um; der kobaltfreie Katalysator dagegen erreicht einen 80 %igen CO-Umsatz bei einer Raumgeschwindigkeit von nur 380 h^{-1} .

Beim Beispiel 3 handelt es sich um einen Katalysator, der mit Kalium und mit Mangan (2 %) dotiert ist. Der manganhaltige Katalysator produziert die geringste Menge an CO_2 (237 g - die anderen Katalysatoren bilden ca. $400 \text{ g CO}_2/\text{Nm}^3$ Synthesegas). Dieses Beispiel zeigt, daß die oft beobachtete Erhöhung der CO_2 -Bildung bei steigender Olefinselektivität nicht notwendigerweise erfolgt und durch geeignete Zusätze zurückgedrängt werden kann.

Die Katalysatoren in Beispiel 4 und 5 enthalten Kalium und Schwefel. Der Katalysator in Beispiel 4 enthält zusätzlich Kobalt (2 %) und besitzt deshalb eine bemerkenswerte Syntheseaktivität: bei einer Synthesetemperatur von 280°C und einer Raumgeschwindigkeit von 900 h^{-1} beträgt der CO-Umsatz 94,4 %. Der kobaltfreie Katalysator benötigt für einen 96,1 %igen CO-Umsatz schärfere Synthesebedingungen: 360°C Synthesetemperatur und 150 h^{-1} Raumgeschwindigkeit.

In beiden Fällen ist die Wirkung der Schwefel-Dotierung am Rückgang der Alkanbildung erkennbar. Dies führt dazu, daß die schwefelhaltigen Katalysatoren mit 77,1 % und 79,5 % höhere Olefingehalte in der Gasphase bis C_4 aufweisen als die schwefelfreien Katalysatoren (Olefingehalt bei vergleichbaren CO-Umsätzen um 90 %: 74,3 %, 72,4 % bzw. 67,4 %).

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Katalysatorbezeichnung	K 17	K 40	K 27	K 97	K 147	K 125
<u>Synthesebedingungen:</u>						
CO:H ₂ -Verhältnis	1:1	1:1	1:1	10:9	10:9	10:9
Druck (bar)	15	15,1	15	10	10	12
Temperatur (°C)	320	320	320	280	360	280
CO-Umsatz (%)	87,9	90	97,9	94,4	96,1	94,7
Raumgeschwindigkeit (h ⁻¹)	380	850	410	900	150	140
<u>Produktausbeute:</u> (g/Nm ³)						
Methan	11,2	10,8	16,2	8,8	13,6	13,5
Äthan	3,7	2,3	3,7	1,5	3,3	5,5
Äthylen	12,4	10,5	12,8	12,9	18,0	14,3
Propan	2,0	1,6	2,3	1,1	2,1	2,8
Propylen	22,7	16,4	20,4	18,9	25,6	26,4
n + (1) Butan	1,7	2,2	1,7	1,0	2,0	2,3
Buten 1	14,8	14,0	13,4	14,8	19,5	20,7
iso Buten	2,4	1,4	1,6	0,7	1,0	1,4
cis Buten	1,5	2,1	1,2	0,9	1,1	1,4
Pentan	1,3	1,4	1,7	2,4	1,5	1,2
Penten -1	13,6	15,2	14,8	8,9	10,2	8,8
CO ₂	396,6	400,4	236,6	416,0	434,0	434,0
C ₂ - C ₄ -Olefine	53,8	44,4	49,4	48,2	65,2	64,1
C ₁ - C ₄ -Paraffine	18,6	16,9	23,9	12,4	21,0	24,1
Olefine in der Gasphase (Gew %)	74,3	72,4	67,4	79,5	75,6	72,7

Tab. 5.9. Synthesebedingungen und Produktausbeuten von FT-Katalysatoren auf Eisen-Whisker-Basis

Ein Katalysator mit hoher Aktivität und der erwünschten Selektivität ist technisch natürlich erst dann interessant, wenn diese Eigenschaften bei Reaktorbetrieb in ausreichend langen Zeiträumen unverändert bleiben. Für die Katalysatorbeurteilung ist deshalb die sogenannte Standzeit von größter Wichtigkeit.

