



DE83750367

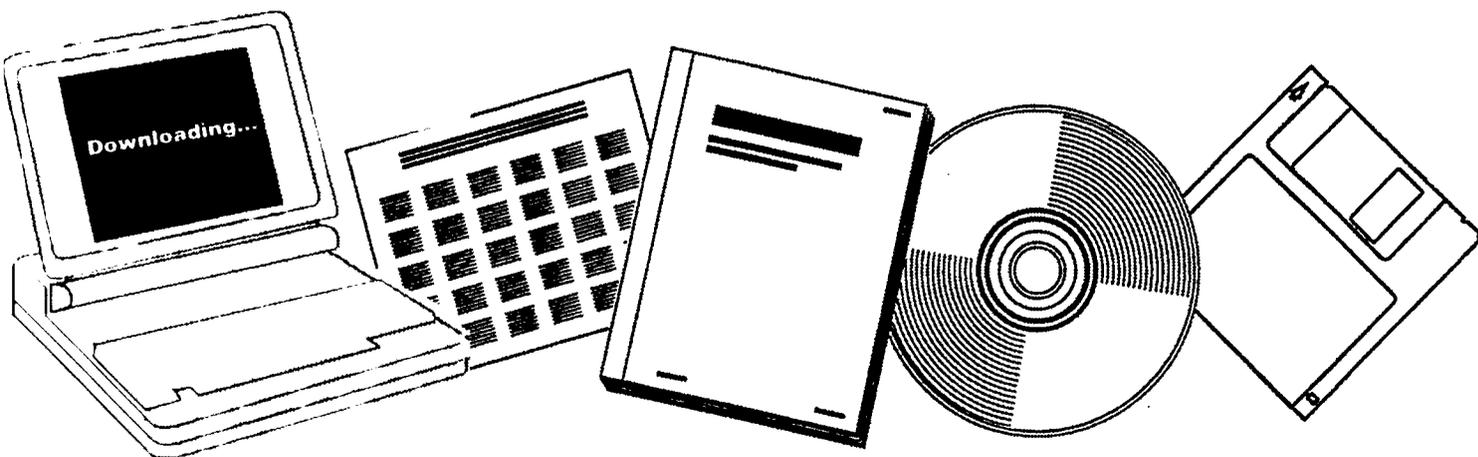
**NTIS**

One Source. One Search. One Solution.

# CATALYSTS AND RELATIONS OF SELECTIVITY FOR THE FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS

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

1980



U.S. Department of Commerce  
**National Technical Information Service**

**One Source. One Search. One Solution.**

# NTIS



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

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



### **Search the NTIS Database from 1990 forward**

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

### **Link to Full Text Documents at Government Web Sites**

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

### **Download Publications (1997 - Present)**

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

For more information visit our website:

**[www.ntis.gov](http://www.ntis.gov)**



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

DE83750367



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 07247/824600/01  
Telex 7826487 lize d

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 26,90 + MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

Druck: Repro-Dienst GmbH, Rempartstraße 11, 7800 Freiburg i. Br.

ISSN 0340-7608

BMFT-FB-T--80-124

DE83 750367

BMFT-FB-T 80-124

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 80-124

Technologische Forschung und Entwicklung

- Nichtnukleare Energietechnik -

Katalysatoren und Selektivitätslenkung

bei der Fischer-Tropsch-Synthese

von

Prof. Dr. Hans Schulz

Engler-Bunte-Institut der  
Universität Karlsruhe

Projektleiter:

Prof. Dr. Hans Schulz

November 1980

BERICHTSBLATT

Vertilab und Verkauf nur durch FachInformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, 7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2

1. Berichtsnummer BMFT-FB-T 80-124	2. Berichtsart Abschlußbericht	3. Nichtnukleare Energietechnik
4. Titel des Berichts Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch-Synthese		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Schulz, Hans		6. Abschlußdatum September 1979
		7. Veröffentlichungsdatum November 1980
8. Durchführende Institution (Name, Adresse) Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe 75 Karlsruhe Richard Willstätter-Allee 5		9. Ber.Nr.Auftraggeber
		10. Förderungskennzeichen 03E1174A/ETS0004A
		11. Seitenzahl 128
		13. Literaturangaben 24
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 20 07 06 5300 Bonn 2		14. Tabellen 12
		15. Abbildungen 71
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung (Gliederung s. Hinweise) Das System der Fischer-Tropsch-CO-Hydrierung ist durch eine Vielzahl von verknüpften Reaktionsmöglichkeiten gekennzeichnet. Sowohl in bezug auf die Variation der Katalysatoreigenschaften wie auch der Reaktionsbedingungen gibt es eine Reihe von Eingriffsmöglichkeiten zur Selektivitätsverschiebung. Als Grundlage der Selektivitätslenkung werden in dieser Arbeit Selektivitätsbeziehungen der Fischer-Tropsch-Synthese mit Kobalt- und Eisenkatalysatoren als Funktion von Temperatur, Synthesegaszusammensetzung, Druck, Verweilzeit und Verfahrensweise beschrieben. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die genaue Erfassung der Produktzusammensetzungen und die daraus abgeleiteten Produktcharakterisierungen durch Selektivitätsmerkmale: C-Zahl, Mengenverteilung, Methanbildung, Olefinanteil, Olefinisomerisierung, Gerüstverzweigung, Alkoholbildung. Es werden bisher nicht bekannte Selektivitätsbeziehungen und neue Selektivitätsgrenzen im Detail beschrieben. Die Synthese wurde in Festbett-Integralreaktoren und Differentialreaktoren durchgeführt. Ergänzende Versuche der Propanol-zersetzung wurden zur Charakterisierung der Synthesekatalysatoren herangezogen. Zur Produktanalyse wurden Methoden der Kapillargaschromatographie, teilweise in Verbindung mit Vorsäulen, entwickelt. Die Ergebnisse stellen - neben ihrer wissenschaftlichen Bedeutung - eine systematische Grundlage für die gezielte Anwendung der Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Grundstoffen der chemischen Industrie und anderen Produkten dar.		
19. Schlagwörter Fischer-Tropsch-Kohlenoxidhydrierung, Selektivitätslenkung, Kobalt- und Eisenfällungskatalysatoren, Produktanalyse durch Gaschromatographie-Methoden		
20.	21.	22. Preis DM 26,90 + MwSt.

## DOCUMENT CONTROL SHEET

1. Report No. BMFT-FB-T 80-124	2. Type of Report Final Report	3. Non-nuclear energy technology
4. Report Title Catalysts and Relations of Selectivity for the Fischer-Tropsch-Synthesis		
5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Schulz, Hans		6. Report Date September 1979
		7. Publication Date November 1980
8. Performing Organization (Name, Address) Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe 75 Karlsruhe Richard Willstätter-Allee 5		9. Originator's Report No.
		10. SMR-Reference No. 03E1174A/ETS0004A
		11. No. of Pages 128
		13. No. of References 24
12. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 20 07 05 5300 Bonn 2		14. No. of Tables 12
		15. No. of Figures 71
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract The chemical system of the Fischer-Tropsch CO-Hydrogenation is characterized by a multiplicity of interconnected reactions. Various possibilities exist for shifting the selectivity of the process towards particular directions by means of varying the catalyst properties as well as the reaction conditions. As a basis for desired alterations of product selectivity the interrelations of selectivity in the Fischer-Tropsch system with cobalt and with iron catalysts are described as a function of temperature, synthesis gas composition, pressure, residence time and type of the process. An important role in this connection has to be attributed to analytical methods for determining product composition and to the characteristics of product selectivity (product distribution to fractions of same carbon number, methane formation, olefin portion of the hydrocarbons, olefin isomerization, skeletal isomerization, formation of alcohols). New interrelations and limitations of selectivity are evaluated in detail. The synthesis has been performed in fixed bed integral and differential type reactors. Additional experiments of propanol decomposition have been made for characterization of the catalysts. Methods of capillary gas chromatography, partly in combination with precolumns, have been developed. The results given in this report are regarded as to be of scientific value. They also offer a theoretical background for the proposed application of the Fischer-Tropsch synthesis for the production of industrial organic chemicals and other products.		
19. Keywords Fischer-Tropsch-carbon monoxide-hydrogenation, fundamentals of selectivity, cobalt- and iron precipitation catalysts, product analysis through methods of gas chromatography		
20.	21.	22. Price DM 26.90 + VT.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
<u>Zusammenfassung</u>	8
1. <u>Zielsetzung und Übersicht</u>	23
2. <u>Syntheseapparaturen und Versuchsdurchführung</u>	25
2.1 Der Festbett-Integralreaktor	25
2.2 Der Festbett-Differential-Kreislaufreaktor	27
2.2.1 Allgemeines	27
2.2.2 Reaktor-Beschreibung	30
2.2.3 Prüfung des Kreislaufreaktors	35
2.3 Der Pulsreaktor	35
2.4 Versuchsdurchführung und Produktaufbereitung	38
2.5 Herstellung der Katalysatoren	39
3. <u>Analytik</u>	42
3.1 Restgasanalysen	42
3.1.1 Restgasanalysen durch Janak-Gaschromatographie	42
3.1.2 Analyse der Kohlenwasserstoffe im Restgas	44
3.1.3 Analyse der Kohlenwasserstoffe im Restgas mit vorangehender Olefinhydrierung in einer Vorsäule	46
3.2 Analyse des Kaltkondensats (Ölphase)	47
3.2.1 Trennung mit Polypropylenglykol-Kapillaren	47
3.2.2 Analyse der nachhydrierten Ölphase des Kaltkondensats an Polypropylenglykol-Kapillaren	53
3.2.3 Trennung mit Polyäthylenglykol-Kapillaren	53
3.3 Analyse der wäßrigen Phase des Kaltkondensats	56
3.4 Analyse des Heißkondensats	57

4.	<u>Versuchsauswertung</u>	59
5.	<u>Synthese mit Kobaltfällungskatalysatoren</u>	61
5.1	Aktivitäts- und Selektivitätsuntersuchungen an verschiedenen Katalysatoren mit Kobalt als Grund- metall	61
5.2	Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität	72
5.3	Einfluß des Druckes auf die Selektivität	75
6.	<u>Synthese mit Eisenfällungskatalysatoren bei mittlerem Druck</u>	84
6.1	Orientierende Versuche	84
6.2	Katalysatorcharakterisierung durch systematische Versuchsreihen	85
6.2.1	Versuchsergebnisse, Übersicht	86
6.2.2	Selektivitätsbeziehungen	86
6.2.2.1	Produkt-C-Zahlverteilung	86
6.2.2.2	Olefinanteil	90
6.2.2.3	$\alpha$ -Olefinanteil der n-Olefine	90
6.2.2.4	Verzweigungsgrad	94
6.2.2.5	Homologe Reihen der Monomethylparaffine	94
6.2.2.6	Alkoholselektivität	98
6.2.3	Selektivitätsvergleich für Eisen- und Kobalt- Katalysatoren	100
7.	<u>Syntheseversuche mit dem Kreislaufreaktor</u>	107
7.1	Variation der Synthesegas-Strömung	107
7.2	Variation der Synthesegas-Zusammensetzung	113

8.	<u>Katalysatorcharakterisierung durch Alkoholerset-</u> <u>zung im Pulsreaktor</u>	118
8.1	Allgemeines und Zielsetzung	118
8.2	Umsetzung von Propanol(1) und Propanol(2) an Ni-,Co- und Fe-Fällungskatalysatoren	118
8.2.1	Ergebnisse und Diskussion der Propanol(1)- Umsetzung	120
8.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Propanol(2)- Umsetzung	122
8.2.3	Vergleichende Propanolumsetzung an verschiedenen Eisen-Fällungskatalysatoren	123
	Verwendete Symbole	125
	<u>Literaturverzeichnis</u>	126

## Zusammenfassung

Systematische Untersuchungen über Selektivitätsbeziehungen im System der Fischer-Tropsch-Kohlenoxidhydrierung sind in diesem Forschungsvorhaben durchgeführt worden. Die Katalysatorzusammensetzung, mit Kobalt- und Eisen als Grundmetallen, wurde in bezug auf Promotoren und Träger variiert. Die Synthese erfolgte in Festbettintegralreaktoren und in einem Differentialkreislaufreaktor. Weiterhin wurde die Puls-Reaktionstechnik zur Charakterisierung der Katalysatoren durch Propanolzersetzung im Wasserstoffstrom angewendet. Der Einfluß der Versuchsparameter Temperatur, Druck,  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases und effektive Verweilzeit sowie der Reaktionstechnik (Integralreaktor/Differentialreaktor) wurde untersucht. Zur quantitativen Versuchsbewertung wurden insbesondere genaue gaschromatographische Methoden entwickelt und mit deren Hilfe dann Stoffbilanzen aufgestellt und detaillierte Selektivitätsmerkmale - Produktverteilungen, Olefinanteile, Olefinisomerisierung, Gerüstisomerisierung, Alkoholbildung - ermittelt.

## Katalysatoren

### Kobalt-Katalysatoren

Kobalt-Katalysatoren mit den Komponenten

Kobalt  
Thoriumoxid  
Magnesiumoxid  
und Aerosil

wurden durch Fällung hergestellt. Es wurde gefunden, daß synthetisches Aerosil ein sehr günstiges Trägermaterial ist, das dem von Fischer und Koch verwendeten besonders geeigneten Kieselgur S 11 noch überlegen ist. Ein Katalysator mit der Zusammensetzung  $100 Co : 3 ThO_2 : 10 MgO : 100 Aerosil$  erreichte bereits bei nur  $175^\circ C$  Reaktionstemperatur und einer relativ hohen Raumgeschwindigkeit von 933 (Liter Synthesegas bezogen auf Normalbedingungen pro Liter Katalysatorschüttung und Stunde) einen  $CO$ -Umsatz zu organischen Produkten von 55 %. Entsprechend der niedrigen Reaktionstemperatur konnte auch eine für Kobaltkatalysatoren ungewöhnlich niedrige Methanselektivität von 7,7 % C erreicht werden.

Bei diesen Mitteldruckversuchen (9 bar) ist der Produktverzweigungsgrad gering (nur 3 tertiäre C-Atome pro 1000 Produkt-C-Atome) und der Olefinanteil im Vergleich zu dem der Produkte von Eisenkatalysatoren niedrig. Die Produktverteilung ergibt bevorzugt Fraktionen im Bereich der Hartparaffine und des Dieselloils, ähnlich wie die technische Eisen-Festbetsynthese.

Kobalt-Katalysatoren mit den Komponenten Co-ThO<sub>2</sub>-Aerosil (ohne MgO) ergeben etwas mehr leichtere Kohlenwasserstoffe, aber auch mehr Methan ( ~ 12 % C). Die Erhöhung des Aerosilanteiles von 100 Aerosil pro 100 Co auf 200 Aerosil pro 100 Co führte zu einer Erniedrigung der auf die Kobaltmasse bezogenen Katalysatoraktivität auf weniger als den halben Wert.

Die massenspezifische Aktivität der Kobalt-Katalysatoren (bezogen auf Kobalt) ist wesentlich höher als die der Eisenfällungskatalysatoren (bezogen auf die Eisenmasse) (Tabelle 5.1 und 6.1). Die Flexibilität der Synthese an Kobalt-Katalysatoren ist jedoch nicht so groß. Beispielsweise ist es bislang nicht möglich, ausgesprochen olefinreiche Produkte zu erzeugen oder Produktverteilungen im Bereich kleiner C-Zahlen ohne gleichzeitige starke Methanbildung zu erhalten.

In bezug auf theoretische Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese sind die Versuche mit den Kobalt-Katalysatoren aufschlußreich. Auch nach diesen Untersuchungen sind jedoch für technische Zwecke im allgemeinen Eisenkatalysatoren als besser geeignet anzusehen.

### Eisenkatalysatoren

Eisen-Fällungskatalysatoren mit den Komponenten

Eisen

Mangan

verschiedene Aerosile

Aluminiumoxid

und Kaliumkarbonat

wurden unter Variation der Zusammensetzung und der Fällungsbedingungen hergestellt.

Die auf der Gehalt an Eisen bezogene massenspezifische Aktivität betrug bei guten Katalysatoren im allgemeinen - angegeben als Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs für die Synthese organischer Verbindungen bei 250 °C - etwa 3-4 ml CO (bezogen auf Normalbedingungen) pro Minute und Gramm Fe.

Es wurden beträchtliche Selektivitätsunterschiede mit den hergestellten Katalysatoren gefunden. Es kann besonders zwischen solchen Katalysatoren unterschieden werden, die eine Bildung von Methan und Paraffin-Kohlenwasserstoffen begünstigen und solchen, die bevorzugt Olefine und wenig Methan erzeugen. Mit solchen Katalysatoren können relativ wasserstoffreiche Synthesegase Anwendung finden, ohne daß die Methanselectivität wesentlich ansteigt. Die Alkoholselectivität ist gering (1-2 %C).

### Reaktionstechnik/Produktgewinnung (Methodenentwicklung)

Es wurden Reaktionstechniken und Methoden der Produktgewinnung für die Fischer-Tropsch-Synthese in einem kleinen Versuchsmaßstab entwickelt, der es noch gestattet, genaue Stoffbilanzen zu erstellen, so daß keine unnötig großen Mengen an Katalysatoren und Synthesegasen eingesetzt werden mußten. Diese Bedingungen erfüllen Reaktoren mit 2 bis 5 ml Katalysator-Reaktionsraum. Die Apparaturen sind bis ca. 100 bar verwendbar. Die Strömung wird bei konstant gehaltenem Druck mit Nadelventilen reguliert. Die Produkte werden in den Fraktionen

- Heißkondensat (Abscheidung im Druckteil)
- Kaltkondensat (Öl- und Wasserphase)
- Restgas

gewonnen.

Apparaturen und Festbett-Integralreaktoren dieser Art wurden in den meisten Fällen für den Katalysatortest und für kinetische Untersuchungen verwendet.

Desweiteren wurde ein Differential-Kreislaufreaktor vom Typ des Berty-Reaktors in modifizierter Form für die Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt. Hierbei war insbesondere die Bildung von unter Reaktionsbedingungen flüssigen Produkten zu berücksichtigen.

Für die Propanolumsetzung an Fischer-Tropsch-Katalysatoren in Gegenwart von, beziehungsweise mit Wasserstoff, wurde eine Apparatur mit Pulsreaktor entwickelt, bei der Druck und Strömung im Pulsreaktor unabhängig von Druck und Strömung im nachgeschalteten Gaschromatographen eingestellt werden können.

### Analytik, Versuchsauswertung

Durch Gaschromatographie, besonders durch temperaturprogrammierte Gaschromatographie mit Kapillarsäulen, läßt sich heute die Zusammensetzung der Fischer-Tropsch-Syntheseprodukte recht genau

bestimmen. Dies ist die Grundlage für das eingehende Selektivitätsstudium in dieser Arbeit. Für die verschiedenen Produktfraktionen wurden günstige Chromatographie-Bedingungen entwickelt.

#### Restgas

- 1) Janak-Analyse mit einer A-Kohle-Säule ( $H_2, CO, CH_4, N_2$ ),  $CO_2$  volumetrisch mit KOH
- 2) Kapillarchromatogramm der Kohlenwasserstoffe im Restgas von  $C_1$  bis  $C_{10}$ : Dabei Trennung der Komponenten Methan, Äthan, Äthylen durch tiefe Starttemperatur von  $-40^\circ C$ . Voranreicherung der Kohlenwasserstoffe des Restgases im Chromatographiesystem durch Kondensation mit flüssiger Luft.
- 3) Kapillarchromatogramm der Kohlenwasserstoffe des Restgases nach Hydrierung der Olefine in einer Vorsäule. Ausarbeitung von Bedingungen, unter denen das  $CO$  des Restgases die Analyse nicht stört.

#### Kaltkondensat (Ölphase)

- 4) Kapillarchromatogramm der Kohlenwasserstoffe  $C_3 - C_{15}$  in der Ölphase des Kaltkondensates
- 5) Kapillarchromatogramm der Kohlenwasserstoffe der Kaltkondensat-Ölphase unter Vorsäulen-Hydrierung der Olefine.
- 6) Chromatogramm der Alkohole in der Ölphase an einer stark polaren Kapillarsäule.
- 7) Abtrennung der Alkohole der Ölphase in einer Reaktionsvorsäule.

#### Kaltkondensat (wässrige Phase)

- 8) Kapillarchromatogramm der Alkohole und anderer organischer Sauerstoffverbindungen in der wässrigen Phase des Produktes.

#### Heißkondensat

- 9) Chromatogramm mit Auflösung nach C-Zahlen bis zur C-Zahl 48 der Produktkohlenwasserstoffe im Heißkondensat.

Die Gesamtauswertung wird auf der Grundlage von Produktmassenströmen (mg/h) als Einheit vorgenommen. Die Mengen der Produktfraktionen werden in diese Einheit umgerechnet, und aus den Analysen können dann auch die Produkt-Massenströme der einzelnen Verbindungen erhalten werden.

Da das Zahlenmaterial bereits für eine Prozeßbedingung sehr umfangreich ist, wurde ein Rechenprogramm zur optimalen Versuchsauswertung aufgestellt, mit dessen Hilfe auch eine graphische Wiedergabe der Versuchsergebnisse möglich ist. Die Vielfalt der Produktzusammensetzung wurde zu charakteristischen Darstellungen der Produkt-Selektivität verarbeitet:

- Produktverteilung auf C-Zahlfraktionen
- Olefinanteil in den C-Zahlfraktionen
- $\alpha$ -Olefinanteil in den Olefin-C-Zahlfraktionen
- Verzweigungsgrad der Produkte in den C-Zahlfraktionen
- Anteile der Verbindungen homologer Reihen der methylverzweigten Paraffine in den C-Zahlfraktionen des nachhydrierten Produktes
- Verteilung der Alkohole auf C-Zahlfraktionen

#### Selektivitätsbeziehungen und Versuchsparameter

Eine knappe Zusammenstellung der beobachteten Selektivitätstendenzen bei Variation der Versuchsparameter im Falle der Kobalt- und der Eisenkatalysatoren ist in den beiden Tabellen I und II gegeben.

#### Erklärungen zu Tabelle I

- 1) Normaldrucksynthese,  $H_2/CO = 2$  /4/
- 2) Normaldrucksynthese, /19/
- 3) Mitteldrucksynthese, 17 bar,  $H_2/CO = 1$ ,  
diese Arbeit, Tabelle 5.2
- 4) Diese Arbeit, 175 °C,  $H_2/CO = 2$ , Tabelle 5.3
- 5) Die maximale Ausbeute an Festparaffin wird bei etwa 5 bar beobachtet, diese Arbeit
- 6) Bei niedrigem Verzweigungsgrad sind Verzweigungen in 2-Stellung und 3-Stellung gegenüber denen in 4-,5- usw. -Position begünstigt, (diese Arbeit)
- 7) Bei etwa 17 bar erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einen Grenzwert
- 8) Mitteldrucksynthese bei 9 bar,  $H_2/CO = 2$ , Tabelle 5.1

Tabelle I: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität der Produktbildung bei der Synthese an Co-Katalysatoren, Änderung der Selektivitätsgröße bei Erhöhung des betreffenden Versuchsparameters: + steigend, ++ stark steigend, - fallend, -- stark fallend, o nur geringer Einfluß, +- Auftreten eines Maximums

Selektivitätsgröße	Ansteigender Versuchsparameter				
	T 170 - 205 °C	P 1 - 40 bar	H <sub>2</sub> /CO 1:1 bis 4:1	Raumgeschw. 100 - 2000 h <sup>-1</sup>	Katalysator-Aktivität
Methananteil	++ (2) + (3)	- (4)	++ (2)	o (1)	o (8)
C <sub>12</sub> <sup>+</sup> -Verbindungen	-- (2) - (3)	+- (5)	-- (2)		+ (8)
Olefine	-- (2) - (3)	++ (4)	--	++ (1)	- (8)
α-Olefine	-- - (3)	++ (4)	- (2)	++ (1)	- (8)
Alkohole	o - (3)	+ (4)	o	o (1)	- (8)
Verzweigungsgrad	+ (2) + (3)	-- (6)	+ (2)	o (1)	o (8)
Reaktionsgeschw. d. KW-Bildung	+	+ (7)	+	+	+

( ) Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Erläuterung auf S. 13

Tabelle II: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität der Produktbildung bei der Synthese an Eisen-Katalysatoren. Änderung der Selektivität bei Erhöhung des betreffenden Versuchsparameters; p = 10 bar, Raumgeschwindigkeit 450 - 600 h<sup>-1</sup> (+ steigend, ++ stark steigend, - fallend, -- stark fallend, o geringer bzw. kein Einfluß, +- Auftreten eines Maximums)

Selektivitätsgröße	Ansteigender Versuchsparameter	
	T 220 - 285 °C	H <sub>2</sub> /CO 1:1 , 2:1
Methan	++	o
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> -Fraktion	--	o
Alkohole	--	
Olefine	--	o
α-Olefine	--	-
Verzweigungsgrad	+	o
Reaktionsgeschw.	++	+

### Methanbildung

Die Methanselektivität ist eine technisch bedeutende Größe der Fischer-Tropsch-Synthese. In den meisten Fällen ist Methan ein unerwünschtes Produkt. Günstige niedrige Werte der Methanselektivität liegen mit Kobalt- sowie mit Eisenkatalysatoren bei 7 bis 12 %-C. Die Methanselektivität steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur an. Im Falle der Kobalt-Normaldrucksynthese ist der Temperatureinfluß auf die Methanselektivität sehr ausgeprägt. Bei der Kobalt-Mitteldrucksynthese wird durch eine Temperaturerhöhung von 10 °C die Methanselektivität nur leicht erhöht. Bei dem größeren CO-Partialdruck bleibt die Methanbildung bis zu höheren Temperaturen inhibiert. An Eisen-Katalysatoren ist die Methanbildungstendenz im allgemeinen geringer und hängt weniger von den Versuchsgrößen ab. Wenn allerdings zur Erzeugung kurzkettiger Moleküle die Reaktionstemperatur zunehmend gesteigert wird, erhöht sich auch die Methanselektivität. Mit steigendem Reaktionsdruck erniedrigt sich mit Kobaltkatalysatoren die Methanselektivität wahrscheinlich auf Grund des steigenden CO-Partialdruckes. Bei Kobalt-Katalysatoren und Normaldruck wird durch steigendes H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis des Synthesegases die Methanselektivität stark begünstigt. Im Gegensatz hierzu änderte sich bei der Synthese mit Eisenkatalysatoren bei Mitteldruck die Methanselektivität nur geringfügig bei Änderung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses von 2:1 auf 1:1. Es ist hiernach möglich, mit Eisenkatalysatoren eine relativ niedrige Methanselektivität auch mit wasserstoffreichem Synthesegas zu erzielen, beziehungsweise es ist bei Eisenkatalysatoren nicht nötig und auch wahrscheinlich ungünstig (wegen der Kohlenstoffbildung) mit kohlenoxidreichem Synthesegas zu arbeiten um eine niedrige Methanselektivität zu erreichen.

### C-Zahl-Produktverteilung

Die C-Zahlproduktverteilungen entsprechen nur in bestimmten Fällen den erwarteten Verteilungen für eine Kettenwachstumsreaktion mit C-Zahl-unabhängigen Wachstums- und Desorptionswahrscheinlichkeiten (abgesehen von der Methanbildung, die für diese Betrachtungsweise im allgemeinen zu hoch liegt). Es wird vermutet, daß das Wiederansteigen der Wachstumswahrscheinlichkeit im Bereich mittlerer C-Zahlen mit der C-Zahl-abhängigen Readsorption reaktiver Produktmoleküle zusammenhängt. Mit Kobalt- und auch mit Eisenkatalysatoren fällt mit steigender Reaktionstemperatur die mittlere Kettenlänge der Produktmoleküle. Mit Kobalt-Katalysatoren wurde bei steigendem Reaktionsdruck ein Maximalwert der mittleren Molekülkettenlänge beobachtet. Hohes  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases erniedrigt bei der Kobalt-Normaldrucksynthese stark die mittlere Kettenlänge der Produktmoleküle. Im Fall der Eisenkatalysatoren bei 10 bar ist das  $H_2/CO$ -Verhältnis kaum von Einfluß. Für Eisenkatalysatoren ist hiernach in den meisten Fällen das  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases kein Parameter von starkem Einfluß auf die mittlere Molekülgröße. Mit Kobaltkatalysatoren hoher Aktivität ist die Bildung langer Produktmoleküle begünstigt.

### Olefin-Produktanteile

Hauptprodukte nach Stoffklassen sind bei der FT-Synthese aliphatische Olefine und Paraffine.  $\alpha$ -Olefine haben den Charakter von Primärprodukten; Paraffine entstehen im wesentlichen durch sekundäre Olefinhydrierung. Katalysatorzentren, an denen das Kettenwachstum erfolgt, sind nicht in der Lage das Produktmolekül als Paraffin, wohl aber als Olefin, zu desorbieren. Die Olefinhydrierung verläuft dann nach Readsorption an einer zweiten Art Katalysator-Hydrierzentren.

Das häufig beobachtete Maximum des Olefinanteils in Auftra-  
gungen des Olefinanteils der Produkte über ihrer C-Zahl re-  
flektiert hiernach vor allem die Selektivität der sekundären  
Olefinhydrierung, die einerseits durch eine mit der C-Zahl  
steigende Sorbierbarkeit und andererseits durch eine bei  
kleiner C-Zahl erhöhte Reaktivität (speziell von Äthylen)  
bestimmt wird.

Durch zunehmende Reaktionstemperatur erniedrigen sich all-  
gemein die Olefin-Produktanteile, da im thermodynamischen  
Gleichgewicht Paraffine stark vorherrschen. Durch sekundä-  
re Olefinhydrierung wird besonders der Olefingehalt in der  
C<sub>2</sub>-Fraktion schon bei relativ niedriger Reaktionstemperatur  
herabgesetzt.

Mit Kobaltkatalysatoren läßt sich allgemein die sekundäre  
Olefinhydrierung nur teilweise unterdrücken. Sie erniedrigt  
sich mit steigender Temperatur, erhöht sich mit steigendem  
Druck, fällt mit steigendem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Synthesegas,  
erhöht sich mit steigender Raumeschwindigkeit und fällt  
mit steigender Katalysatoraktivität. Mit Kobalt-Katalysato-  
ren ist es relativ leicht möglich, weitgehend hydrierte Pro-  
dukte zu erhalten.

An Eisenkatalysatoren werden durch ein steigendes H<sub>2</sub>/CO-Ver-  
hältnis die Olefine kaum schneller hydriert. Es kommt zum  
Ausdruck, daß Eisenkatalysatoren grundsätzlich schwächere  
Katalysatoren für die Olefinhydrierung sind, als Kobalt-  
Katalysatoren.

Die Selektivität für  $\alpha$ -Olefine ist allgemein dann hoch, wenn  
der Anteil der Olefine hoch ist.  $\alpha$ -Olefine der Synthese wer-  
den außer durch Hydrierung auch durch Doppelbindungsverschie-  
bung in Sekundärreaktionen umgesetzt. Der Isomerisierungsgrad  
der Produkte nimmt allgemein mit der C-Zahl zu.

Es ist zu beobachten, wie die Doppelbindungsverschiebung schrittweise von der  $\alpha$ -Position in die  $\beta$ -Position und weiter in die  $\gamma$ -Position verläuft. Grundsätzlich scheint auch eine Beziehung zwischen der Olefin-Hydrierung und der Methanselektivität zu bestehen. Systeme, in denen die Methanselektivität hoch ist, neigen auch dazu, die Kohlenwasserstoffe bevorzugt als Paraffine entstehen zu lassen.

### Alkohole

Alkohole sind unter den meisten Reaktionsbedingungen nur Nebenprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese. Vor allem werden primäre n-Alkohole erhalten.

Bei der Synthese mit Kobalt-Katalysatoren wurde gefunden, daß die Alkoholselektivität

- mit steigender Temperatur abnimmt
- mit steigendem Druck zunimmt
- mit steigendem  $H_2/CO$ -Verhältnis sich kaum ändert
- bei hoher Katalysatoraktivität klein ist

Bemerkenswert ist die Änderung der Verteilung der Produktalkohole auf C-Zahlen mit steigendem Synthesedruck sowie die unterschiedliche Form der Verteilung bei Kobalt- und Eisenkatalysatoren.

Mit Kobalt-Katalysatoren steigt die Alkoholselektivität mit steigendem Druck an, und es bildet sich ein Produktminimum bei  $C_3$  aus. Es ist wahrscheinlich (und wird noch geprüft), daß die Form dieser Verteilung durch eine mit steigendem Druck sich zunehmend überlagernde Oxosynthese der Produktolefine zu erklären ist, wobei der kleine Wert für Propanol auf die kleine Äthylenkonzentration im Primärprodukt zurückzuführen ist.

Mit Eisenkatalysatoren ist vor allem ein Selektivitätsabfall der Alkohole mit steigender Reaktionstemperatur zu beobachten. Die Verteilungskurve ist anders als bei Kobalt-Katalysatoren: Von einem hohen Wert für  $C_2$  fällt der Anteil höherer

Alkohole stetig mit steigender C-Zahl ab. Die Methanolanteile sind unterschiedlich, aber im allgemeinen kleiner als die von Äthanol (auf Kohlenstoffbasis).

### Verzweigungsgrad

Der Verzweigungsgrad der Produktmoleküle bestimmt erheblich den Wert und die Verwendbarkeit der Syntheseprodukte.

- Im Otto-Kraftstoff ist starke Gerüstverzweigung erwünscht.
- Im Dieselöl ist geringe Verzweigung günstig.
- Bei Chemierohstoffen ist eine möglichst niedrige Verzweigung im allgemeinen günstig.

Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt der Verzweigungsgrad. Mit zunehmendem Druck fällt der Verzweigungsgrad, und es treten im wesentlichen nur noch Methylverzweigungen in 2- und 3-Stellung auf.

Bei Kobaltkatalysatoren steigt der Verzweigungsgrad mit steigendem  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases; dies ist nicht bei Eisenkatalysatoren der Fall.

### Homologe Reihen der methylverzweigten Aliphaten

Es wurden auch die einzelnen isomeren monomethylverzweigten Paraffine im nachhydrierten Produkt bestimmt. Die erhaltenen Verteilungen sind sehr aufschlußreich für die Synthesereaktion und erlauben Rückschlüsse auf die Reaktionsschritte der Isomerenbildung. Bemerkenswert ist der Druckeinfluß auf die Selektivität (Erniedrigung des Anteils der Verzweigten mit steigendem Druck). Bei hohem Druck entstehen selektiv die homologen Reihen der 2-Methyl- und 3-Methyl-Paraffine. Dies kann mit sterischen Einflüssen begründet werden.

### Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs zu organischen Produkten

Die Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs steigt mit der Reaktionstemperatur, dem Druck (bis zu einem Maximalwert), dem  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases und der Raumgeschwindigkeit (bzw. abnehmendem Umsatz).

Hiernach ist es günstig, mit erhöhtem Druck und relativ hohem  $H_2/CO$ -Verhältnis zu arbeiten, solange die Selektivität nicht ungünstig beeinflusst wird.

### Selektivität der Synthese im Differentialreaktor

Im Kreislaufreaktor wurde bisher die Synthese in Abhängigkeit vom Kreislaufverhältnis, vom  $H_2/CO$ -Verhältnis des Frischgases und vom Frischgasdurchsatz untersucht. In bezug auf die Selektivitätsunterschiede gegenüber der Reaktion im Integralreaktor fällt die Tendenz zur Bildung kleiner Produkt-Moleküle auf sowie der relativ niedrige Olefingehalt des Reaktionsproduktes. Die Ergebnisse lassen den großen Einfluß der Reaktionsprodukte ( $H_2O, CO_2$ ) auf die Selektivität der Reaktionen erkennen.

### Propanolzersetzung

Bei der Propanolzersetzung an Fischer-Tropsch-Synthesekatalysatoren im Wasserstoffstrom im Pulsreaktor konnte das Auftreten mehrerer Teilreaktionen beobachtet werden.

- 1) Hydrogenolyse zu Propan und Wasser
- 2) Dehydratisierung zu Propen
- 3) Dehydratisierung zu Dipropyläther
- 4) Demethoxylierung zu Äthan plus Methan und Wasser

An Nickel- und Kobalt-Katalysatoren findet eine schnelle Bildung von Dipropyläther statt, die jedoch an Eisenkatalysatoren nicht beobachtet wird. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich an schwach sauren Zentren des Katalysators. Die Bildung von Propen wird

dagegen nur an den Eisenkatalysatoren erhalten. Es ist hieraus zu folgern, daß die Propenbildung aus Propanol am Eisenkatalysator nicht an ionischen Zentren abläuft. Die Demethoxylierungsreaktion ist an Nickel- und Kobalt-Katalysatoren begünstigt im Vergleich zu Eisenkatalysatoren. Unterschiede verschiedener Eisenkatalysatoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese sind auch mit Unterschieden bei der Propanolzersetzung verbunden, so daß diese Reaktion zur Charakterisierung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren dienen kann.

## 1. Zielsetzung und Übersicht

Die Fischer-Tropsch-Kohlenoxidhydrierung kann in eine Reihe verschiedener Reaktionsrichtungen gelenkt werden und erlaubt so die bevorzugte Herstellung bestimmter Produktgruppen, die je nach den lokalen Strukturen der Rohstoff- und Produktmärkte einer optimalen Anwendung entsprechen können. Beispiele sind

- Die Erzeugung von Benzin als Hauptprodukt (Ziel der großtechnischen Synthese in der Republik Südafrika).
- Die Erzeugung von hochwertigem Dieselkraftstoff. Diese Optimierung der Synthese kommt der Tendenz nach steigender Anwendung des Dieselmotors mit seinem relativ hohen thermischen Wirkungsgrad entgegen.
- Die Erzeugung von synthetischem Erdgas gemeinsam mit niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die als Rohstoffe der organischen Chemie dienen können.
- Die Erzeugung von  $\alpha$ -Olefinen mittlerer Kettenlänge als Chemiegrundstoffe.
- Die Erzeugung von bevorzugt Festparaffinen.
- Die Erzeugung von Alkoholen und Aldehyden.
- Die Erzeugung von bevorzugt Olefinen  $C_2$  bis  $C_4$  als Grundstoffen der organischen Chemie. Dieser letztgenannten Variante wird zur Zeit für die Bundesrepublik die größte Bedeutung zugemessen.

Die Rohstoff- und Energieversorgung und die entsprechende Technologieentwicklung für die nähere Zukunft können nur im internationalen Zusammenhang sinnvoll betrachtet werden. Dabei kommen der Bundesrepublik, als Staat mit hohem Technologiestandard, internationale Aufgaben bei solcher Entwicklung zukunftsorientierter Verfahren der Energie- und Rohstoffveredlung zu.

In diesem Rahmen war es besonderes Ziel des Forschungsvorhabens, die Grundlagen der Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese eingehend zu studieren und Bedingungen und Katalysatoren für eine Lenkung der Selektivität in gewünschte Richtungen zu erarbeiten.

Als Versuchstechniken wurden die Fischer-Tropsch-Synthese in Festbett-Integralreaktoren und Festbett-Kreislauf-Differentialreaktoren und die Alkoholzersetzung in Pulsreaktoren angewendet. Die Katalysatoren wurden durch Fällung aus den Salzlösungen mit Kobalt und Eisen als Grundmetallen hergestellt und in ihrer Zusammensetzung in bezug auf Promotoren und Träger systematisch variiert.

Als Grundlage der Selektivitätsstudien wurden verschiedene gaschromatographische Methoden, bevorzugt der Kapillar-Gaschromatographie, ausgearbeitet.

Die Auswertung der Versuche erfolgte nach Aktivität der Katalysatoren und besonders an Hand zuvor abgeleiteter Produkt-Selektivitätsmerkmale:

- Verteilung der Produkte nach Kettenlänge
- Kettenverzweigungen
- Olefinanteil als Funktion der Produkt-C-Zahl
- Olefinisomerisierung
- Methanbildung
- Alkoholbildung

Das Versuchsprogramm berücksichtigte neben der Variation der Katalysatorzusammensetzung eingehend auch den Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen (Partialdrucke, Temperatur, effektive Verweilzeit) auf Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität. Aus den Ergebnissen werden wesentliche Selektivitätsbeziehungen im System der Fischer-Tropsch-Synthese erkennbar, die für die technologische Verfahrensoptimierung von Bedeutung sind und die über den bisherigen Kenntnisstand wesentlich hinausgehen. Wichtige Ergebnisse der Arbeit bestehen auch in der Methodenentwicklung auf den Gebieten der Reaktionstechnik und der Produktuntersuchung sowie in der Entwicklung von Grundlagen der heterogenen Katalyse in komplexen Reaktionssystemen.

## 2: Syntheseapparaturen und Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese wurden verschiedene Versuchsanordnungen auf der Grundlage früherer Erfahrungen /1-7/ aufgebaut. Für die allgemeine Katalysatorprüfung wurden kleine Festbett-Integralreaktoren mit Druck- und Temperaturgrenzen von 100 bar und 500 °C benutzt. Für besondere kinetische Messungen wurde ein Differential-Kreislauf-Druckreaktor in Anlehnung an den Reaktortyp von J.M. Berty /8/ entwickelt. Die Katalysatorcharakterisierung durch die Reaktion der Alkoholveresterung in Gegenwart von Wasserstoff wurde in einer Versuchsanordnung mit Pulsreaktor vorgenommen. Weiterhin wurden analytische Gaschromatographie-Vorsäulenreaktoren für die Olefinhydrierung, für die Absorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe und für die Umsetzung bzw. Absorption bestimmter Gruppen von Syntheseprodukten entwickelt.