Zur Erreichung möglichst langer Standzeiten experimentierten wir deshalb mit Eisen-Whisker-Pellets, die sich mit thermisch und mechanisch hoher Stabilität durch Verpressen relativ einfach herstellen lassen. Bei Langzeitversuchen konnten wir feststellen, daß die Tablettierung von Whisker-Katalysatoren zu einem stabilen Verhalten bei der Synthese führt. Die Abb. 5.35. zeigt, daß die Aktivität (dargestellt am $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz des eingesetzten pelletierten mit K (0,3%), Co (0,5 %) und S (0,1 %) dotierten Whiskerkatalysators) während des Dauerbetriebes im Festbett-Laborreaktors keine Zeitabhängigkeit aufwies.

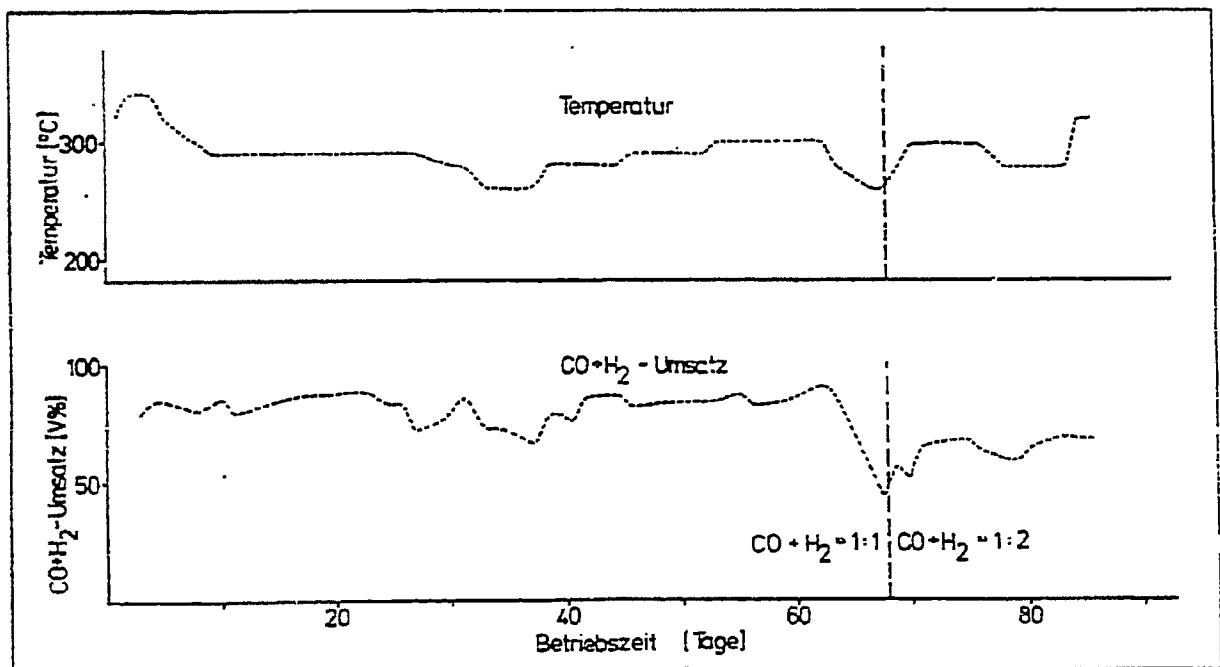


Abb. 5.35. Langzeitverhalten eines pelletierten Eisen-Whisker-Katalysators im Festbett-Laborreaktor

Auch bei der Selektivität zeigte der Katalysator bis zum Abbruch des 3-monatigen Langzeitversuches keine wesentlichen Veränderungen. Eine typische Verteilung des Produktspektrums (Gasphase) während des Dauerbetriebes ist in der Tab. 5.9., Beispiel 6 zu sehen.

Synthesebedingungen	Festbett		Flüssigphase		
Synthesegas CO:H ₂	10:9	10:9	12:7	12:7	12:7
Druck (bar)	10	10	10,5	10	10
Temperatur (°C)	280	300	300	320	340
Raumgeschwindigkeit (V/Vh)	190	230	71	140	160
CO-Umsatz (%)	98	98	92	91	94
Ausbeuten (g/Nm ³)					
CH ₄	11,5	14,2	9,7	11,3	14,6
C ₂ H ₆	3,2	3,8	3,1	3,1	3,5
C ₂ H ₄	13,6	14,6	10,9	12,1	13,1
C ₃ H ₈	1,9	1,9	1,6	1,7	1,9
C ₃ H ₆	22,5	23,5	20,9	21,4	22,0
iso C ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-
n-C ₄ H ₁₀	1,7	0,2	1,6	1,6	1,8
1-C ₄ H ₈	18,3	17,9	18,9	19,6	20,5
iso C ₄ H ₈	1,0	0,9	1,3	1,1	1,1
cis C ₄ H ₈	1,2	1,0	1,4	1,4	1,4
C ₂ - C ₄ Paraffine	7,1	7,5	6,5	6,5	7,5
C ₂ - C ₄ Olefine	56,6	57,9	53,4	55,5	58,1
C ₁ - C ₅ Kohlenwasserstoffe	90,7	94,7	88,5	93,8	101,3

Tab. 5.10. Syntheseergebnisse eines Eisen-Whisker-Katalysators im Festbett- und im Flüssigphase-Laborreaktor

Die Änderungen von Syntheseparametern wie Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit und H_2/CO -Verhältnis führten nach unseren Untersuchungsergebnissen nur in beschränktem Ausmaß zu relativen Verschiebungen innerhalb eines Produktspektrums. Gravierende Selektivitätsänderungen ließen sich nur über Katalysatorvarianten erreichen.

Die Anwendung einer anderen Syntheseverfahrenstechnik führte ebenfalls nicht zu einer wesentlichen Selektivitätsverschiebung. Die Tab. 5.10. zeigt eine Gegenüberstellung von FT-Produkten eines Katalysators in einem Festbett- und in einem Flüssigphase-Laborreaktor. Wie man feststellen kann, setzt sich der überragende Katalysatoreinfluß auf die Produktpaletten durch und überdeckt die unterschiedlichen Verfahrenstechniken. Die Ergebnisse im Flüssigphasenreaktor sind mit denen des Festbettreaktors bei Einsatz eines identischen Katalysators sehr ähnlich.

5.6. Versuch der Korrelation von Syntheseverhalten im Laborreaktor mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen

Im folgenden soll versucht werden, eine Verknüpfung der Ergebnisse aus den physikalisch-chemischen Untersuchungen mit den Produktspektren der Synthese zu schaffen.

Abb. 5.36. zeigt, daß bereits anhand der Massenspektren nach vorheriger Belegung des Katalysators mit CO und H₂ und anschließender Desorption der Primärprodukte qualitative Aussagen über das Syntheseverhalten möglich sind. Hierbei wird ein besonders hydrieraktiver Katalysator (reines Eisenpulver mit 6,7 m²/g BET-Oberfläche) mit einem für Olefine selektiven Katalysator (K-9) verglichen. Die hochaufgelösten Teilspektren wurden unter gleichen Belegungsbedingungen bei einer Desorptionstemperatur von 260°C erhalten.