### 2.1 Der Festbett-Integralreaktor

Bild 2.1 zeigt das Fließschema einer der parallel aufgebauten Festbett-Syntheseapparaturen. Wasserstoff für die Katalysatorreduktion und Synthesegas geeigneter Zusammensetzung können über Druckminderer aus Stahlflaschen entnommen werden. Die Gase werden zur Nachreinigung über BTS-Katalysator bei 100 °C und Molekularsieb 5A bei Raumtemperatur geleitet und dem Reaktor zugeführt. Hinter dem Reaktor kann der Produktstrom zwischen zwei getrennten Produktgewinnungsanordnungen umgeschaltet werden. In einem Heißabscheider (z.B. 150 °C) werden noch unter Reaktionsdruck flüssige Produkte aufgefangen. Der Gasstrom wird zu den Feinregulier-Entspannungsventilen geleitet, die eine genaue Strömungseinstellung erlauben. In einer Kühlfalle bei 0 °C wird ein weiterer Anteil kondensierbarer Produkte vom Restgas getrennt (Kaltkondensat). Die Restgasströmungsmessung erfolgt mit einer Gasuhr und einem Seifenblasenströmungsmesser.

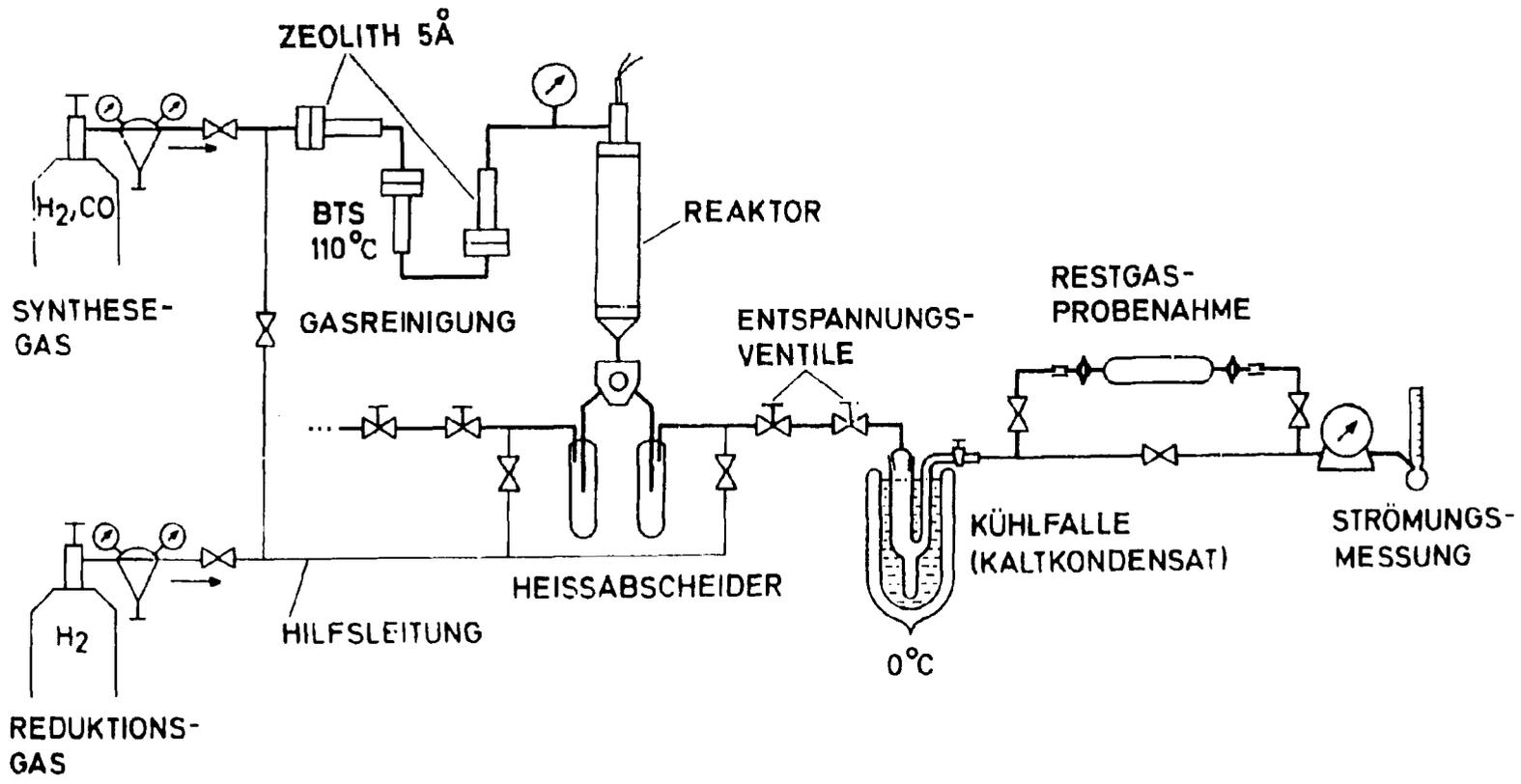


Bild 2.1: Fließschema der Labor-Synthese-Apparatur

Der Festbett-Synthesereaktor (Bild 2.2) ist für einen kleinen Versuchsmaßstab der Reaktionsführung mit 2-5 ml Katalysator geeignet. Das Reaktionsrohr von 11 mm Durchmesser und 200 mm Länge ist als Bohrung in einem V2A-Stahl-Vollmaterial mit 50 mm äußerem Durchmesser ausgeführt. Die Enden sind mit Flanschdichtungen abgeschlossen. Von oben wird ein mit einer Teflonpackung abgedichtetes Keramik-Thermoelement-Führungsrohr eingesetzt. Am unteren Reaktorende ruht die Katalysator-Stüttschicht auf einer Sintermetallplatte. Die geregelte Beheizung des Reaktors erfolgt über ein umgebendes Keramikrohr mit einer 1500 Watt-Heizwicklung.

Das Umschalt-3-Wegeventil (Bild 2.3) hinter dem Reaktor ist eine besondere Konstruktion ohne Totvolumen zum Arbeiten bis 200 °C und 100 bar. Die Abdichtung erfolgt mit Hilfe einer Teflonpreßpackung. Die Beheizung wird mit drei Heizpatronen vorgenommen.

Der Heißabscheider (Bild 2.4) im Druckteil der Apparatur ermöglicht eine störungsfreie Strömungsregulierung mit den nachfolgenden Nadelventilen, indem diese von Kondensat freigehalten werden.

## 2.2 Der Festbett-Differential-Kreislaufreaktor

### 2.2.1 Allgemeines

Arbeiten über die Brutto-Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese erlauben nur wenig Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf, da das System der Reaktionen sehr komplex ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird erheblich durch Produkthemmung beeinflusst. Mit zunehmendem Umsatz ändert sich die Selektivität der Reaktionen. Es treten auch Sekundärreaktionen der Produkte auf, so daß eine erhebliche Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Umsatzgrad beobachtet wird. Für kinetische Studien erscheint deshalb ein in bezug auf Konzentrationen und Temperaturen gradientenloser Differential-Reaktor sehr vorteilhaft /9,10/.

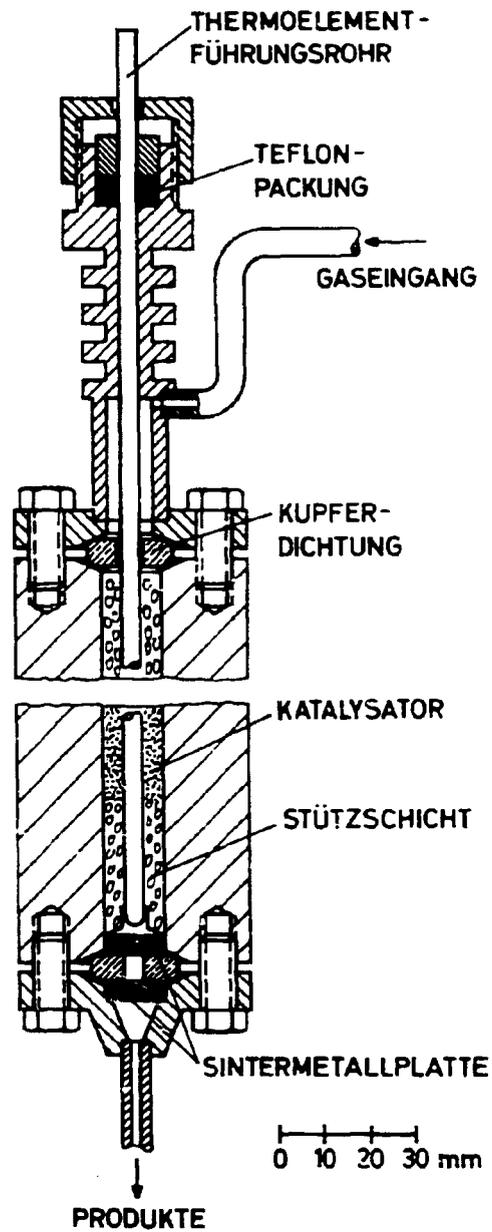


Bild 2.2: Der Labor-Festbettsynthesereaktor

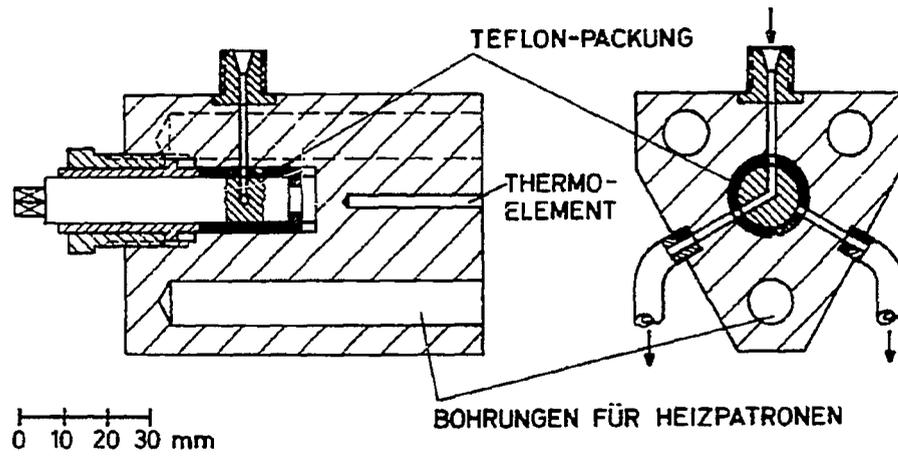


Bild 2.3: Dreiwegeventil zur Umschaltung des Produktstromes im Druckteil

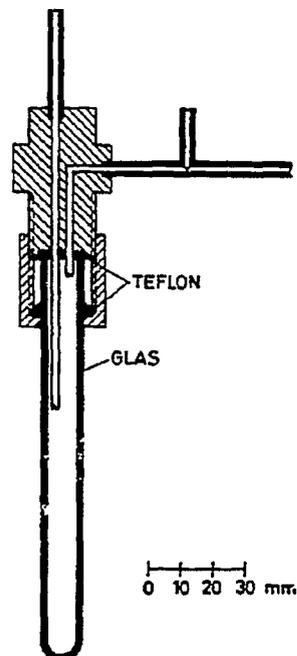


Bild 2.4: Heißabscheider für höhermolekulare Produkte

### 2.2.2 Reaktor-Beschreibung

Für Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese, bei der auch flüssige bzw. bei Raumtemperatur feste Produkte gebildet werden, sind kommerzielle Kreislaufreaktoren ungeeignet. Es wurde deshalb ein besonderer Kreislaufreaktor konstruiert mit oben liegender Antriebseinheit und mit relativ kleinen Abmessungen. Folgende Forderungen im Hinblick auf die Fischer-Tropsch-Synthese, die Reduktion der Katalysatoren und eine sichere Funktion waren zu erfüllen: Druckbeständigkeit bis 100 bar, Temperaturbeständigkeit bis 500 °C, Korrosionsbeständigkeit gegen  $H_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $CO_2$  und org. Säuren, obenliegendes Flügelrad mit Antriebswelle, Kraftübertragung durch Magnetkupplung, im Antriebs- teil Temperaturen größer 60 °C, kleiner 300 °C, strömungsgünstige Kreislaufführung, kleines Totvolumen, ausreichende Kreislauf- strömung.

Abbildung 2.5 zeigt die Reaktorkonstruktion. Der Reaktor besteht aus Oberteil (25), Unterteil (31), Flügelrad (26) und Reaktor- innenteil (30) mit innenliegendem Reaktionsraum (29). Darin liegt mit Netzen (27) gehalten der Katalysator (maximal 8 ml). Das Reaktorunterteil (31) kann mitsamt dem Innenteil (30) zum Einfüllen des Katalysators nach unten weggenommen werden.

Das Gas strömt im inneren Kreislauf vom Flügelrad (26) in einen Ringspalt, der von den Innenwänden des Reaktors (25,31) und dem Reaktorinnenteil (30) gebildet wird, gegen die untere Wandung und wird dort in den Reaktionsraum (29) umgelenkt. Das Flügelrad wird über eine Antriebswelle, an deren oberem Ende die Magnetkupplung (7,8) befestigt ist, angetrieben; diese wiederum ist über einen Keilriemen mit einem Elektromotor verbunden. Die zwischen den beiden Teilen der Zentraldrehkupplung liegende V4A-Stahlwandung schließt den Reaktionsraum druckfest von der Umgebung ab.

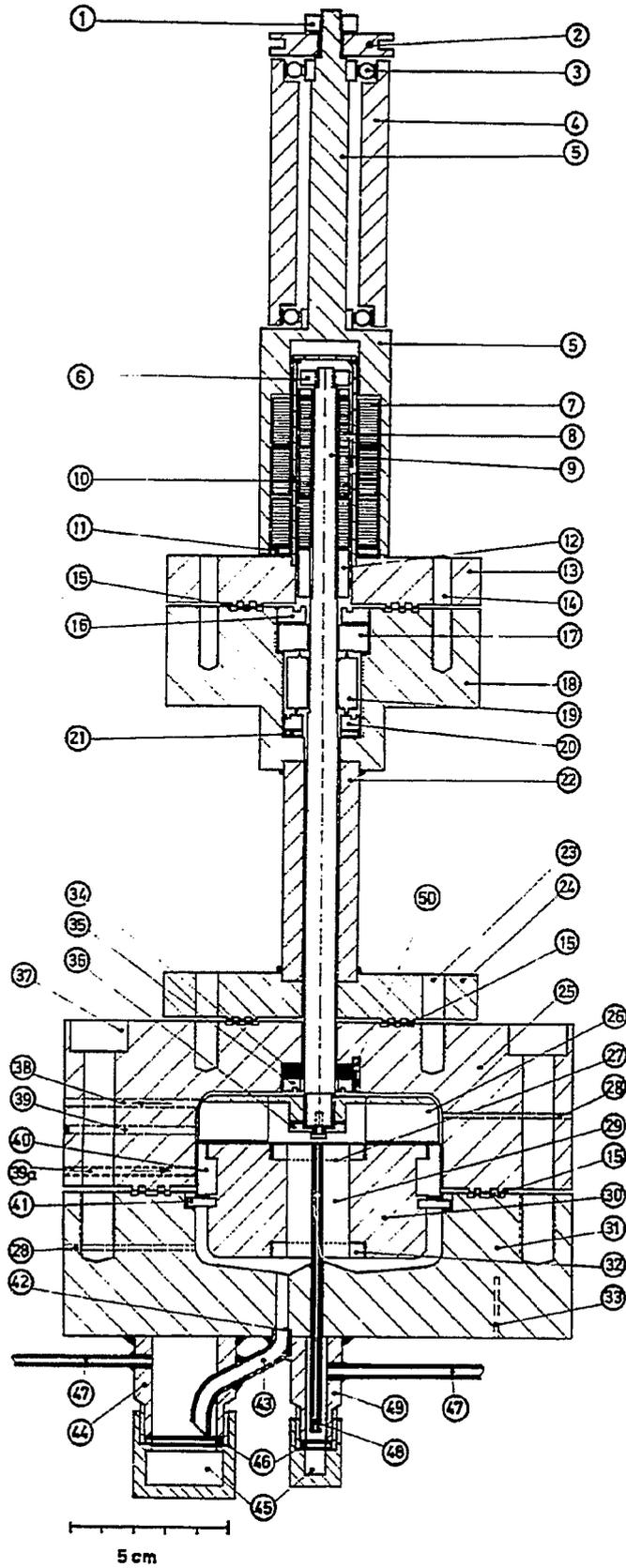


Bild 2.5: Konstruktion des Kreislaufreaktors für kinetische Messungen zur Fischer-Tropsch-Synthese

Erläuterungen zu Bild 2.5

- 1 Befestigungsschraube für Keilriemenscheibe
- 2 Keilriemenscheibe
- 3 Schulterkugellager
- 4 Führungsteil für Magnethalter, Stahl 9 S 20 K
- 5 Magnethalter für äußere Magnete, Stahl 9 S 20 K
- 6 Befestigungsschraube für innere Magnete, Stahl V4A (4571)
- 7 äußere Magnete  
 $MeO \times 6 Fe_2O_3$  Me = Ba, Sr, Pb
- 8 innere Magnete
- 9 Antriebswelle, Silberstahl (2210)
- 10 Zwischenwand, Stahl V4A (4571)
- 11 Befestigungsschraube für äußere Magnete, Stahl V4A (4571)
- 12 Höhenhalterung für innere Magnete, Silberstahl (2210)
- 13 Deckel Führungsteil, Stahl V4A (4571)
- 14 Bohrung für Schraube (Schraube: Stahl V4A M6x20, Inbus)
- 15 Dichtungsring, Feinsilber
- 16 Befestigungsschraube für oberes Seitenlager, Stahl V4A (4571)
- 17 oberes Seitenlager, Messinglegierung, Ms- Cu, Zn39, Pb3
- 18 Führungsteil, Stahl V4A (4571)
- 19 Laufring, Silberstahl (2210)
- 20 Höhenlager, Messinglegierung, Ms- Cu, Zn39, Pb3
- 21 Distanzscheibe, Messinglegierung, Ms-Cu, Zn39, Pb3
- 22 Zwischenstück, Stahl V4A (4571)
- 23 Bohrung für Schraube (Schraube: Stahl V4A M10x25, Inbus)
- 24 unteres Führungsteil, Stahl V4A (4571)
- 25 Reaktoroberteil, Stahl V4A (4571)
- 26 Flügelrad, Aluminium, Al,Cu,Mg,Pb
- 27 Netz, Edelstahl
- 28 Bohrung für Thermoelement
- 29 Reaktionsraum
- 30 Reaktorinnenteil, Stahl V4A (4571)
- 31 Reaktorunterteil, Stahl V4A (4571)
- 32 Befestigungsschraube für Netz, Stahl V4A (4571)
- 33 Bohrung für Thermoelement für Reaktorblocktemperatur
- 34 unteres Seitenlager, Elektrographit mit Bleibronze imprägniert
- 35 Befestigungsschraube für unteres Seitenlager, Stahl V4A (4571)
- 36 Befestigungsschraube für Flügelrad, Stahl V4A (4571)
- 37 Bohrung für Schraube (Schraube: Stahl V4A M12x60, Inbus)
- 38 Bohrung für Produktgas-Ableitung
- 39 ehemalige Bohrung für Synthesegas-Zuleitung
- 39a neue Bohrung für Synthesegas-Zuleitung
- 40 Gasleitbleche, Stahl V4A (4571)
- 41 Höhenhalterung für Reaktorinnenteil, Stahl V4A (4571)
- 42 Bohrung für flüssige Produkte
- 43 Flüssigkeits-Ableitungsrohr, Stahl V4A (4571)
- 44 Flüssigkeitsabscheideteil, Stahl V4A (4571)
- 45 Flüssigkeitsauffang-Behälter, Stahl V4A (4571)
- 46 Dichtring, Cu
- 47 Druckmeßleitung, Stahl V4A (4571)
- 48 Druckmeßröhrchen, Stahl V4A (4571)
- 49 Flüssigkeitsabscheideteil, Stahl V4A (4571)
- 50 Sicherungsstift, Stahl V4A (4571)

Zur Messung des Druckabfalls an der Katalysatorschicht wurden Anschlüsse für ein Differenzdruckmanometer eingebaut. Dieses ermöglicht, unter Reaktionsbedingungen die Größe der Kreislaufströmung zu kontrollieren, beziehungsweise auch eine Erhöhung des Strömungswiderstandes durch starke Paraffin- oder Kohlenstoffbildung festzustellen. Die beiden Glasrohre des bis 10 bar druckfesten Manometers wurden mit Kapillarrohren, über kleine Flüssigkeitsabscheider, auf der einen Seite durch eine Bohrung von unten mit der tiefsten Stelle des Reaktorraumes und auf der anderen Seite mit einem gleichfalls von unten durchgeführten Metallröhrchen verbunden, das durch die Katalysatorschicht bis unter das Flügelrad reichte.