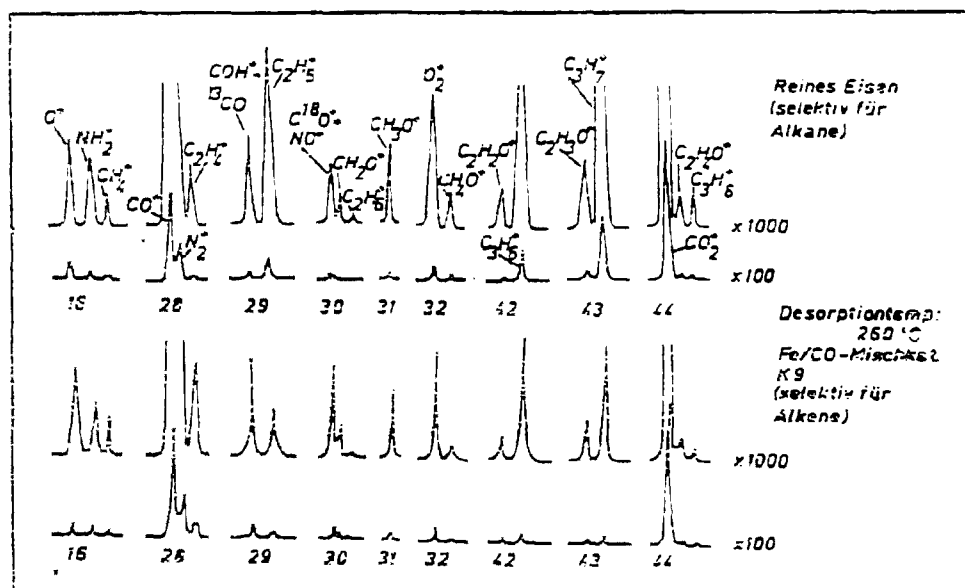


Abb. 5.36. Vergleich der Desorptionsspektren bei 260°C nach Belegung mit CO:H₂ = 1 : 1 bei RT und 760 Torr, Belegungszeit: 30 min; Aufheizrate: 40°C/min

Klar erkennbar beim hydrieraktiven Katalysator sind die hohen Intensitäten der $C_2H_5^+$ - und $C_3H_7^+$ - Peaks, die im Vergleich zu den $C_2H_4^+$ - und $C_3H_6^+$ -Intensitäten um den Faktor zwei höher liegen. Die $C_2H_4^+$ - und $C_3H_6^+$ -Fragmente sind nicht unbedingt für Alkene spezifisch, sowie auch die $C_2H_5^+$ - und $C_3H_7^+$ -Fragmente nicht für Alkane spezifisch sind. Vergleicht man jedoch in der Literatur die Massenspektren gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, so ist der Beitrag der 'ungesättigten' Fragmente $C_2H_4^+$ und $C_3H_6^+$ bei den ungesättigten Verbindungen (mit Ausnahme beim Äthan) weitaus höher.

Der Einfluß von Katalysatorzusätzen (Kalium, Gold, Schwefel) auf die Kohlendioxidbildung wurde mit Adsorptionsexperimenten von Kohlenmonoxid bzw. einem Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie mittels eines direkt am Massenspektrometer angeflanschten Reaktors untersucht. Die im folgenden beschriebene Übereinstimmung von Ergebnissen aus den Syntheseversuchen mit den experimentellen Befunden der Desorptions- und Flanschreaktor-Untersuchungen zeigt, daß unter den gewählten Meßbedingungen Aussagen über den Reaktionsverlauf möglich sind.

Die Adsorptionsexperimente mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hatten gezeigt (s. Abb. 5.10.), daß die alleinige Zugabe von Gold zum polykristallinen Eisen-Whisker eine Verringerung sowohl der CO-Aufnahme als auch der CO_2 -Bildungsrate bewirkt. Bei der kombinierten Dotierung mit 1 % Kalium und 5 % Gold wird jedoch durch den Einfluß des Kaliums eine verstärkte CO-Aufnahme im Vergleich zum undotierten Whisker beobachtet. Gleichzeitig tritt eine Aktivitätssteigerung hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen (CH_3O^+) auf. Jedoch nimmt aufgrund der hohen Kohlenmonoxid-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche ebenfalls die Kohlendioxid-Bildungsrate zu.

Die gleichen Effekte wurden ebenfalls bei Durchfluß eines Gemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 10 Torr im Flanschreaktor erhalten: in Übereinstimmung mit der Literatur³¹⁾ bewirkt die Zugabe von 0,2 % Kalium eine Erhöhung der Kohlendioxid-Bildungstendenz. Durch die weitere Zugabe von 5 % Gold wird der Einfluß des Kaliums jedoch wieder kompensiert; meßbare Kohlendioxidmengen entstehen erst oberhalb 500 K (s. Abb. 5.14.).