Um erhöhte Drehzahlen und dadurch eine größere Kreislaufströmung ohne Gefährdung des unteren Wellenlagers zu erreichen, wurden verschiedene Lagermaterialien geprüft. Das zuvor verwendete Messinglager wurde schließlich durch ein Lager aus bleibronzeimprägnierter elektrographitierter Kunstkohle ersetzt. Zudem wurde die Welle hartverchromt, geschliffen und gemeinsam mit dem Flügelrad ausgewuchtet.

Bei Vorversuchen verursachten relativ kleine Katalysatorkörnungen und die dafür erforderlichen engmaschigen Haltesiebe vor allem bei Wachsbildung im Reaktor einen starken Druckabfall. Bei späteren Versuchen wurden dann Eisen-Fällungskatalysatoren mit relativ grober Körnung (2,5 - 3,0 mm) zwischen grobmaschigen Haltesieben verwendet. Durch eine relativ hohe Reaktionstemperatur von 240 °C wurde außerdem die Bildung höhermolekularer Produkte zurückgedrängt.

In Bild 2.6 ist der Luft-Umlauf-Thermostat zur Beheizung des Kreislaufreaktors dargestellt. Das am Boden des Ofenraumes angebrachte Flügelrad bewirkt eine Zirkulation der Luft, die mit zwei spiralförmigen Heizleitern (2 x 2400 Watt) erwärmt wird.

Das Fließschema der gesamten Syntheseapparatur entspricht demjenigen des Festbett-Integralreaktors (vgl. Bild 2.1)

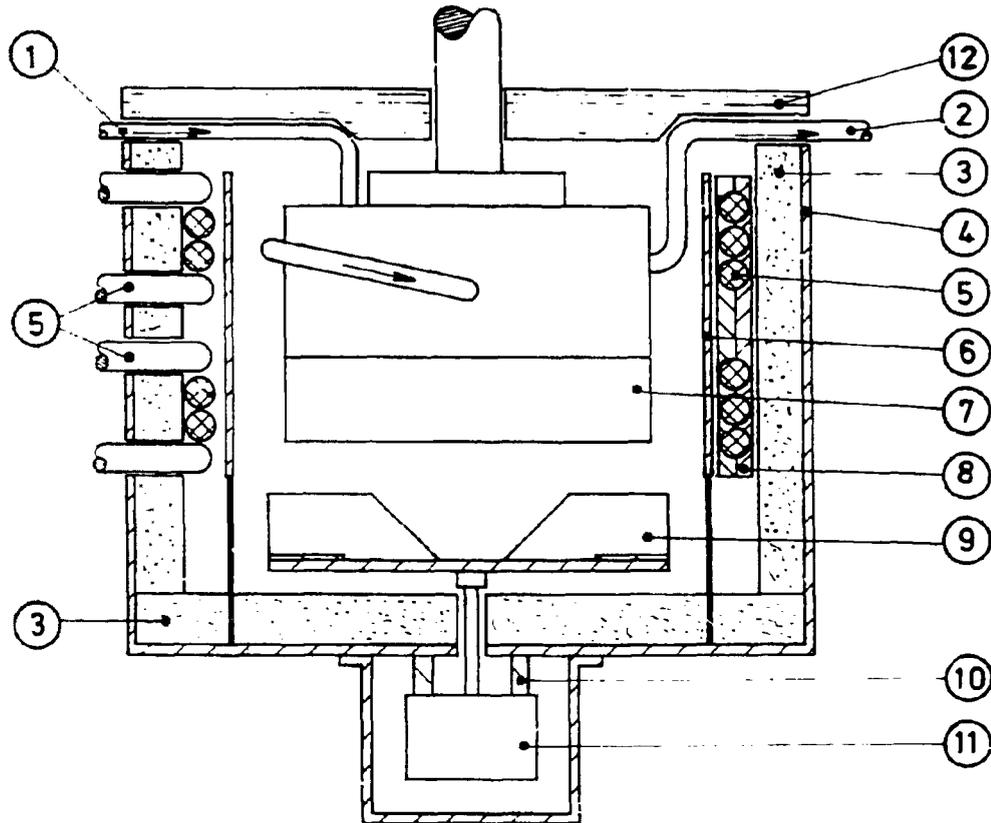


Bild 2.6: Umlauf-Luft-Thermostat für den Kreislaufreaktor

Erläuterung zu Bild 2.6

- 1 Zuleitung, Stahl V4A (4571)
- 2 Ableitung, Stahl V4A (4571)
- 3 Isoliermaterial, Cerafelt -CRF 600, 19 mm stark
- 4 Eisenblech, 2 mm stark
- 5 Heizleiterwicklung, Chromnickelstahl
- 6 Leitblech, Eisenblech
- 7 Kreislaufreaktor
- 8 Halterung für Heizleiter, Aluminium
- 9 Flügelrad, Stahlblech
- 10 Halterung für Elektromotor, Messing
- 11 Elektromotor
- 12 Abdeckung, Asbest

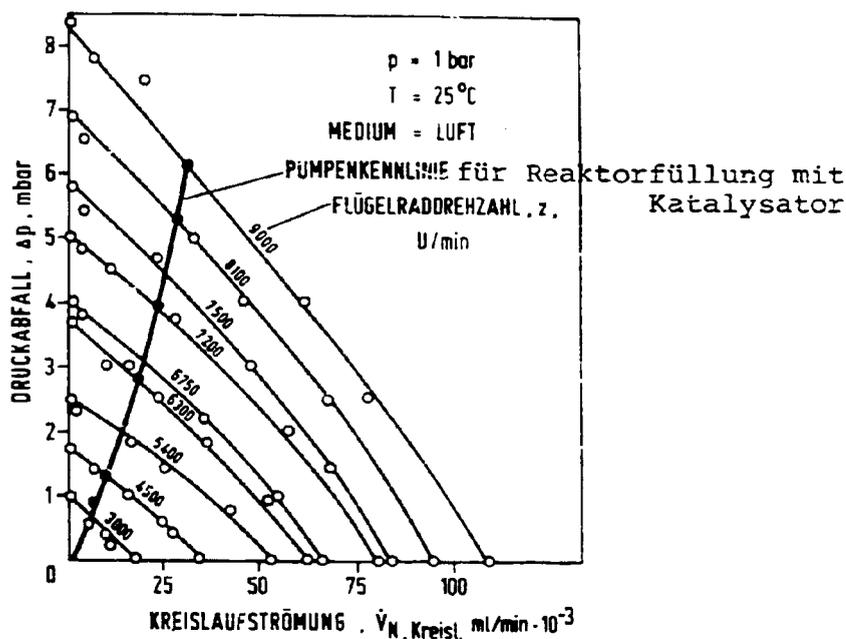
### 2.2.3 Prüfung des Kreislaufreaktors

In ersten Versuchen wurden die Dichtigkeit der Apparatur und die Laufeigenschaften der eingebauten Lager geprüft. Schließlich konnte ein Dauerbetrieb bei 9000 U/min erreicht werden.

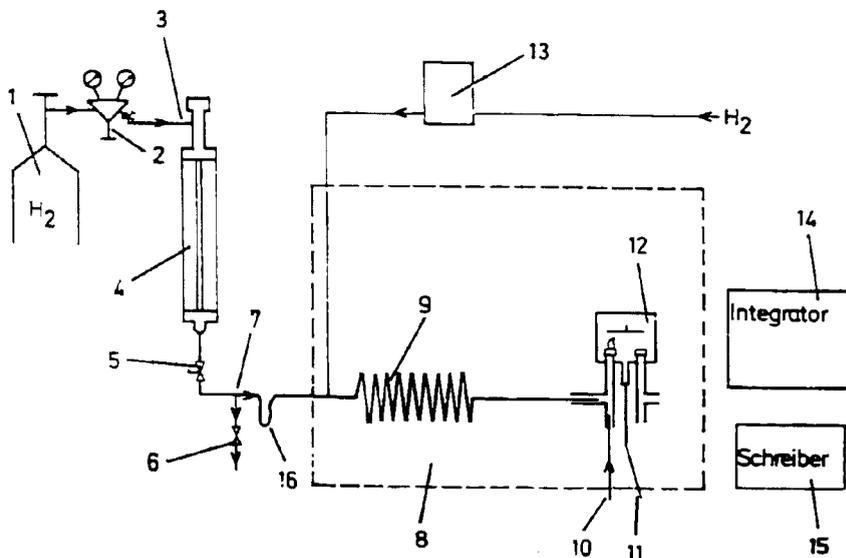
Die differentielle Arbeitsweise des Kreislaufreaktors ist ab einem "kritischen" Mindestkreislaufverhältnis von etwa 25 gewährleistet. Da eine direkte Messung des Kreislaufstroms im Reaktor nicht möglich ist, wurde mit Luft bei Normaldruck mit Hilfe eines speziellen Reaktorunterteiles aus Plexiglas eine Eichung durchgeführt. Anstelle des Katalysators wurde ein Regulierventil als variabler Strömungswiderstand verwendet. Bild 2.7 zeigt das aus diesen Messungen erhaltene Kennlinien-diagramm. Messungen mit einer Reaktorfüllung mit Eisenkatalysator ergaben die in Bild 2.7 eingezeichnete "Pumpenkennlinie". Bei 6000 U/min und der höchsten angewendeten Eingangsströmung von 100 ml/min wurde ein Kreislaufverhältnis von über 100 erreicht. Abschätzungen für Synthesegas unter Reaktionsbedingungen ergaben, daß sich der Wert dieses Verhältnisses nicht verringert, d.h. eine differentielle Arbeitsweise gewährleistet ist.

### 2.3 Der Pulsreaktor

Für die Umsetzung von Alkoholen im Wasserstoffstrom an Synthesekatalysatoren wurde ein Mikropulsreaktor in direkter Kopplung mit einem Gaschromatographen verwendet. Das Schema der Gesamtapparatur ist in Bild 2.8 wiedergegeben. Der Reaktor (Bild 2.9) hat einen Innendurchmesser von 5 mm. Er befindet sich in einem von außen beheizten Keramikrohr. Die Katalysatormenge (Kornfraktion 0,25-0,5 mm) im temperaturkonstanten Teil des Reaktors beträgt 200 mg. Die Versuche wurden bei einem Druck von 2,5 bzw. 3 bar durchgeführt. Die jeweils eingespritzte Masse der Alkohole betrug 3 µl. Die Reaktionsprodukte wurden während ca. 10 Minuten in der Kühlfalle hinter dem Reaktor durch Kondensation mit flüssiger Luft gesammelt. Durch Erhitzen der Kühlfalle auf 180 °C wurden sie verdampft und mit dem H<sub>2</sub>-Strom in die Trennsäule gespült.



**Bild 2.7:** Kennliniendiagramm des Kreislaufreaktors, Druckabfall in Abhängigkeit von der Kreislaufströmung bei verschiedenen Flügelrad-Drehzahlen



**Bild 2.8:** Schema der Gesamtapparatur zur katalytischen Umsetzung von Alkoholen im Wasserstoffstrom. 1 H<sub>2</sub>-Flasche, 2 Druckminderer, 3 Gaszuleitung, 4 Reaktor, 5 Nadelventil zur Strömungsregelung, 6 Nadelventil zur Regelung des Teilungsverhältnisses, 7 Teiler, 8 Gaschromatograph, 9 Trennsäule, 10, 11 Brenngas für FID (H<sub>2</sub>, Luft), 12 FID, 13 Druckregelung, 14 Integrator, 15 Schreiber, 16 Kühlfalle

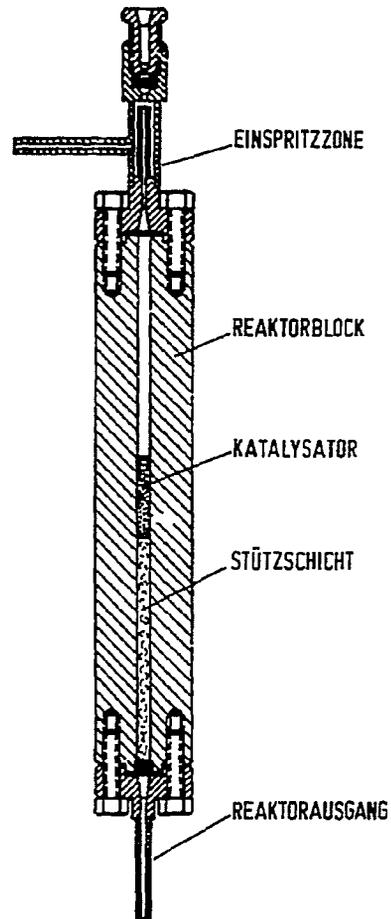


Bild 2.9: Pulsreaktor zur hydrierenden Alkoholumsetzung an  
Synthese-Katalysatoren

#### 2.4 Versuchsdurchführung und Produktaufbereitung

In die Festbett-Syntheseapparaturen wurden 2,5-5 ml des zerkleinerten Katalysators eingefüllt. Die Kobalt-Katalysatoren wurden bei 400 °C (2 h) und einer H<sub>2</sub>-Strömung von 20 l/h reduziert. Die Eisen-Katalysatoren wurden vor der Synthese zunächst im N<sub>2</sub>-Strom schnell auf 300 °C aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde eine Stunde lang mit verdünntem Wasserstoff (N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 9 : 1) und danach 15 Stunden mit reinem Wasserstoff bei 370 °C reduziert.

Nach der Reduktion wurde der Reaktor abgekühlt, auf Synthesegas umgeschaltet und dann die gewünschte Reaktionstemperatur eingeregelt. Nach Beginn der Synthese wurde zweimal täglich der Umsatz des Synthesegases kontrolliert. Um einen stationären Zustand zum Zeitpunkt der Produktgewinnung zu gewährleisten, betrug die vorherige Syntheselaufzeit zu Beginn 4 Tage und nach jeder Änderung der Bedingungen mindestens zwei Tage. Die Dauer der Produktgewinnung zur Aufstellung von Stoffbilanzen belief sich je nach Höhe des Umsatzes auf 2 bis 10 Stunden. In diesem Zeitraum wurden sämtliche anfallenden Syntheseprodukte gesammelt.

Die bei Zimmertemperatur festen Produkte fielen in flüssiger Form in Heißabscheidern an. Ihre Menge wurde durch Auswiegen ermittelt. Öl- und Wasserphase wurden durch Kühlung des entspannten Produktgasstromes auf 0 °C gewonnen. Die Menge dieser Produkte konnte durch Ausmessen ihres Volumens im kalibrierten Ansatz der Kühlfalle bestimmt werden. Als mittlere Dichte der organischen Phase wurde dabei 0,75 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Das Restgas, das außer dem nicht umgesetzten Synthesegas noch Kohlenwasserstoffe von Methan bis Decan enthielt, wurde während des Versuchszeitraumes durch hintereinandergeschaltete Gasprobenrohre geleitet, die für die spätere Analyse bestimmt waren. Die Restgasströmung wurde während der Produktgewinnung mit dem Seifenblasenströmungsmesser kontrolliert.

## 2.5 Herstellung der Katalysatoren

Bei den durchgeführten Syntheseversuchen wurden die Katalysatoren auf der Basis von Eisen oder Kobalt als Grundmetall benutzt.

Bei der Herstellung der Kobaltkatalysatoren wurde von drei wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen ausgegangen /11/.

Lösung I:     $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$     6  $\text{H}_2\text{O}$   
              $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$     6  $\text{H}_2\text{O}$   
              $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$     5  $\text{H}_2\text{O}$

Lösung II:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (in geringem Überschuß zur Fällung der Kationen in Lösung I)

Suspension III: Aerosil

Die hier benutzte Form des Aerosils hat nach Angaben des Herstellers (Fa. Degussa, Hanau) Primärteilchen mit einer mittleren Korngröße von 120 Å und eine BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g.

Die zwei Lösungen und die Suspension wurden zum Sieden erhitzt, Lösung I zu Suspension III gegeben (unter Rühren) und danach mit Lösung II die Fällung durchgeführt. Den Niederschlag der basischen Karbonate läßt man kurz aufkochen und filtriert in der Siedehitze ab. Der Filterkuchen wird mit siedendem Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen, auf einem Aluminiumblech bei 110 °C getrocknet und danach in die gewünschte Kornfraktion zerkleinert.

Es wurden fünf Katalysatoren dieser Art mit folgender Zusammensetzung (Massenverhältnisse) hergestellt und auf ihre Aktivität und Selektivität untersucht.

Co-Katalysator 1	Co-ThO <sub>2</sub> -Aerosil	100 : 18 : 100
Co-Katalysator 2	Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil	100 : 9 : 9 : 100
Co-Katalysator 3	Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil	100 : 9 : 50 : 100
Co-Katalysator 4	Co-ThO <sub>2</sub> -Aerosil	100 : 18 : 200
Co-Katalysator 5	Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil	100 : 3 : 10 : 200

Zur Herstellung der Eisenfällungskontakte wurde von einer Metallnitratlösung (Fe-, Mn-, Mg- bzw. Al-Nitrate) ausgegangen. Das Aerosil wurde in der Metallnitratlösung suspendiert. Kieselgur wurde

dem feuchten, gewaschenen und nitratfreien Eisenoxidhydrat beigemischt. Als Fällungsmittel wurde bei den Katalysatoren 1, 2 und 6, Ammoniakgas und bei den Katalysatoren 3 bis 5 und 7 bis 11 eine 11 %ige wäßrige Ammoniaklösung verwendet. Die Fällungen wurden in der Siedehitze vorgenommen (pH etwa 6,9). Der Niederschlag wurde heiß abfiltriert, nitratfrei gewaschen, mit einer  $K_2CO_3$ -Lösung alkalisiert und bei  $110^\circ C$  getrocknet.

Die folgende Liste gibt die Zusammensetzung einer Reihe hergestellter Fe-Katalysatoren.