Tab. 5.11. Einfluß des Goldes auf die CO₂-Bildungsrate unter Synthesebedingungen

	Whisker B + 1 % K + 5 % Au	Whisker B + 1 % K
Verhältnis CO : H ₂	10 : 9	10 : 9
Temperatur (°C)	320	320
Druck (bar)	10	10
CO - Umsatz (%)	55	94,4
Raumgeschw. (h ⁻¹)	620	680
Ausbeuten g/Nm ³ (CO+H ₂)		
C ₁ - C ₅	74,3	71,9
CO ₂	184	416

Der Einfluß des Goldes auf die CO₂-Bildungsrate wird durch die Ergebnisse am Laborreaktor bestätigt. In Tab. 5.11 sind die Analysenwerte gegenübergestellt, die an einem Kalium und Gold dotierten und an einem Kalium dotierten Kontakt erhalten wurden.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Tab. 5.11. zeigt, daß der Kohlenmonoxidumsatz am golddotierten Kontakt bei annähernd gleicher Raumgeschwindigkeit um die Hälfte geringer ist als am goldfreien Kontakt. Der höhere Kohlenmonoxidverbrauch am goldfreien Kontakt führt jedoch hauptsächlich zur Bildung des unerwünschten Nebenproduktes Kohlendioxid.

Tab. 5.12.

Einfluß des Schwefels auf das Produktspektrum			
Katalysator:	97 % Fe-Whisker		
	2 % Co		
	1 % K		
Schwefelgehalt (%)	0,1	0	
Verhältnis CO:H ₂	10:9	10:9	
Temperatur (°C)	280	280	
CO-Umsatz (%)	94,4	98,7	
CO+H ₂ -Umsatz (%)	81,0	88,2	
Druck (bar)	10	10	
Raumgeschwindigkeit (h ⁻¹)	900	700	
Ausbeuten	[g/Nm ³ (CO+H ₂)]		
Methan	8,6	17,3	
Ethan	1,5	5,6	
Ethylen	12,9	9,6	
Propan	1,1	3,1	
Propylen	18,9	20,1	
n-Butan	1,0	3,0	
Buten-(1)	14,8	19,1	
iso-Buten	0,7	1,7	
cis-Buten	0,9	0,3	
n-Pentan	2,4	1,5	
Penten-(1)	8,9	18,5	
CO ₂	416	407	
Σ C ₂ -C ₅ -Olefine	57,1	73,3	
Σ C ₁ -C ₅	71,9	104,2	
C ₂₊	157,2	162,5	

Tab. 5.13.

Einfluß des Synthesedruckes auf das Produktspektrum				
Katalysator: (K95)	97,9 % Fe-Whisker			
	1 % Kalium			
	1 % Gold			
	0,1 % Schwefel			
Synthesebedingungen:	320°C, CO:H ₂ = 10:9			
Synthesedruck (bar)	10	8	6	
CO-Umsatz (%)	96,5	95,7	96,9	
CO+H ₂ -Umsatz (%)	84,7	82,5	84,0	
Raumgeschwindigkeit (h ⁻¹)	570	620	404	
Ausbeuten	[g/Nm ³ (CO+H ₂)]			
Methan	11,6	9,6	14,2	
Ethan	4,4	2,8	5,4	
Ethylen	11,9	13,1	15,9	
Propan	2,1	1,7	2,4	
Propylen	23,9	22,3	30,0	
iso-Butan	0,2	0,2	0,3	
n-Butan	2,0	1,6	2,1	
Buten-(1)	22,1	20,6	26,3	
iso-Buten	2,3	1,7	2,6	
cis-Buten	1,9	1,6	1,8	
n-Pentan	1,9	3,3	2,0	
n-Penten-(1)	16,8	15,5	17,9	
CO ₂	427	430	436	
Σ C ₂ -C ₅ -Olefine	78,9	74,7	94,5	
Σ C ₁ -C ₅	101,1	94,0	120,9	
C ₂₊	159,6	159,1	157,3	

Ähnlich gute Übereinstimmungen von Ergebnissen aus Synthese- und Flanschreaktorversuchen wurden bei den Experimenten erhalten, die die Rolle des Schwefels als Katalysatorgift untersuchten. Bei Durchfluß sowohl von Kohlenmonoxid als auch eines Gemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Flanschreaktor durchläuft die Kohlendioxidbildungsrate im Gegensatz zu schwefelfreien Kontakten ein Maximum (s. Abb. 5.16.). Dieser Effekt wurde damit erklärt, daß neben einer simplen Blockierung von Oberflächenplätzen für die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption der Anteil an dissoziativ adsorbiertem Kohlenmonoxid abnimmt.