Fe-Katalysator 1	100 Fe-17 Aerosil-	0,2 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 2	100 Fe-25 Aerosil-	0,2 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 3	100 Fe-27 Mn-27 Aerosil-	0,7 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 4	100 Fe-5 $Al_2O_3$ -2000 Kieselgur-	0,8 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 5	100 Fe-5 $Al_2O_3$ -100 Kieselgur-	0,5 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 6	100 Fe-10 MgO-50 Kieselgur-	0,3 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 7	100 Fe-50 Aerosil- 10 $Al_2O_3$ -	0,5 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 8	100 Fe-50 Aerosil 50-Ox- 10 $Al_2O_3$ -	0,5 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 9	100 Fe-50 Aerosil TT 600- 10 $Al_2O_3$ -	0,5 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 10	100 Fe-23 Mn -50 Aerosil- 10 $Al_2O_3$ -	0,5 $K_2CO_3$
Fe-Katalysator 11	100 Fe-100 Mn-50 Aerosil-10 $Al_2O_3$ -	0,5 $K_2CO_3$

Die Katalysatoren 7 und 9 unterscheiden sich in der Art des mitgefällten Aerosils von den anderen Katalysatoren. In bezug auf spezifische Oberfläche und Korngröße werden folgende Angaben gemacht:

Bezeichnung	BET-Oberfläche	mittlere Korngröße d. Primärteilchen
Aerosil-200	200 m <sup>2</sup> /g	120 Å
Aerosil-50-Ox	50 m <sup>2</sup> /g	400 Å
Aerosil-TT-600	200 m <sup>2</sup> /g	400 Å

(Bei Angaben über die Zusammensetzung der Eisen-Katalysatoren wird Aerosil-200 nur als Aerosil bezeichnet)

### 3. Analytik

#### 3.1. Restgasanalysen

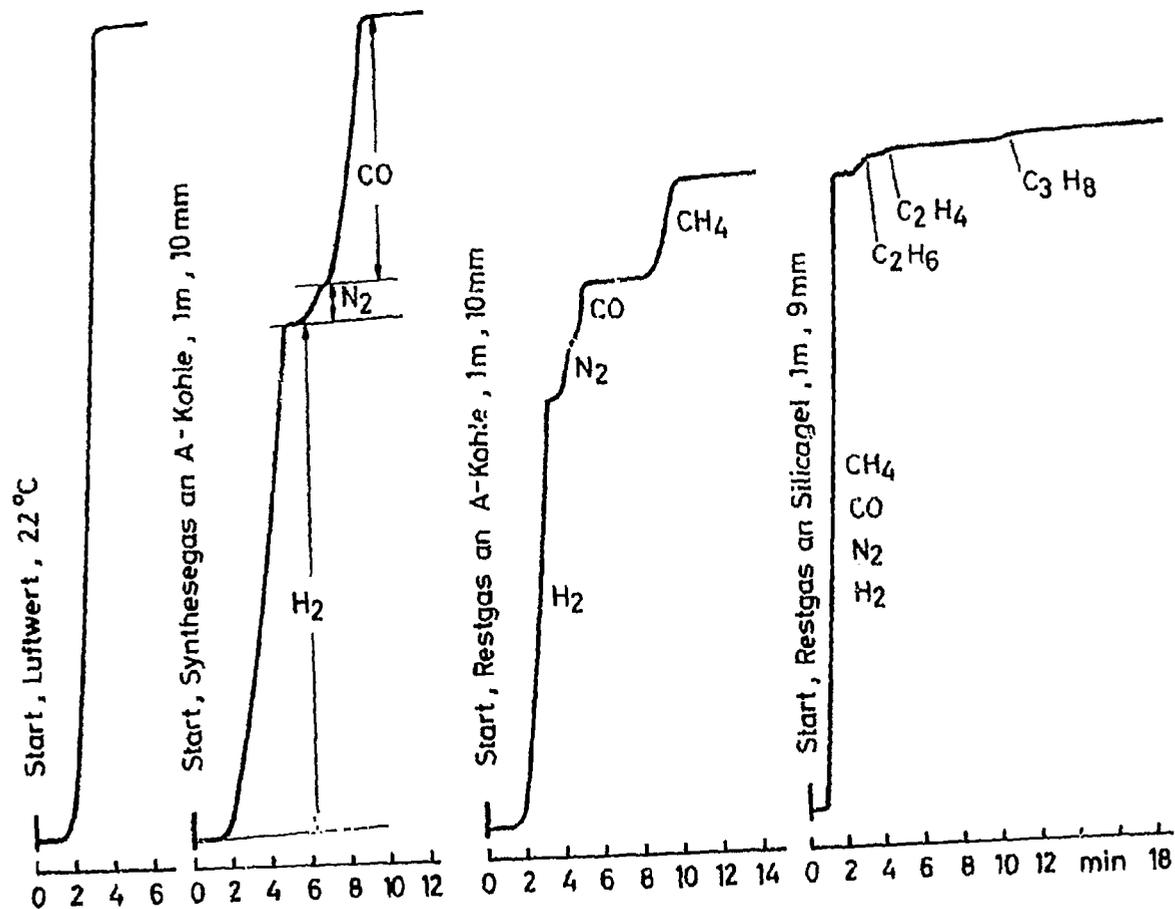
Das Restgas besteht hauptsächlich aus den Verbindungen  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  (als Zuzuschkomponente des Synthesegases) und  $CH_4$  sowie höheren Kohlenwasserstoffen bis  $C_{10}$ . Die jeweilige Zusammensetzung ist eine Funktion von Umsatz und Selektivität. Durch Restgasanalysen ist es bereits möglich, den Verlauf von Syntheseversuchen in wichtigen Punkten quantitativ zu verfolgen.

##### 3.1.1. Restgasanalysen durch Janak-Gaschromatographie

Zur Restgasanalyse standen verschiedene Gaschromatographiegeräte nach dem von Janak entwickelten Prinzip zur Verfügung, bei denen die Volumina der eluierten Gaskomponenten automatisch registriert werden. Da  $CO_2$  bei der Janak-GC als Trägergas dient, muß diese Komponente zuerst volumetrisch mit Kalilauge bestimmt werden. Die Summe der durch Janak-GC erfaßten Komponenten ist dann 100 Vol.-% minus Vol.-%  $CO_2$ . In Bild 3.1 sind Janak-Chromatogramme von Synthesegas und Restgas an Aktivkohle und Restgas an Kieselgel wiedergegeben. Das Chromatogramm an Aktivkohle gibt die Volumenanteile der Komponenten  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$ . Das Chromatogramm an Kieselgel zeigt einen Summenwert für  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  und Einzelwerte für die  $C_2 - C_4$  Kohlenwasserstoffe, sofern diese Komponenten in ausreichend großen Konzentrationen vorliegen. Aus diesen Analysen lassen sich mit Hilfe des dem Synthesegas zugemischten Stickstoffs, Kontraktion, Umsatz und Selektivitätswerte für die  $C_1$ - bis  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe nach folgenden Formeln berechnen:

1) Kontraktion

$$\text{Ktr} = \frac{x_{N_2, \text{aus}} - x_{N_2, \text{ein}}}{x_{N_2, \text{aus}}} \cdot 100 \quad ,\%$$



**Bild 3.1:** Janak-Chromatogramme von Synthesegas an Aktivkohle, Restgas an Aktivkohle und Restgas an Kieselgel. Bestimmung des Luftwertes (100 Vol.-%) zu Beginn der Analysen. Trägergasströmung: 60 ml/min außer bei der Silicagelsäule (30 ml/min), Temperatur: 22 °C, Probenmenge: ca. 5ml, Trennfüllungen: Aktivkohle, Silicagel, jeweils in Körnungen 0,3 bis 0,5 mm, (Festbettsynthese; 5,5 bar; 300 °C; H<sub>2</sub>/CO = 2:1; Eisen-Fällungskatalysator; Raumeschw. 2500 h<sup>-1</sup>).

2) Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen

$$U_{\text{CO zu KW}} = \frac{100}{x_{\text{CO,ein}}} \left( x_{\text{CO,ein}} - \frac{100-\text{Ktr}}{100} x_{\text{CO,aus}} - \frac{100-\text{Ktr}}{100} x_{\text{CO}_2,\text{aus}} \right) ,\%$$

3) Synthesegasumsatz

$$U_{\text{CO+H}_2} = \frac{100}{1-x_{\text{N}_2,\text{ein}}} \left( (x_{\text{CO,ein}} + x_{\text{H}_2,\text{ein}}) - \frac{100-\text{Ktr}}{100} (x_{\text{CO,aus}} + x_{\text{H}_2,\text{aus}}) \right) ,\%$$

4) Konvertierungsumsatz

$$U_{\text{CO zu CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2,\text{aus}}}{x_{\text{CO,ein}}} \left( 1 - \frac{\text{Ktr}}{100} \right) 100 ,\%$$

5) Methanselektivität

$$S_{\text{CH}_4} = x_{\text{CH}_4,\text{aus}} \frac{100 - \text{Ktr}}{x_{\text{CO,ein}}} \frac{100}{U_{\text{CO zu KW}}} ,\%$$

6) C<sub>2</sub>-Selektivität

$$S_{\text{C}_2} = x_{\text{C}_2,\text{aus}} \frac{100 - \text{Ktr}}{x_{\text{CO,ein}}} \frac{100}{U_{\text{CO zu KW}}} ,\%$$

### 3.1.2 Analyse der Kohlenwasserstoffe im Restgas

Unter den angewandten Kondensationsbedingungen für flüssige Produkte enthält das Restgas außer Methan noch die Kohlenwasserstoffe bis C<sub>9</sub> oder C<sub>10</sub>. Eine ausreichend genaue und empfindliche Analyse ist nur mit Kapillargaschromatographie in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor möglich. Eine gute Auftrennung der Kohlenwasserstoffe wurde mit einer 100 m langen Squalan-Kapillare erreicht. Allerdings war eine Chromatogrammstarttemperatur von - 40 °C erforderlich, um auch die Auflösung der niedrigen Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Propen) zu erhalten. Bild 3.2. zeigt ein entsprechendes Chromatogramm. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe einer elektronischen Integration der Peakflächen. Da im vorderen C-Zahlbereich die verschiedenen Kohlenwasserstoffe nicht mit gleicher spezifischer Empfindlichkeit angezeigt werden, mußten stoffspezifische Korrekturfaktoren benutzt werden /4/.

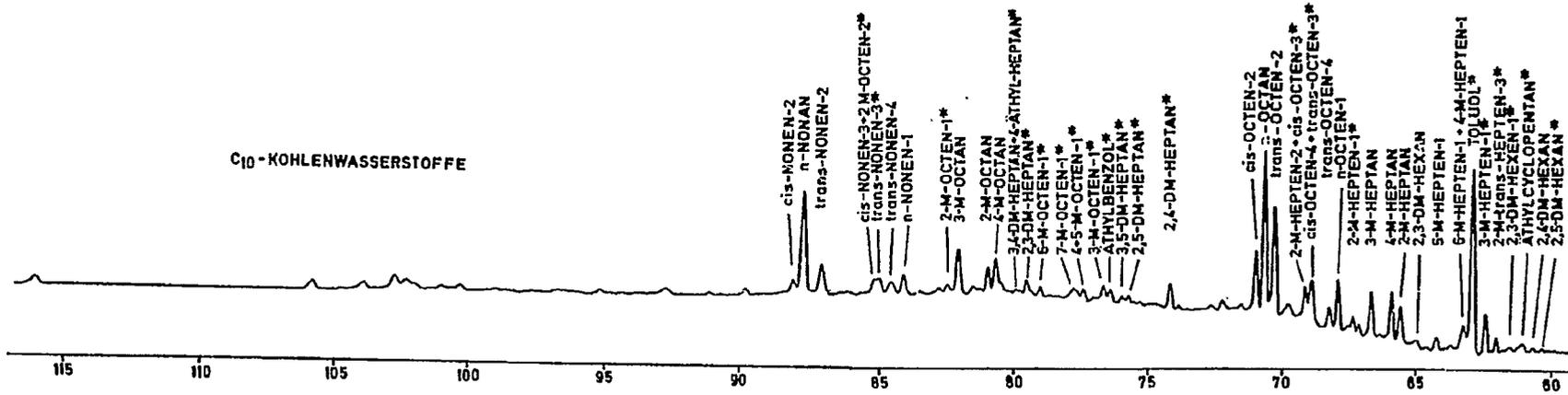
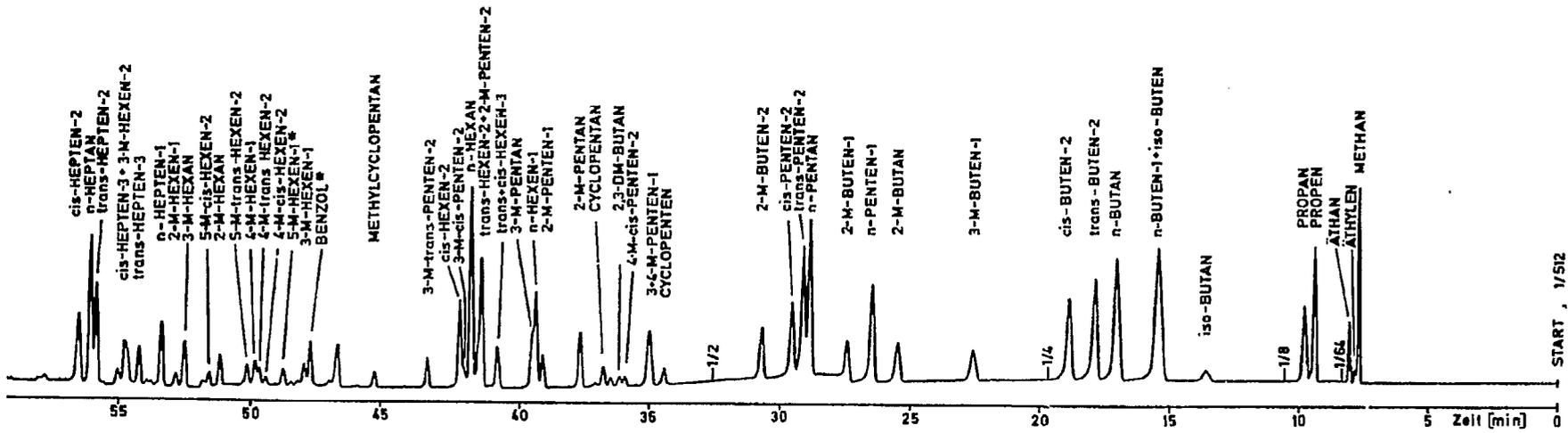


Bild 3.2: Chromatogramm der Kohlenwasserstoffe in einem Syntheseresiduum, aufgenommen mit einer Squalan-Kapillarsäule. (Chromatographiebedingungen:  $-40^{\circ}\text{C}$ , 4 min,  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , FID, Probenmenge: 2 ml, 500 Torr, lineare Registrierung)

Durch Ergänzung der Janak-Restgasanalyse mit den Ergebnissen des Restgaschromatogramms mit Flammenionisationsdetektor der Kohlenwasserstoffe war bereits eine weitgehende Beurteilung solcher Syntheseexperimente möglich, bei denen hauptsächlich leichte Kohlenwasserstoffe erzeugt wurden.

### 3.1.3. Analyse der Kohlenwasserstoffe im Restgas mit vorangehen- der Olefinhydrierung in einer Vorsäule

Im Falle olefinreicher Produkte und ausgeprägter Olefinisomerisierung treten im Chromatogramm ab  $C_5$  störende Peaküberlagerungen auf. Besonders die Bestimmung der Anteile an verzweigten Kohlenwasserstoffen im Syntheseprodukt ist aus solchen Chromatogrammen sehr ungenau. Deshalb wurde eine Methode der Olefinhydrierung in einer Gaschromatographievorsäule entwickelt. Diese Olefinvorsäulenhydrierung stößt zunächst auf Schwierigkeiten, da das im Restgas enthaltene Kohlenoxid die Hydrierung hemmt. Auch eine Reaktion des Kohlenoxids mit Wasserstoff zu Methan ist möglich.

Als Hydrierungskatalysator wurde Platin verwendet. Das Platin wurde aus  $H_2PtCl_6$ -Lösung auf Chromosorb P(naw) aufgebracht (10 Gew.-%). Um die Hemmung der Olefinhydrierung durch Kohlenoxid auszugleichen, wurde mit einem großen Katalysatorüberschuß gearbeitet. Es wurden drei Vorsäulen mit 2 und 5 bzw.  $10\text{ cm}^3$  Katalysatorfüllung geprüft. Es ergab sich, daß die Hydrierungstemperatur von  $130\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschritten werden darf, da sonst zusätzliche Methanbildung aus CO auftritt. Außerdem soll die Belastung der Vorsäule nicht über  $0,5 \cdot 10^{-4}\text{ g}$  an CO hinausgehen; für die anderen Säulen gelten entsprechende kleinere bzw. größere Werte. Um eine vollständige Olefinhydrierung zu erreichen, ist nach jeder Analyse eine Regenerierung der Vorsäule nötig. Als geeignete Regenerierungstemperatur wurden  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt.

Somit ergaben sich als optimale Bedingungen für die Vorsäulenhydrierung:

Hydriertemperatur:  $100 - 130\text{ }^\circ\text{C}$

$H_2$ -Strömung:  $40\text{ ml/min}$  (Probenteilung 1:50)

Belastung mit CO: maximal  $0,2 \cdot 10^{-4}\text{ g/cm}^3$  Platinkatalysator

Regenerierungstemperatur:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 15 Minuten

Das Chromatogramm einer Restgasprobe, das unter diesen Bedingungen aufgenommen wurde, ist in Bild 3.3 wiedergegeben.

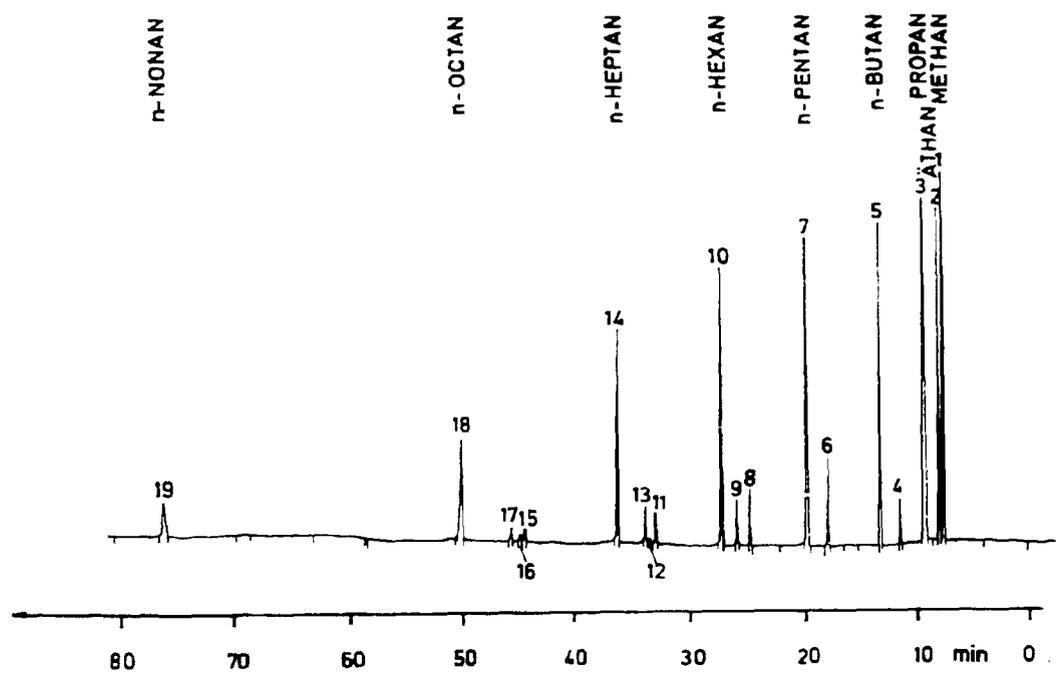
Bild 3.4 zeigt die Anordnung zur Hydrierung der Restgasproben und ihrer anschließenden Analyse mit der Squalan-Kapillare. Die Gasprobe wird in die zuvor evakuierte Probenschleife gesaugt (Weg 3-2-5-4). Durch Umschalten des Hahns wird das Trägergas durch die Probenschleife geleitet (Weg 1-2-5-6). Die Probe wird in die Hydriersäule gespült und danach in einer Kühlfalle, die mit Chromosorb gefüllt ist, bei  $-180^{\circ}\text{C}$  auskondensiert. Durch schnelles Erwärmen der Kühlfalle auf ca.  $150^{\circ}\text{C}$  erfolgt die Dosierung in den Gaschromatographen.

### 3.2. Analyse des Kaltkondensats (Ölphase)

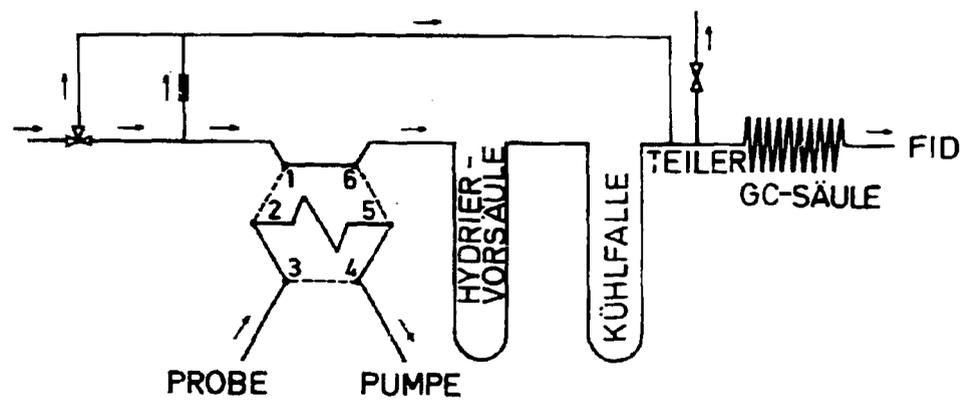
Das Kaltkondensat wird als flüssiges Produkt durch Kühlung des Restgases hinter den Entspannungsventilen erhalten; es besteht aus einem Anteil organischer und einem Anteil wäßriger Phase. Organische Sauerstoffverbindungen fallen je nach Löslichkeit bevorzugt in der Ölphase oder der wäßrigen Phase an.

#### 3.2.1. Trennung mit Polypropylenglykol-Kapillaren

Für die Analyse der Ölphase ist eine große Trennleistung und eine optimale Selektivität der Gaschromatographietrennsäule erforderlich. Gute Eigenschaften besitzen Kapillaren mit Polypropylenglykol als Trennflüssigkeit /13,14/. Das Chromatogramm eines olefinreichen, an einem Eisenkatalysator erzeugten Kaltkondensat-Produktanteils mit einer 100 m langen PPG-Kapillare ist in Bild 3.5 wiedergegeben (Peakzuordnung in Tabelle 3.1). Um eine gute Auflösung der Peaks der im Kaltkondensat gelösten Kohlenwasserstoffgase zu erreichen, wurde eine niedrige Chromatogramm-Starttemperatur von  $-10^{\circ}\text{C}$  angewandt. Dieses Produkt ist verhältnismäßig olefinreich und enthält auch verzweigte Kohlenwasserstoffe, so daß die Vollständigkeit der Analyse durch die Vielzahl teils überlagernder verzweigter Olefine beeinträchtigt wird.