Eine behutsame Vergiftung des Katalysators mit Schwefel sollte daher im Einklang mit den Überlegungen zum Mechanismus der Methanbildung (s. 5.2.) die Methanausbeute verringern. Die in Tab. 5.12. zusammengestellten Ergebnisse, die bei Syntheseversuchen im Laborreaktor erhalten wurden, bestätigen die oben genannten Überlegungen. Gleichzeitig verschiebt sich in Anwesenheit von Schwefel aufgrund der verringerten Hydrieraktivität das Produktspektrum zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Der Einfluß des Synthesedruckes auf das Produktspektrum bei Verwendung eines mit Schwefel vergifteten Katalysators ist in Tab. 5.13 wiedergegeben. Man beobachtet mit abnehmendem Synthesedruck eine Zunahme des Anteils an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Verringerung des Methananteils. Dies steht im Einklang mit dem in Abb. 5.34. aufgeführten Mechanismus.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Pichler u. H. Schulz, Chem. Ing. Techn. 42, 1162 (1970)
- 2 H. H. Storch, N. Golumbic und R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", John Wiley and Sons. Inc., New York, N. Y. 1951
- 3 J. F. Harold, R. W. Roberts, E. R. Rissmann, J. Phys. Chem. 71, 343 (1967)
- 4 J. Bagg, F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 51, 1071 (1955)
- 5 G. Wedler, F. J. Bröcker, Z. Phys. Chemie (Frankfurt am Main) 75, 299 (1971)
- 6 G. Wedler, H. Papp und G. Schroll, Journal of Catalysis 38, 153 (1975)
- 7 W. H. Baldwin, J. B. Hudson, J. Vac. Sci Technol. 8, 49 (1971)
- 8 J. T. Yates, T. E. Madey, J. Chem. Phys. 54, 4969 (1971)
- 9 G. Blyholder und L. D. Neff, J. Phys. Chem. 66, 1664 (1962)
- 10 H. Kölbel, G. Patschke und H. Hammer, Brennstoff-Chemie 47, 4 (1966)
- 11 H. Kölbel, H. Rohberg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1101 (1975)
- 12 F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff-Chemie 7, 97 (1926)
- 13 S. R. Craxford und E. K. Rideal, J. Chem. Soc. 1604 (1939)
- 14 M. Araki, V. Ponec, Journal of Catalysis 44, 439 (1976)
- 15 E. G. Schlosser: Chem.-Ing.-Technik Nr. 12 (1959)
- 16 H. J. Schladitz, D. P. 1224934, VSP-J441418
- 17 F. M. Lord, J. S. Kittelberger, Surface Sci. 43, 173 (1974)
- 18 R. D. Kelley, T. E. Madey, J. D. Yates, J. of Catalysis 50, 301 (1977)
- 19 G. Blyholder und L. D. Neff, J. of Catalysis 2, 138 (1963)
- 20 H. Schulz, Persönliche Mitteilung
- 21 V. Ponec, Catal. Rev. 11, 1 (1975)
- 22 W. M. H. Sachtler: 13 Tutzing-Symposium der Dechema vom 8. - 11. März 1976 über "Elektrochemische und katalytische Prozesse"
- 23 M. E. Dry and G. J. Oosthuizen Journal of Catalysis II (1968)
- 24 H. Pichler und E. Kater; Brennstoff-Chemie Nr. 12 (1969)
- 25 O. Schneider, Diplomarbeit, Bonn 1979
- 26 A. Z. El Deen, Jochen Jacobs und M. Baerns "Kinetische Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese" Chem.-Ing.-Techn. MS 643/78

- 27 E. Schulz, B. Ramananda und M. Elstner: Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie: Nr. 10 (1970)
- 28 Th. Dittrich, Diplomarbeit, Bonn 1976
- 29 Kölbel, Ackermann, Engelhardt; Neue Entwicklungen zur Kohlenwasserstoffsynthese, Erdöl und Kohle 1956
- 30 Erdöl und Kohle 8. Jahrg./Dez. 1955/Nr. 12
Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese-Reaktion mit Hilfe der C-Bilanz-Rechenmethode
- 31 W. Brötz, W. Z. Rottig, Z. Elektrochemie 56, 896 (1952)

Tabellenverzeichnis

5. 1. Änderung der Produktausbeute von FT-Katalysatoren auf Fe-Whisker-Basis durch Dotierung mit Kalium und Gold
5. 2. Bruchteil des auf der Oberfläche verbliebenen CO in Abhängigkeit von der Vorheizbedingung
5. 3. Abhängigkeit des Verhältnisses $N_{\text{coad}}/N_{\text{präd}}$ von der Oberflächenkonzentration
5. 4. Abhängigkeit des Isotopenaustauschgrades vom Bedeckungsgrad nach Ad- und Desorption einer $^{13}\text{CO}/^{18}\text{O}$ -Mischung
5. 5. Veränderung der Massenintensitätsverteilung (QMS) von $\text{D}_2\text{C} = \text{CH}_2$ durch Ad- und Desorption an einem reduzierten Eisenfällungskatalysator
5. 6. BET-Oberflächen von FT-Fällungskatalysatoren vor und nach der Reduktion
5. 7. Chemische Zusammensetzung von FT-Katalysatoren
5. 8. Spezifische Oberfläche und Selektivität von FT-Katalysatoren
5. 9. Synthesebedingungen und Produktausbeuten von FT-Katalysatoren auf Eisen-Whisker-Basis
- 5.10. Syntheseergebnisse eines Eisen-Whisker-Katalysators im Festbett- und im Flüssigphase-Reaktor

- 5.11. Einfluß des Goldes auf die CO_2 -Bildungsrate unter Synthesebedingungen
- 5.12. Einfluß des Schwefels auf das Produktspektrum
- 5.13. Einfluß des Synthesedruckes auf das Produkt auf das Produktspektrum

Abbildungsverzeichnis

3. 1. Reaktionsmechanismus nach Pichler und Schulz ¹⁾
3. 2. Reaktionsmechanismus nach Anderson, Golumbic-Storch ²⁾
4. 1. Schema des Analysatorsystems
4. 2. Gesamtapparatur für massenspektrometrische Untersuchungen
4. 3. Desorptionsapparatur
4. 4. Prinzip der Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche
4. 5. Aufbau der Adsorptionsapparatur zur Bestimmung der BET-Oberfläche
4. 6. Aufbau des Festbett-Laborreaktors
4. 7. Drehventil zur Dosierung von Gasen im "on-line"-Verfahren
4. 8. Aufbau des Flüssigphase-Laborreaktors
4. 9. Durchlichtphotographien von polykristallinen Fe-Whiskern
4. 10. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines polykristallinen Fe-Whiskers

5. 1. Desorptionsseptkrum von CO und CO₂ nach 60 min.
Belegung mit CO bei 760 Torr und 300 K. Aufheizrate: 20°C/min, promotorfreier Eisenfällungskatalysator
5. 2. Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO₂
Katalysator: polykristalliner Eisen-Whisker
Aufheizrate: 40°C/min, Belegung: 30 min. mit CO bei 760 Torr und 293 K, BET-Fläche: 35 cm²
5. 3. Desorptionsspektrum nach Belegung mit CO
Katalysator: polykristalliner Fe-Whisker mit 5 % Au und 1 % K dotiert
Belegung: 60 min, bei 293 K und 760 Torr
Aufheizrate: 40°C/min.
5. 4. Desorptionsspektren nach Belegung eines Eisen-Kobalt-Fällungskatalysators mit Formaldehyd
5. 5. Bildungsraten bei der Zersetzung von Äthanol an einem Eisen-Kobalt-Fällungskatalysator
5. 6. Desorptionsspektren nach Belegung mit CO + H₂ (1 : 1) bei 293 K, 60 min mit 760 Torr
Katalysator: Fe-/Co-Fällungskatalysator
Aufheizrate: 40°C/min.
5. 7. Intensitätsverlauf verschiedener Fragmente nach Belegung eines promotorfreien Eisen-Fällungskatalysators mit 760 Torr x 60 min.
CO + H₂ (1 : 1); Aufheizrate: 40°C/min.
5. 8. Thermische Desorptionsspektren von CO, CO₂, CH₄ und CH₃O⁺ nach Belegung mit CO + H₂ (1 : 1). Aufheizrate: 24°C/min., polykristalliner Eisen-Whisker (undotiert), BET-Fläche: 35 cm²