**Bild 3.3:** Chromatogramm einer hydrierten Restgasprobe (Chromatographiebedingungen: Squalankapillarsäule. Länge 100 m,  $\varnothing_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$ , Temperaturprogramm:  $-30$  bis  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , FID, Probenmenge = 2 ml (160 mbar), Probenteilung 1:50, logarithmische Registrierung). Nichtbeschriftete Peaks: 4 i-Butan, 6 i-Pentan, 8 2-Methylpentan, 9 3-Methylpentan, 11 2-Methylhexan, 12 2,3-Dimethylpentan, 13 3-Methylhexan, 15 2-Methylheptan, 16 4-Methylheptan, 17 3-Methylheptan



**Bild 3.4:** Schema zur Analyse von Restgasproben mit Vorsäulenhydrierung

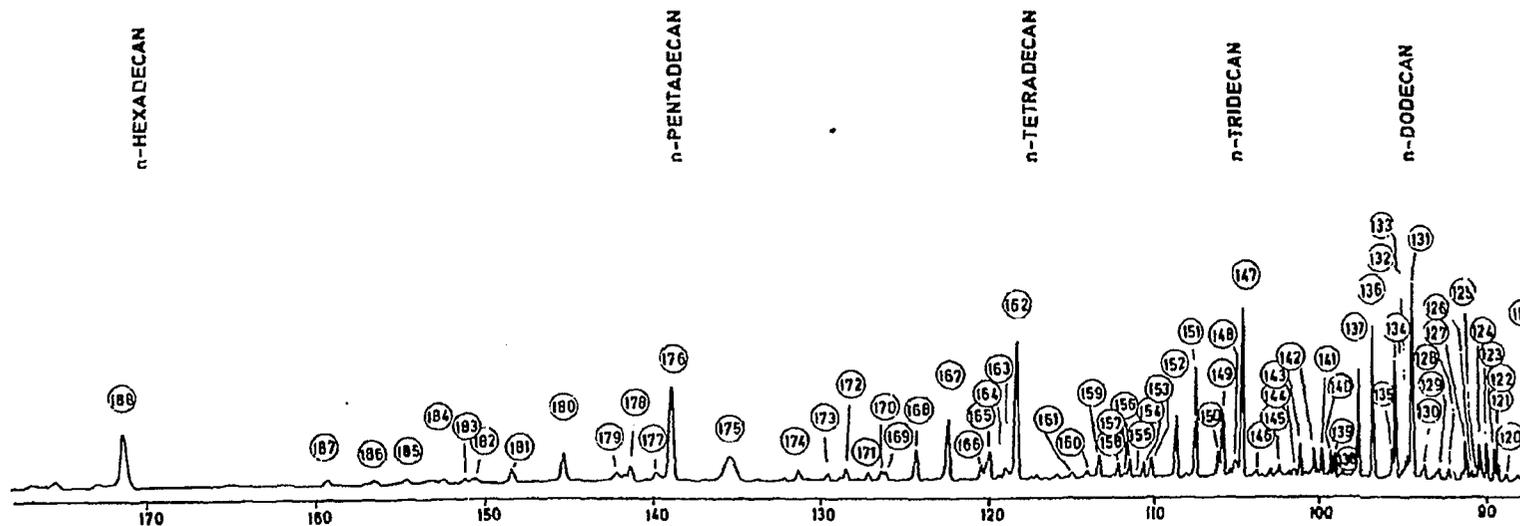
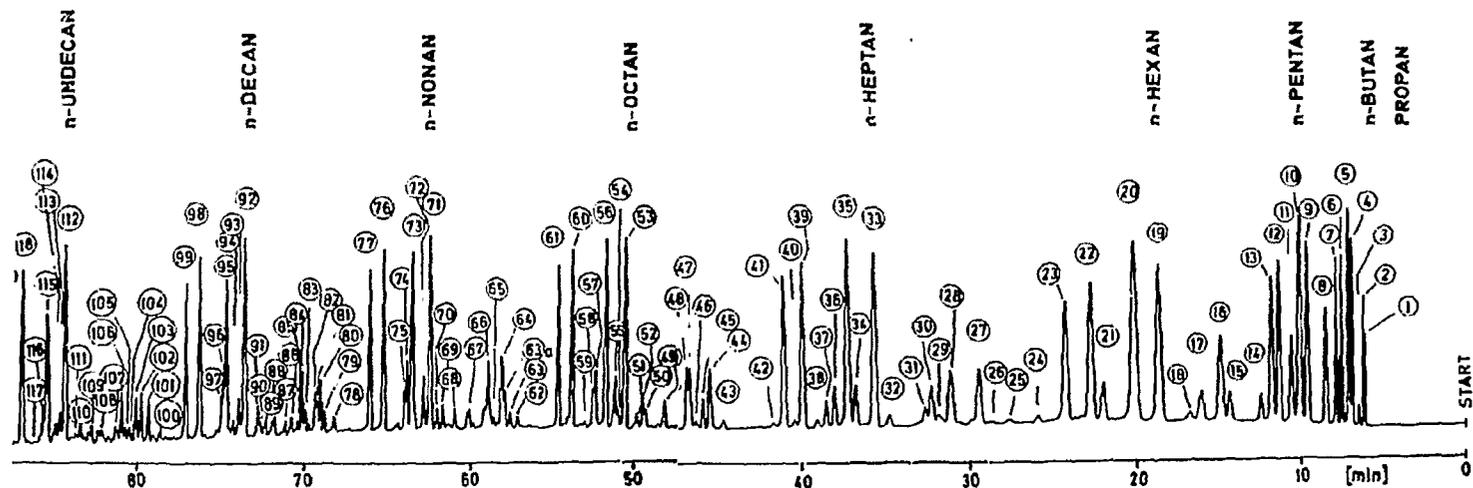


Bild 3.5: Kapillarchromatogramm der flüssigen Reaktionsprodukte (organische Phase des Kaltkondensates) Mitteldrucksynthese an einem Eisenkatalysator. Synthesebedingungen: Eisen-Festbetsynthese; 5,5 bar; 270 °C;  $H_2/CO = 2:1$ , Eisenfällungskatalysator, Raumeschw.  $3750 h^{-1}$ , Chromatographiebedingungen: Polypropylenglykol 100 m, 0,25 mm; Temperaturprogramm: 16 min  $-10$  °C; 2 °C/min bis 150 °C, FID, Probenmenge: 0,3  $\mu l$ , logarithmische Registrierung.

**Tabelle 3.1:** Peakzuordnung im Kapillarchromatogramm an Polypropylenglykol (vgl. Bild 3.5). Flüssiger Produktanteil (organische Phase des Kaltkondensates), Eisenfestbettsynthese.

Die Indexwerte für Paraffine und Olefine an PPG sind im Temperaturbereich 40 - 150 °C weniger als um  $\pm 1$  Einheit temperaturabhängig /15/.

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
1	<u>Propan</u>	300	1
2	Propen	326	1
3	2-Methyl-propan	368	1
4	<u>n-Butan</u>	400	1
5	n-Buten (1)	415	1
6	trans-Buten (2)	436	1
7	cis-Buten (2)	448	1
8	2-Methyl-butan	473	1
9	<u>n-Pentan</u>	500	1
10	n-Penten (1)	509	1
11	2-Methyl-buten (1)	517	1, 8
12	trans-Penten (2)	528	1
13	cis-Penten (2)	534	1
14	2-Methyl-buten (2)	553	1
15	2-Methyl-pentan	563	1
16	3-Methyl-penten (1) 4-Methyl-penten (1)	568	1, 4
17	3-Methyl-pentan	579	1
18	4-Methyl-trans-penten (2)	585	2, 4
19	<u>n-Hexan</u>	600	1
20	n-Hexen (1) 2-Methyl-penten (1)	611	1, 8
21	trans-Hexen (3) + cis-Hexen (3)	624	1
22	trans-Hexen (2)	629	1
23	cis-Hexen (2)	638	1
24	3-Methyl-trans-penten (2) Methylcyclopentan	648	2, 4, 7
25	3,4-Dimethyl-penten (1)	652	2, 4
26	2,4-Dimethylpenten (1)	656	2, 4

1) Zuordnung gesichert

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
27	2-Methyl-hexan	658	1
28	3-Methyl-hexan	668	1
29	4-Methyl-trans-hexen (2) 4-Methyl-cis-hexen (2)	675	1, 4, 7
30	4-Methyl-hexen (1)	673	1, 4, 8
31	5-Methyl-trans-hexen (2)	682	1, 4, 7
32	5-Methyl-cis-hexen (2)	696	1, 4, 7
33	<u>n-Heptan</u>	700	1
34	2-Methyl-hexen (1)	706	1, 8
35	n-Hepten (1)	708	1
36	trans-Hepten (3)	713	1
37	cis-Hepten (3)	716	1
38	2-Methyl-hexen (2) 3-Methyl-cis-hexen (2)	720	2, 4, 7
39	trans-Hepten (2)	726	1
40	3-Methyl-trans-hexen (2)	728	2, 4
41	cis-Hepten (2)	734	1
42	unbekannt	737	
43	2,3-Dimethyl-hexan	755	3, 5
44	2-Methylheptan	761	1
45	4-Methyl-heptan	764	1
46	4-Methyl-cis-hepten (2) 4-Methyl-trans-hepten (2)	768	2, 4, 7
47	3-Methyl-heptan	770	1
48	4-Methyl-hepten (1) 6-Methyl-hepten (1)	772	1
49	5-Methyl-hepten (1)	781	1, 4
50	6-Methyl-trans-hepten (2)	789	2, 4, 7
51	5-Methyl-trans-hepten (2)	790	2, 4, 7
52	6-Methyl-cis-hepten (2)	793	2, 4, 7
53	<u>n-Octan</u>	800	1
54	5-Methyl-cis-hepten (2)	803	3, 4
55	2-Methyl-hepten (1)	805	2, 8
56	n-Octen (1)	809	1, 8
57	trans-Octen (3)	814	1
58	cis-Octen (3)	816	1
59	2,4-Dimethyl-heptan 2-Methyl-hepten (2)	820	3, 4

2) Zuordnung wahrscheinlich richtig

3) Zuordnung unsicher

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
60	trans-Octen (2)	826	1
61	cis-Octen (2)	833	1
62	2,3-Dimethyl-heptan	855	2,4
63	3,4-Dimethyl-heptan 4-Methyl-heptan	858	2,4
63a	3-Methyl-octen (1)	861	2,4
64	2-Methyl-octan 4-Methyl-octan	862	1
65	4-Methyl-octen (1)	868	2,4
66	3-Methyl-octan	870	1
67		880	6
68	verzweigte	888	6
69	Olefine	893	6
70		896	6
71	<u>n-Nonan</u>	900	1
72	2-Methyl-octen (1)	904	1,8
73	n-Nonen (1), trans-Nonen (4), cis-Nonen (4)	910	1,8
74	trans-Nonen (3)	913	1
75	cis-Nonen (3)	914	1
76	trans-Nonen (2)	924	1
77	cis-Nonen (2)	931	1
78	unbekannt	951	
79	5-Methyl-nonan	956	1
80	4-Methyl-nonan	958	1
81	3-Methyl-nonan (1)	960	2,4
82	2-Methyl-nonan	962	1
83	4-Methyl-nonan (1) 5-Methyl-nonan (1)	966	2,4
84	3-Methyl-nonan	968	1
85	8-Methyl-nonan (1)	971	2,4
86	7-Methyl-nonan (1)	976	2,4
87		978	6
88	verzweigte	983	6
89	Olefine	989	6
90		992	6
91		993	6

4) Zuordnung übereinstimmend mit:

D. Kühne, Dissertation, Karlsruhe 1969

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
92	<u>n-Decan</u>	1000	1
93	2-Methyl-nonan (1)	1003	1,8
94	trans-Decen (4)	1005	2,8
95	n-Decen (1)	1009	1
96	trans-Decen (3)	1011	1
97	cis-Decen (3)	1012	1
98	trans-Decen (2)	1024	1
99	cis-Decen (2)	1032	1
100	unbekannt	1047	
101	5-Methyl-decan	1052	1
102	4-Methyl-decan	1057	1
103	2-Methyl-decan	1060	1
104	4-Methyl-decen (1)	1063	3,4
105	7-Methyl-decen (1)	1066	3,4
106	3-Methyl-decan	1068	1
107		1071	6
108	verzweigte	1080	6
109	Olefine	1084	6
110		1091	6
111		1093,5	6
112	<u>n-Undecan</u>	1100	1
113	2-Methyl-undecen (1)	1103	1,8
114	trans-Undecen (4) cis-Undecen (4)	1104	2,8
115	n-Undecen (1)	1110	1
116	trans-Undecen (3) cis-Undecen (3)	1111	2
117	unbekannt	1112	
118	trans-Undecen (2)	1123	1
119	cis-Undecen (2)	1132	1
120	unbekannt	1143	
121	6-Methyl-undecan	1149	1
122	5-Methyl-undecan	1151	1
123	4-Methyl-undecan	1155	1
124	2-Methyl-undecan	1160	1
125	5-Methyl-undecen (1)	1162	3,4

5) Zuordnung in Übereinstimmung mit:

H. Schulz, H.O. Reitemeyer, Chromatographia 1,315, 264 (1964)

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
126	4-Methyl-undecen (1)	1166	3,4
127	3-Methyl-undecan	1169	1
128	verzweigte	1179	6
129	Olefine	1184	6
130		1192	6
131	<u>n-Dodecan</u>	<u>1200</u>	1
132	2-Methyl-undecen (1)	1203	1,8
133	cis-Dodecen (4)	1204	2,8
134	n-Dodecen (1) cis-Dodecen (3)	1210	1
135	trans-Dodecen (3)	1212	2,8
136	trans-Dodecen (2)	1224	1
137	cis-Dodecen (2)	1232	1
138	unbekannt	1243	
139	6-Methyl-dodecan	1248	1
140	5-Methyl-dodecan	1250	1
141	4-Methyl-dodecan	1255	1
142	2-Methyl-dodecan	1260	1
143	3-Methyl-dodecan	1268	1
144	11-Methyl-dodecen (1)	1270	2,4
145	verzweigte	1279	6
146	Olefine	1290	6
147	<u>n-Tridecan</u>	<u>1300</u>	1
148	2-Methyl-dodecen (1) cis-Tridecen (4)	1307	1,8
149	n-Tridecen (1) cis-Tridecen (3)	1308	1
150	trans-Tridecen (3)	1310	1
151	trans-Tridecen (2)	1321	1
152	cis-Tridecen (2)	1330	1
153	6-Methyl-tridecan 7-Methyl-tridecan	1342	1
154	5-Methyl-tridecan	1345	1
155	6-Methyl-tridecen (1)	1348	2,4
156	4-Methyl-tridecan	1352	1
157	5-Methyl-tridecen (1) 7-Methyl-tridecen (1)	1353,5	2,4

6) Durch Hydrierung als Olefin zugeordnet

7) Zuordnung mit MIR-Produkt

Nr.	Komponente	Retentionsindex	Fußnoten
158	2-Methyl-tridecan	1356	1
159	3-Methyl-tridecan	1365	1
160	12-Methyl-tridecen (1)	1370	2,4
161	11-Methyl-tridecen (1)	1376	2,4
162	<u>n-Tetradecan</u>	<u>1400</u>	1
163	2-Methyl-tridecen (1) cis-Tetradecen (4)	1402	2,8
164	trans-Tetradecen (4)	1404	2,8
165	n-Tetradecen (1) cis-Tetradecen (3)	1410	1,8
166	trans-Tetradecen (3)	1411	1,8
167	trans-Tetradecen (2)	1424	1
168	cis-Tetradecen (2)	1432	1
169	7-Methyl-tetradecan	1441	1
170	6-Methyl-tetradecan	1443	1
171	5-Methyl-tetradecan	1446	1
172	4-Methyl-tetradecan	1452	1
173	2-Methyl-tetradecan	1453	1
174	3-Methyl-tetradecan	1466	1
175	unbekannt	1486	
176	<u>n-Pentadecan</u>	<u>1500</u>	1
177	cis-Pentadecen (4) 2-Methyl-tetradecen (1)	1503	2,8
178	n-Pentadecan (1)	1509	1
179	trans-Pentadecen (3)	1511	1
180	trans-Pentadecen (2)	1523	1
181	cis-Pentadecen (2)	1532	1
182	7-Methyl-pentadecan 8-Methylpentadecan	1545	1
183	6-Methyl-pentadecan	1546	1
184	5-Methyl-pentadecan	1553	1
185	4-Methyl-pentadecan	1558	1
186	2-Methyl-pentadecan	1562	1
187	3-Methyl-pentadecan	1570	1
188	<u>n-Hexadecan</u>	<u>1600</u>	1

8) Zuordnung mit Hilfe von Regelmäßigkeiten in den  $\Delta I$ -Werten homologer Reihen

### 3.2.2. Analyse der nachhydrierten Ölphase des Kaltkondensats an Polypropylenglykol-Kapillaren

Auf Grund von Peaküberlagerungen bei höheren C-Zahlen, ist es günstig, zur Bestimmung der Produkt-C-Zahl-Verteilung, der Gerüstisomerisierung und des Verzweigungsgrades ein weiteres Chromatogramm mit einer vorgeschalteten Hydriervorsäule aufzunehmen. Ein derartiges Chromatogramm ist in Bild 3.6 wiedergegeben. Mit seiner Hilfe ist auch eine Unterscheidung zwischen Olefin- und Paraffin-Peaks im Originalchromatogramm möglich.

### 3.2.3. Trennung mit Polyäthylenglykol-Kapillaren

Unter bestimmten Synthesebedingungen - erhöhter Druck, niedrige Temperatur - treten in der Ölphase des Kaltkondensats neben Olefinen und Paraffinen auch sauerstoffhaltige Syntheseprodukte, hauptsächlich Alkohole auf. Da auf Grund des starken Tailings der Alkohole an der PPG-Kapillare keine quantitative Analyse möglich ist, wurde für derartige Analysen eine 100 m Kapillar-Trennsäule mit Carbowax 20M + KOH (Polyäthylenglykol) als Trennflüssigkeit benutzt. Das Chromatogramm in Bild 3.7 zeigt die Trennung eines an einem Kobaltkatalysator mit einem CO-reichen Synthesegas bei erhöhtem Druck erzeugten flüssigen Syntheseproduktes. Auf Grund der hohen Starttemperatur von 65 °C, die für diese Trennsäule erforderlich ist, wird bei niedrigen C-Zahlen keine optimale Peakauflösung erreicht, jedoch werden die Alkohole ab C<sub>5</sub> gut von den Kohlenwasserstoffen getrennt, und eine Erfassung dieser Verbindungen bis C<sub>15</sub> bzw. C<sub>25</sub> ist möglich.

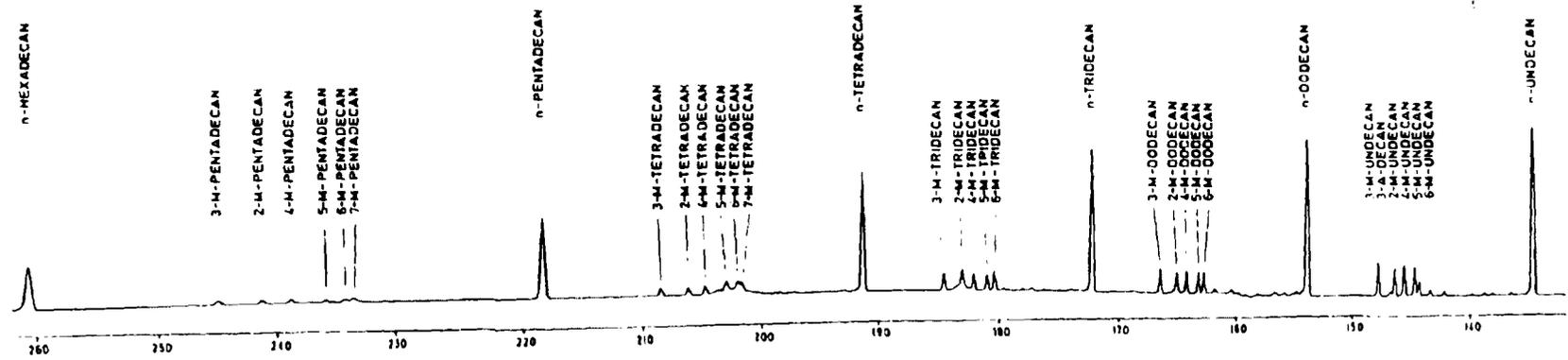
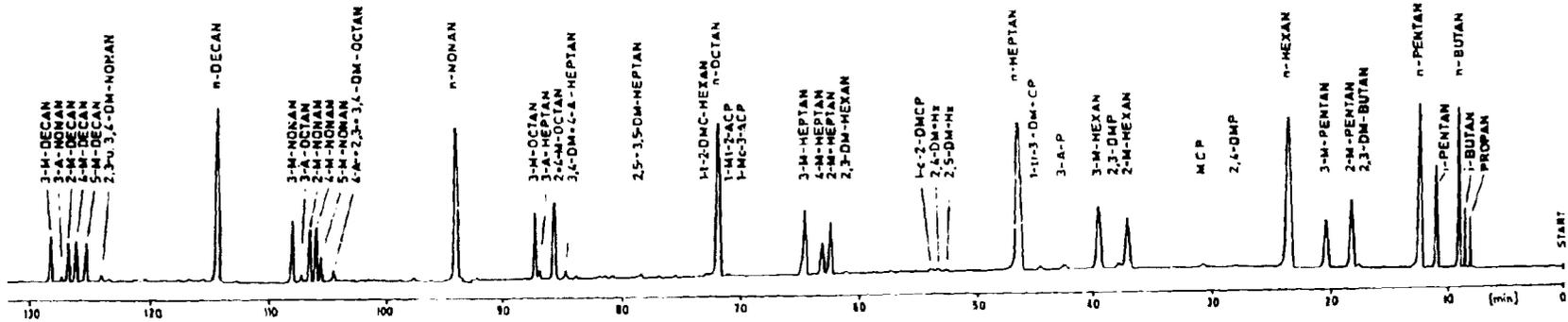


Bild 3.6: Kapillarchromatogramm an Polypropylenglykol der in einer Vorsäule nachhydrierten flüssigen Reaktionsprodukte (organische Phase des Kaltkondensates), Eisenmitteldrucksynthese, Chromatographiebedingungen vgl. Bild 3.5)

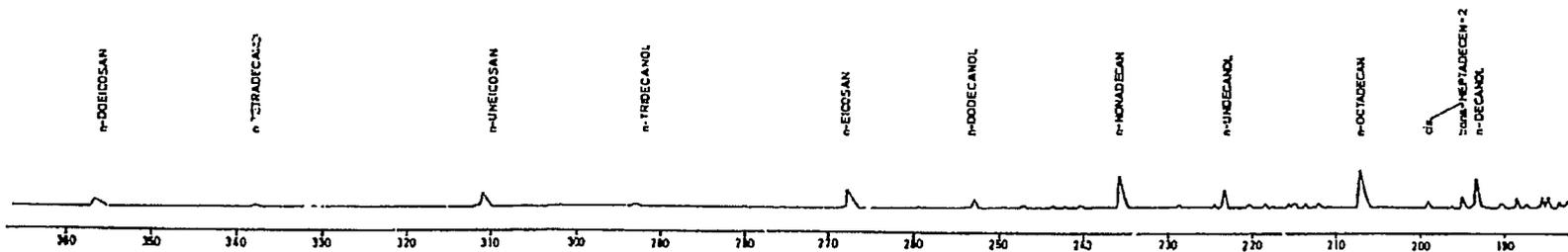
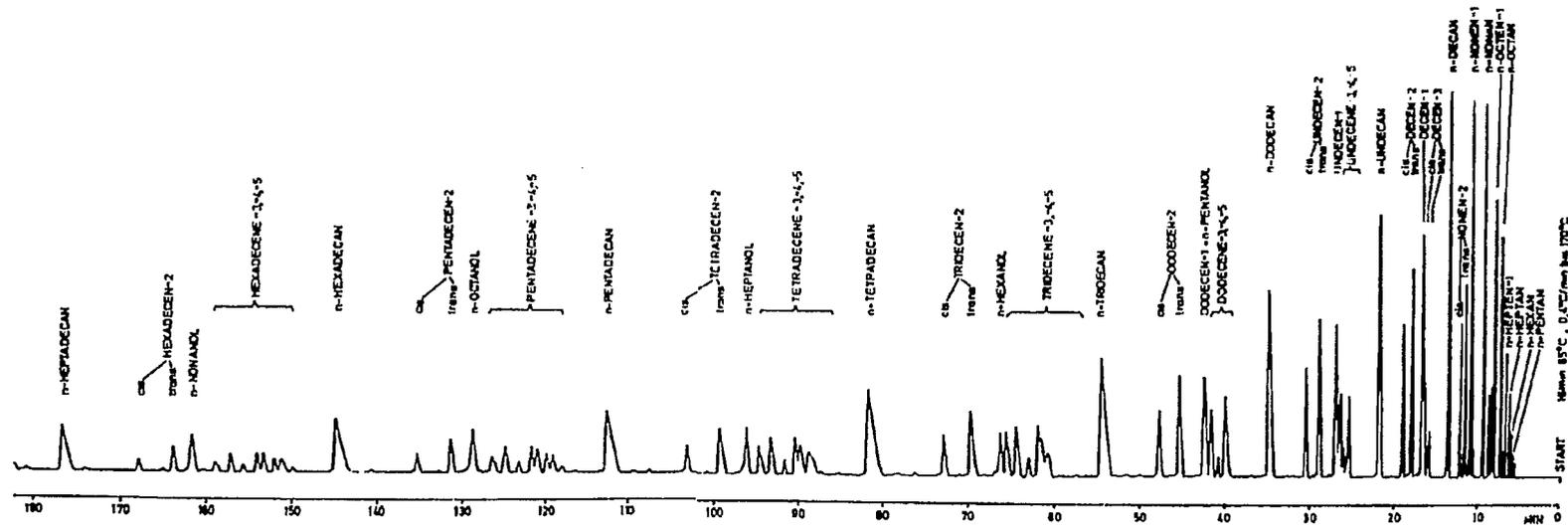


Bild 3.7: Chromatogramm eines flüssigen Reaktionsproduktanteils an Carbowax 20 M + KOH  
 Chromatographiebedingungen: Trennsäule Kapillare 100 m,  $\phi_1$  0,25 mm, Polyäthylenglykol  
 (Carbowax 20 M + KOH); Temperaturprogramm 16 min 65 °C, mit 0,4 °C/min bis 170 °C;  
 FID, Probenmenge 0,4  $\mu$ l, logarithmische Registrierung, Teilung 1:100  
 Synthesebedingungen: Kobaltkatalysator, 16 bar, 170 °C,  $H_2/CO = 1$

### 3.3. Analyse der wäßrigen Phase des Kaltkondensats

Die gaschromatographische Bestimmung der im Reaktionswasser gelösten Sauerstoffverbindungen wurde mit gepackten Trennsäulen mit Poropak Q und LAC +  $H_3PO_4$  auf Chromosorb sowie mit einer Carbowax-20M-Kapillare versucht. Die Ergebnisse mit den gepackten Trennsäulen waren nicht voll befriedigend. Verschiedene störende Peaküberlagerungen konnten nicht vermieden werden, und ein Temperaturprogramm zur Ausdehnung der Analyse auf  $C_5^+$ -Alkohole war wegen störendem "Ghosting" und "Bleeding" nicht anwendbar. Eine befriedigende Analyse ergab die Trennung an der Carbowax-20M-Kapillare (Bild 3.8). Es werden auch noch die kleinen Mengenteile der im Reaktionswasser gelösten  $C_6$ - und  $C_7$ -Alkohole erfaßt. Verzweigte Alkohole und solche mit nicht endständigen Hydroxylgruppen konnten bei sämtlichen Syntheseversuchen nur in sehr geringen Mengen festgestellt werden.

Zur Absolut-Mengenbestimmung der Alkohole und gegebenenfalls Aldehyde muß der wäßrigen Phase eine Bezugskomponente zugemischt werden. Es wurde Aceton als Zumischkomponente gewählt, da dies gut mit dem Reaktionswasser mischbar ist und außerdem nur in sehr geringen Mengen in den Produkten auftrat. Durch eine Analyse der wäßrigen Phase vor der Zumischung konnte eventuell im Reaktionsprodukt auftretendes Aceton bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die außerdem zur Auswertung erforderlichen stoffspezifischen Korrekturfaktoren der Alkohole, Aldehyde und des Acetons wurden mit Testmischungen bestimmt. Es ergaben sich folgende Mittelwerte (bezogen auf n-Heptan): Methanol 3,22; Äthanol 2,17; i- und n-Propanol 1,70; n-Butanol 1,65; n-Pentanol 1,51; n-Hexanol 1,47; n-Heptanol 1,45; Acedaldehyd 1,95; Propionaldehyd 1,70; Aceton 2,05;

### 3.4. Analyse des Heißkondensats

Das im Heißabscheider anfallende Reaktionsprodukt besteht aus bei Raumtemperatur festen Paraffinen, jedoch sind auch niedrige Kohlenwasserstoffe ab  $C_5$  in dem unter den Abscheidebedingungen flüssigen Kondensat gelöst. Für die gaschromatographische Analyse dieser Produktfraktionen war deshalb eine Trennsäule erforderlich, die einerseits bei geringer Starttemperatur und andererseits mit einer hohen Endtemperatur betrieben werden kann, ohne ein allzu starkes "Bleeding" beim Aufheizen zu zeigen. Eine gepackte, 4m lange Trennsäule aus Glas mit 2% Dexsil 300 GC auf Chromosorb W,AW-DCMS erwies sich für die Analyse als geeignet (Bild 3.9). Sie wurde mit einer Starttemperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Endtemperatur von  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  betrieben (Heizrate  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Kohlenwasserstoffe ab  $C_5$  bis etwa  $C_{50}$  wurden in den Syntheseprodukten festgestellt. Im Laufe der Untersuchung wurde gefunden<sup>+</sup>, daß eine verlustfreie Erfassung der Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen größer als 25 erst bei der relativ hohen Injektortemperatur von  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei Anwendung der sogenannten "flushing"-Einspritztechnik [23] möglich ist. Dabei wird zunächst ein Lösungsmittel, in diesem Falle Nonan, und dann das verflüssigte Paraffin in die vorgewärmte Dosierspritze eingesaugt. Dadurch wird vermieden, daß bei der Probenaufgabe hochschmelzende Paraffinanteile teilweise in der Spritze zurückbleiben, was zu einer Überbewertung der niedrigsiedenden Anteile führt. Ein zweites Chromatogramm ohne Lösungsmittelzugabe erlaubt, durch Bezugnahme auf beispielsweise den Dodecanpeak, auch die Auswertung der Kohlenwasserstoffe kleiner  $C_9$ , die teilweise durch den Lösungsmittelpeak überlagert werden.

---

<sup>+</sup> Verschiedene noch nach einer alten Methode ermittelte Produktverteilungen wurden deshalb mit Hilfe der verbesserten Paraffin-Analysen auf der Grundlage neuer Chromatogramme korrigiert

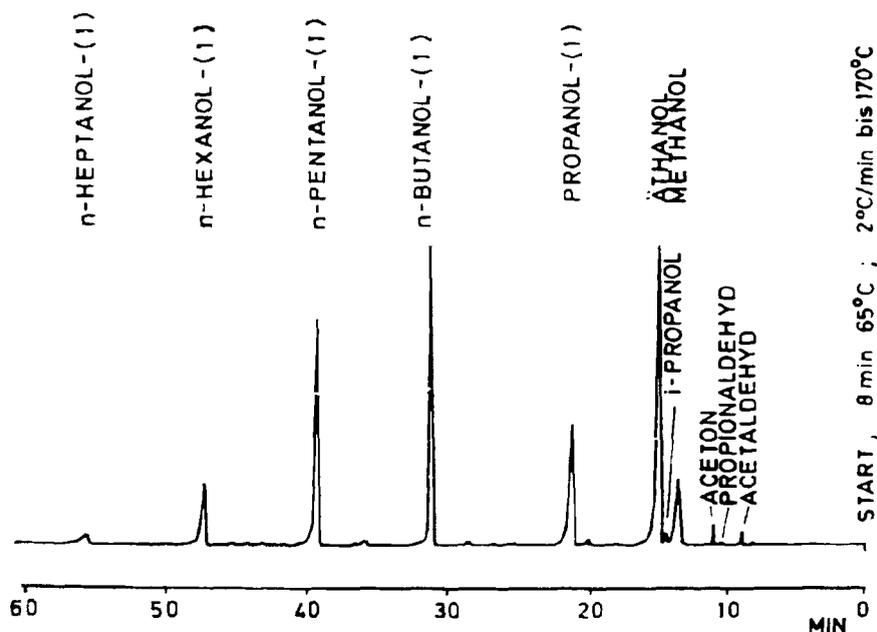


Bild 3.8: Chromatogramm der wäßrigen Produktphase an Carbowax 20M  
 Chromatographiebedingungen: Kapillarsäule (100 m,  $\phi_i = 0,25$  mm), Polyäthylenglykol (Carbowax 20 M); Temperaturprogramm 8 min  $65^\circ\text{C}$ ,  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $170^\circ\text{C}$ , FID, Probenmenge  $1,5 \mu\text{l}$ , Teilung 1:100, logarithmische Registrierung, Synthesebedingungen (Bild 3.7)

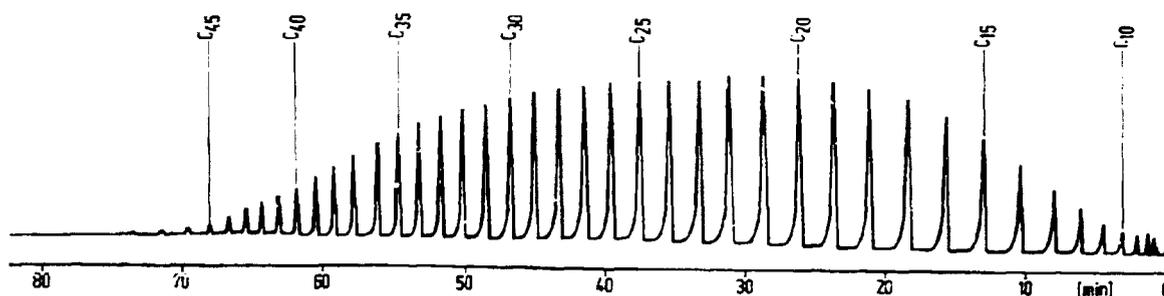


Bild 3.9: Chromatogramm eines Produkt-Festparaffins (Heißkondensat)  
 an Dexsil 300 GC, Chromatographiebedingungen: gepackte Säule, 4 m,  $\phi_i = 2$  mm, Dexsil 300 GC auf Chromosorb W, AW-DCMS, Temperaturprogramm:  $50^\circ\text{C}$  bis  $350^\circ\text{C}$ , Heizrate  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Probenmenge  $0,6 \mu\text{l}$ ; FID, logarithmische Registrierung, Synthesebedingungen (Bild 3.7)

#### 4. Versuchsauswertung

Bei der Auswertung der Syntheseveruche wurden folgende Selektivitätswerte ermittelt:

- Mengenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe und Alkohole auf C-Zahlfraktionen (auf Kohlenstoffbasis)
- Olefinanteile in den Kohlenstoff-C-Zahlfraktionen (in Mol %)
- n-Olefin(1)-Anteile der n-Olefine in den C-Zahlfraktionen (in Mol %)
- Verzweigungsgrade in den C-Zahlfraktionen (tertiäre C-Atome auf 1000 verzweigbare C-Atome)
- Relative Verteilung der Monomethylparaffine im nachhydrierten Syntheseprodukt (in Mol %)

Grundsätzlich erfolgt die Versuchsauswertung in der Weise, daß die Mengen der erhaltenen Produktfraktionen (Restgas, Kaltkondensat-Ölphase, Kaltkondensat-Wasserphase, Heißkondensat) alle auf eine Versuchsstunde bezogen werden. Die verschiedenen Chromatogramme ergeben die Zusammensetzungen der Fraktionen, die mit Hilfe der zuvor erwähnten Mengenströme der Fraktionen in Mengenströme (mg/h) der einzelnen Verbindungen umgerechnet werden, so daß sich dann auch die Anteile einzelner Verbindungen, die in zwei Produktphasen vorkommen, addieren lassen. Diese Produktzusammensetzung in der Form von Mengenströmen einzelner Komponenten wird dann in die verschiedenen gewünschten Darstellungen umgerechnet; insbesondere in eine Massen-Verteilung, eine Mol-Verteilung und eine Kohlenstoff-Verteilung.

Die Verteilungen der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole auf C-Zahlfraktionen (auf Kohlenstoffbasis) werden aus folgenden vier Analysen erhalten: Analyse des Restgases an Squalan, Analyse der Ölphase an Carbowax-20M + KOH oder PPG, Analyse der Wasserphase und Analyse des Heißkondensats.

Die Menge der Kohlenwasserstoffe im Restgas wird durch Bezugnahme auf den Methanwert der Janak-Analyse errechnet. Bei kleinen Methangehalten wurde zusätzlich eine Eichung mit Prüfgas (0,5% CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>) vorgenommen.

Während die für die Berechnung der C-Zahlverteilungen der an Eisenkatalysatoren erhaltenen Produkte eine Analyse der Ölphase an einer PPG-Kapillarsäule befriedigende Ergebnisse lieferte, wurde für die Verteilungen der meist höhermolekularen Kobalt-Mitteldruck-Produkte, die Analyse der Ölphase an einer Carbowax-20M-Kapillare herangezogen, um auch die im Öl gelösten länger-kettigen Kohlenwasserstoffe bis C<sub>22</sub> zu erfassen.

Die Olefinanteile der Kohlenwasserstoffe sowie die n-Olefin(1)-Anteile der n-Olefine in den C-Zahlfraktionen ergeben sich aus den Analysen des Restgases mit der Squalan-Kapillare und der Ölphase mit der PPG-Kapillare.

Die Verzweigungsgrade und die relative Verteilung der Monomethylparaffine auf die C-Zahlfraktionen wurden aus den Analysen mit Squalan bzw. PPG unter Vorschaltung der Hydrierung ermittelt.

Für alle Versuche wurde auch eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Dabei wurde die aus Kontraktion, Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen, dem Molenbruch von Kohlenmonoxid im Synthesegas und dem Gasverbrauch während der Versuchsdauer errechnete umgesetzte Kohlenstoffmenge (in Molen) mit derjenigen verglichen, die in den Syntheseprodukten gefunden wurde. Es ergab sich dabei allgemein gute Übereinstimmung.

Da das Datenmaterial zu einem Syntheseversuch sehr umfangreich ist und jeweils dieselben Rechenschritte auszuführen sind, wurde ein Rechnerprogramm für die Versuchsauswertung erstellt.

## 5. Synthese mit Kobaltfällungskatalysatoren

### 5.1 Aktivitäts- und Selektivitätsvergleich mit verschiedenen Katalysatoren mit Kobalt als Grundmetall

Mit den in Kapitel 2. beschriebenen Kobaltkatalysatoren wurden zunächst jeweils zwei Synthesversuche bei etwa 175 und 185 °C durchgeführt (Druck 9 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2 : 1). In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Aufgeführt sind im einzelnen: Versuchsbedingungen, Kohlenoxidumsatz, Synthesegasumsatz, Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs bezogen auf die eingesetzte Kobaltmenge, Selektivitätswerte für einzelne Produktgruppen sowie charakteristische Selektivitätsmerkmale (Verzweigungsgrad und Olefingehalt in der C<sub>3</sub>-Fraktion). Die auf Kobalt bezogene massenspezifische Aktivität der Katalysatoren 1, 2 und 5 ist relativ hoch. Sie enthalten, bezogen auf 100 Masseteile Kobalt, 100 Masseteile an Aerosil sowie ThO<sub>2</sub> und MgO mit gemeinsam 11 bis 18 Masseteilen.

Ein interessantes Ergebnis ist, daß es auch mit dem synthetisch hergestellten Aerosil möglich ist, sehr aktive Kobaltkatalysatoren herzustellen. Die früheren Arbeiten von Fischer und Mitarbeitern /16/ führten nur mit einem ganz bestimmten Kieselgur (Kieselgur S 11, Vereinigte Deutsche Kieselgurwerke, Breloh) zu hoher Katalysatoraktivität. ThO<sub>2</sub> und MgO sind teilweise gegeneinander austauschbar, ohne merklichen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren. Ein erhöhter Zusatz an MgO (Katalysator 3) führt ebenso wie die Verdünnung durch Verdopplung der Trägermaterialmenge (Katalysator 4) zu einer Verminderung der Aktivität.

Die Bilder 5.1 und 5.2 zeigen die Produktverteilungen der Kohlenwasserstoffe nach C-Zahl (auf Kohlenstoffbasis) für die fünf Katalysatoren bei 175 bzw. 185 °C. Mit steigender Aktivität der Katalysatoren nimmt der Anteil der niedermolekularen Produkte (C<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>) ab, während der Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe (C<sub>12</sub><sup>+</sup>) zunimmt.