- 5. 9. Zeitlicher Verlauf der Bildungsraten aus Abb. 5.8.
- 5.10. Desorptionsspektrum nach Belegung mit CO + H₂ (1 : 1) bei 293 K und 760 Torr. Belegungszeit: 30 min., Aufheizrate: 22,2^oC/min.; polykristalliner Eisen-Whisker dotiert mit Gold (5 %)
- 5.11. Desorptionsspektrum nach Belegung mit CO + H₂ (1 : 1) bei 293 K und 760 Torr; Belegungszeit: 30 min; Aufheizrate: 22,2^oC/min.; polykristalliner Eisen-Whisker, dotiert mit Au (5 %) und K (1 %)
- 5.12. CO₂-Bildungsraten als Funktion der Temperatur
- 5.13. Arrhenius-Plots aus Abb. 5.12.
- 5.14. CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur
- 5.15. Arrhenius-Plots aus Abb. 5.14.
- 5.16. CO₂-Bildungsrate als Funktion der Temperatur an einem mit S (0,1 %) vergifteten Eisen-Whisker K (1 %)
- 5.17. Adsorption von CO an einem undotierten Eisenfällungs-katalysator
- 5.18. CO-Desorptionsspektren nach CO-Adsorption an einem reduzierten, promotorfreien Eisenfällungskatalysator
- 5.19. Arrhenius-Diagramm der CO-Desorptionskurven aus Abb. 5.18.
- 5.20. Desorptionsspektren nach Adsorption von ¹³CO und C¹⁸O
- 5.21. Desorptionsspektrum eines mit ¹³CO (präadsorbiert) und C¹⁸O (coadsorbiert) belegten Katalysators nach Vorheizung

- 5.22. Intensitäten der Massenlinien einer $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Mischung
- 5.23. Desorptionsspektrum nach Adsorption eines $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ -Gemisches
- 5.24. Desorptionsspektrum nach Adsorption von Äthylen an einem reduzierten Eisenfällungskatalysator
- 5.25. Arrhenius-Diagramm für das Desorptionsspektrum der Abb. 5.24.
- 5.26. Desorption von Äthylen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Abpumpzeit
- 5.27. Desorptionsspektrum nach Adsorption von CO_2 an einem reduzierten Eisenfällungskatalysator
- 5.28. Oberflächenentwicklung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei Temperung und Reduktion
- 5.29. Desorptionsspektrum $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- 5.30. CO-Adsorption an $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nach jeweils 2stündiger Reduktion in Temperaturabschnitten
- 5.31. CO-Adsorption an schrittweise reduziertem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit der BET-Oberfläche
- 5.32. Oberflächenentwicklung von FT-Fällungskatalysatoren
- 5.33. Änderung von Oberfläche und Syntheseverhalten eines FT-Katalysators durch Temperung vor der Reduktion
- 5.34. Reaktionsmechanismus der Kohlenmonoxidhydrierung (FT-Synthese) an Katalysatoren auf Eisenbasis

- 5.35. Langzeitverhalten eines pelletierten Eisen-Whisker-Katalysator im Festbett-Laborreaktor
- 5.36. Vergleich der Desorptionsspektren bei 260°C nach Belegung mit CO : H₂ = 1 : 1 bei R. t! und 760 Torr
Belegungszeit: 30 min; Aufheizrate: 40°/min

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▲ **E-mail: info@ntis.gov**

▲ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