Tabelle 5.1: Übersicht der Versuche mit fünf verschiedenen Kobaltkatalysatoren (9 bar, Reduktionstemperatur 400 °C)

Katalysator	T °C	RG h <sup>-1</sup>	(H <sub>2</sub> /CO) <sub>ein</sub>	U <sub>CO</sub> %	U <sub>CO+H<sub>2</sub></sub> %	(H <sub>2</sub> /CO) <sub>aus</sub>	r <sub>m,Co</sub> $\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{g}}$	Selektivität, C-%					Al- ko- hole	Mol-% Olefine C <sub>3</sub> -Frakt.	mittl. Verzw. grad,‰
								C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub>	>C <sub>17</sub>			
Co-ThO <sub>2</sub> -Aerosil 100 : 18 : 100 (Katalysator 1)	176	652	2,08	45,5	47,8	1,96	9,2	12,0	16,0	40,9	12,7	16,5	1,9	33,1	3,0
	188	521	2,08	55,5	60,0	1,93	15,9	13,6	12,7	35,5	14,3	22,7	1,2	22,8	3,8
Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil 100 : 9 : 9 : 100 (Katalysator 2)	175	744	1,90	49,1	53,5	1,65	11,3	11,1	12,7	32,2	14,3	28,4	1,3	37,1	3,5
	188	971	1,90	53,9	59,4	1,55	16,2	13,4	10,6	29,3	16,4	29,7	0,6	21,3	7,5
Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil 100 : 9 : 50 : 100 (Katalysator 3)	175	460	1,90	29,7	32,4	1,80	5,0	9,8	16,2	44,1	11,3	16,4	2,2	58,2	2,0
	185	660	1,90	42,1	46,2	1,69	10,4	10,9	13,2	40,1	14,3	19,7	1,8	38,6	3,0
Co-ThO <sub>2</sub> -Aerosil 100 : 18 : 200 (Katalysator 4)	175	301	1,90	17,4	19,3	1,84	3,1	12,2	23,9	44,6	7,0	7,0	5,3	61,8	2,5
	185	421	1,90	32,2	34,4	1,76	6,9	11,3	18,6	42,8	11,5	12,8	3,0	44,0	3,0
Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil 100 : 3 : 10 : 100 (Katalysator 5)	175	933	1,83	54,8	61,2	1,46	14,2	7,7	8,1	29,1	16,9	37,5	0,7	36,2	3,1
	185	1242	1,83	56,3	62,4	1,44	18,8	10,9	8,9	28,0	16,8	35,1	0,3	27,4	5,1

Erläuterungen zu Tabelle 5.1

Definition der verwendeten Größen

1) Raumschwindigkeit

$$RG = \frac{V_{N,ein}}{V_{Kat}} \quad , \quad h^{-1}$$

$V_{N,ein}$  = Synthesegasvolumen unter Normalbedingungen

2) Reaktionsgeschwindigkeit

auf die Masse des Kobalts bzw. des Eisens bezogene Verbrauchsgeschwindigkeit des Kohlenoxids zu organischen Verbindungen

$$r_{m,Co} = \frac{V_{N,ein} \cdot x_{CO,ein} \cdot U_{CO \text{ zu KW}}}{m_{Co,Fe} \cdot 100} \quad , \quad \text{ml/min} \cdot g$$

3) Selektivität S, C-%

Anteil des zu organischen Verbindungen umgesetzten Kohlenstoffs, der in der betrachteten Verbindung enthalten ist.

4) Verzweigungsgrad

Zahl der tertiären C-Atome pro 1000 verzweigbare C-Atome in der betrachteten C-Zahl-Fraktion des Produktes

Berechnung:

$$\text{Verzw.-grad.} = (a_{MM} + a_{DM} \cdot 2) \frac{10}{N_C - 2} \quad , \quad \%$$

$a_{MM}$  = Mol-% Monomethylparaffine in der C-Zahl-Fraktion des hydrierten Produktes

$a_{DM}$  = Mol-% Dimethylparaffine in der C-Zahl-Fraktion des hydrierten Produktes

$N_C$  = C-Zahl

5) mittlerer Verzweigungsgrad

gemittelter Wert des Verzweigungsgrades der Fraktionen

$C_8 - C_{12}$

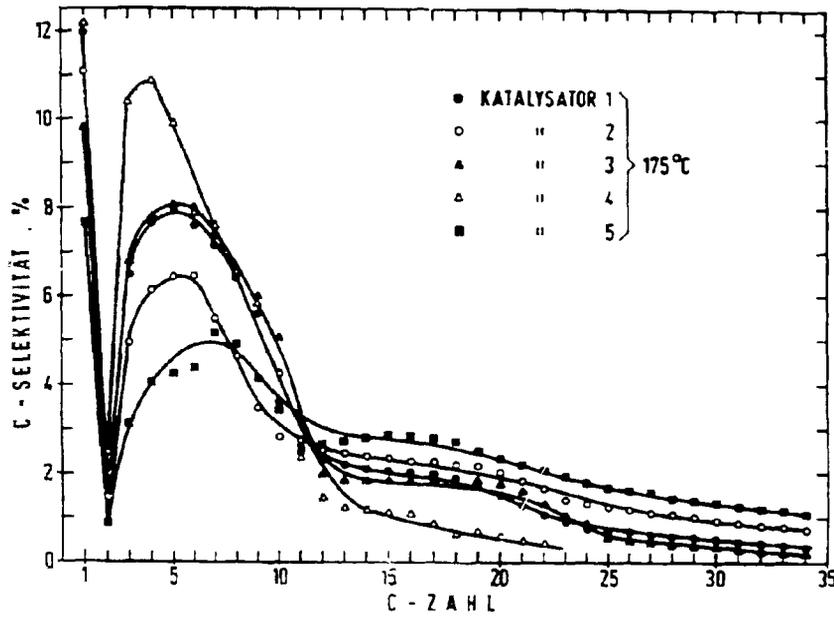


Bild 5.1: Verteilung der Kohlenwasserstoffe über der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

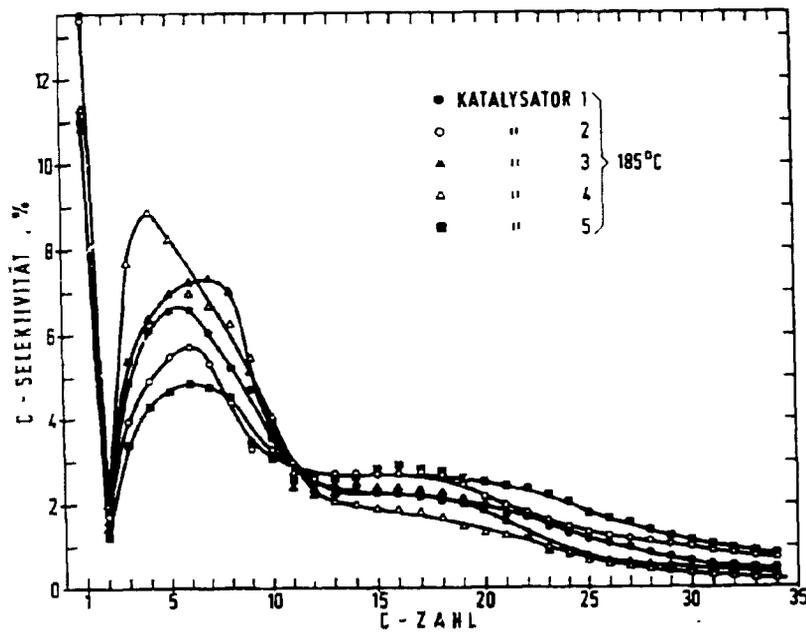


Bild 5.2: Kohlenwasserstoffverteilungen über der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

Die Verteilungskurven bei 175 und 185 °C Reaktionstemperatur sind sich sehr ähnlich; die Methanwerte nehmen allgemein mit steigender Reaktionstemperatur zu, wobei anzumerken ist, daß die erhaltenen Methan-Selektivitätswerte (8 bis 14 C-%) durchweg relativ niedrig sind.

Dies entspricht einer hohen Katalysatoraktivität, der Anwendung mittlerer Drucke und relativ niedriger Reaktionstemperaturen von unter 190 °C sowie dem Arbeiten im Umsatzbereich von im allgemeinen nicht wesentlich höher als 50 %.

Bei logarithmischer Auftragung der molaren Kohlenwasserstoffproduktanteile ergeben sich in fast allen Fällen zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung der Geraden (Bild 5.3 und 5.4). Dies bedeutet, daß die Wachstums- bzw. Desorptionsraten innerhalb dieser C-Zahlbereiche verschieden groß sind. In der Literatur /17,18/ wird verschiedentlich über derartige Effekte berichtet, allerdings liegen dabei Versuche an Eisenkatalysatoren zu Grunde. Eine Erklärung dieser Verteilungen wurde bisher nicht gegeben.

Aus der Tatsache, daß der Schnittpunkt der beiden Geraden zwischen C<sub>9</sub> und C<sub>12</sub> liegt, kann vermutet werden, daß der Anstieg der Wachstumsrate im hinteren C-Zahlbereich mit der Readsorption reaktiver Produktmoleküle im Zusammenhang steht. Unter den angewandten Bedingungen liegen nämlich Verbindungen ab C<sub>9</sub> im Reaktionsraum weitgehend in flüssiger Form vor, wodurch sich ihre Aufenthaltsdauer im Reaktor wesentlich steigert. Daraus ergibt sich die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Readsorption und erneutes Kettenwachstum. Geringere Aktivität des Katalysators führt zu niedrigeren Umsätzen und somit auch zu niedrigeren Produktpartialdrücken im Reaktionsraum. Die Folge davon ist, daß die Wachstumsrate im hinteren C-Zahlbereich weniger stark zunimmt oder, bei sehr niedrigen Umsätzen etwa konstant bleibt (Katalysator 4).

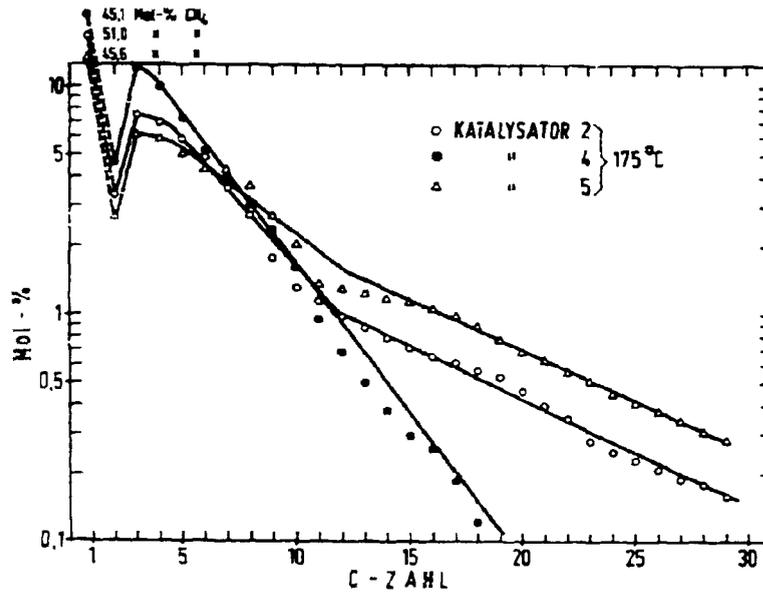


Bild 5.3: Molare Verteilung der Produkt-Kohlenwasserstoffe nach C-Zahl (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

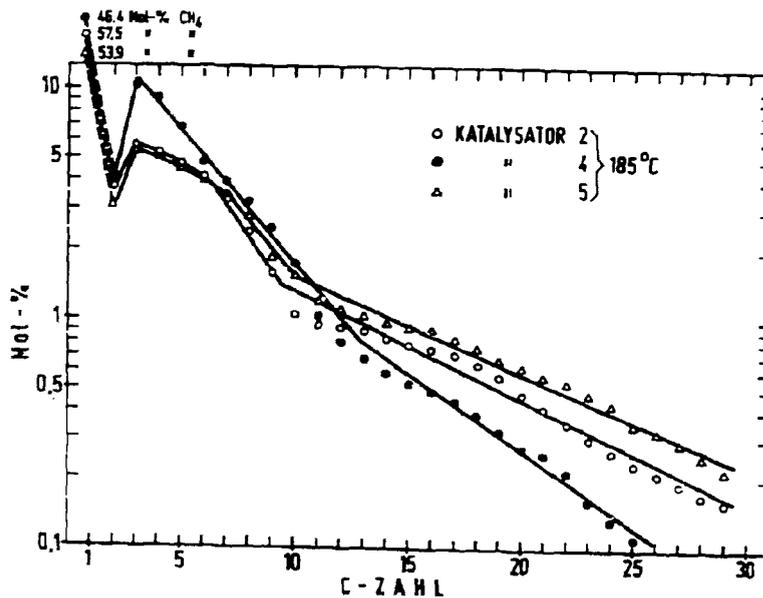


Bild 5.4: Molare Verteilung der Produkt-Kohlenwasserstoffe nach C-Zahl (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

Die Verteilungen der Produktalkohole (in Öl und Wasser gelöste Anteile) nach C-Zahlen bei 175 bzw. 185 °C sind in den Bildern 5.5 und 5.6 zu sehen. Die Alkoholselektivität nimmt im allgemeinen mit sinkender Katalysatoraktivität zu. Katalysator 1 ergibt aber trotz gleicher Aktivität wie Katalysator 2 höhere Anteile an Alkoholen. Dies läßt sich mit den unterschiedlichen Promotorzusätzen begründen.

Bemerkenswert ist bei diesen Verteilungen, daß im Fall relativ hoher Alkoholselektivität sich ein nur kleiner Wert für C<sub>3</sub> ausbildet. Allerdings liegen die Werte der Alkoholselektivität für alle in Tabelle 5.1 aufgeführten Versuche mit Kobaltkatalysatoren niedrig.

Die Bilder 5.7. und 5.8 zeigen den Olefingehalt in den C-Zahlproduktfraktionen bei 175 und 185 °C. Bei den Katalysatoren 3 und 4, die wenig aktiv sind, treten wesentlich höhere Olefingehalte auf als bei den Katalysatoren 1,2 und 5, bei denen sich die Olefinmengenanteile untereinander nur geringfügig unterscheiden. Offensichtlich nimmt mit steigender Syntheseaktivität auch die Aktivität für die Hydrierung der primär gebildeten Olefine zu. Bei höherer Reaktionstemperatur (185 gegenüber 175 °C) werden in jedem Fall geringere Olefinanteile erhalten (Bilder 5.7. und 5.8).

Der Anteil der n-Olefine(1) an der Summe der n-Olefine über der C-Zahl ist für die fünf Katalysatoren in den Bildern 5.9 und 5.10 aufgetragen. Die Katalysatoren 1,2 und 5 geben fast gleichgroße Anteile an α-Olefinen in den n-Olefinfraktionen. Die höchsten α-Olefinanteile wurden mit Katalysator 3 erreicht, der relativ viel MgO enthält. Die Olefinisomerisierung nimmt immer mit steigender C-Zahl zu, was durch die zunehmende Adsorbierbarkeit der Produktolefine mit steigender Kettenlänge bedingt ist.

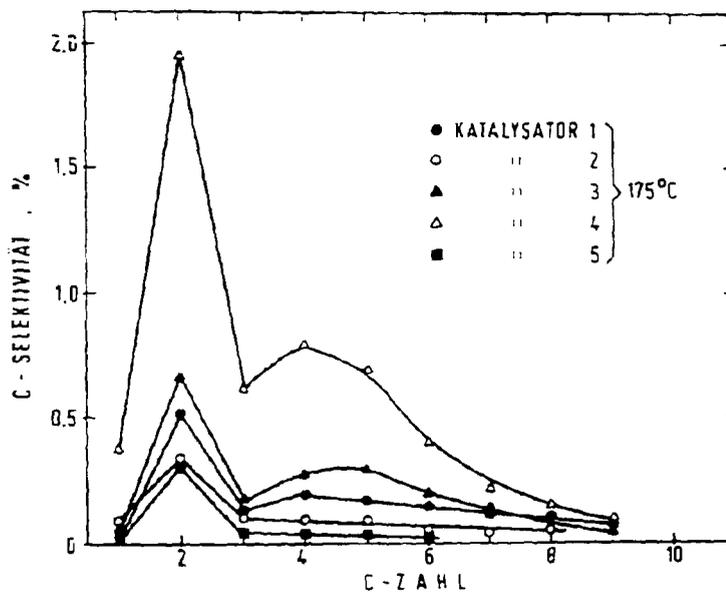


Bild 5.5: Verteilung der Produktalkohole (in Öl und Wasser gelöste Anteile) nach C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

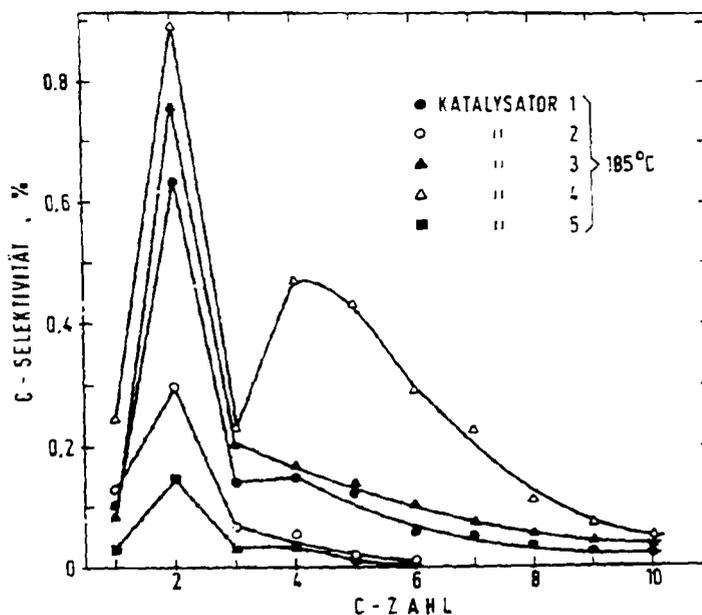


Bild 5.6: Verteilung der Produktalkohole (in Öl und Wasser gelöste Anteile) nach C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

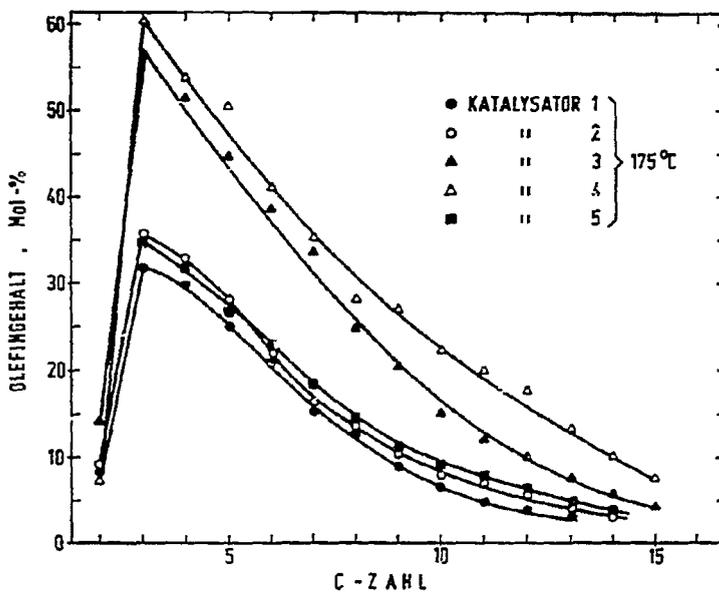


Bild 5.7: Olefinanteil der Produktkohlenwasserstoffe in der C-Zahlfraktion über der C-Zahl für Versuche mit fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

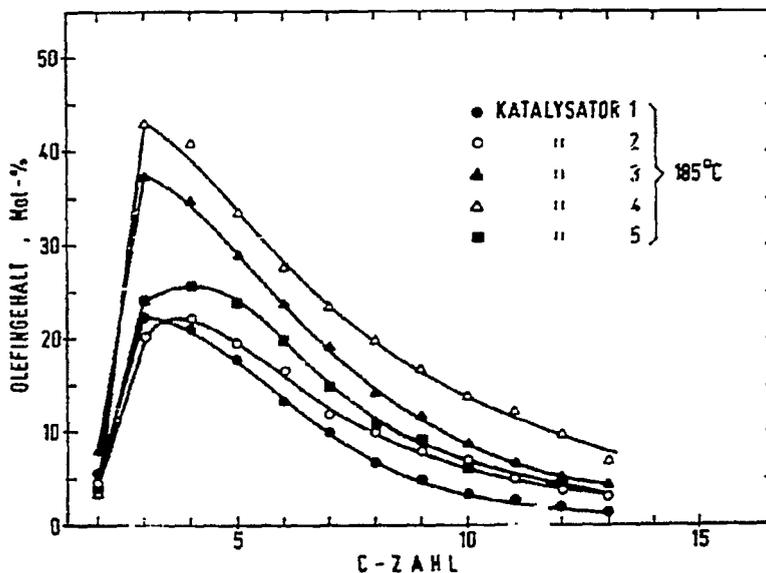


Bild 5.8: Olefinanteil der Produktkohlenwasserstoffe in der C-Zahlfraktion über der C-Zahl für Versuche mit fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

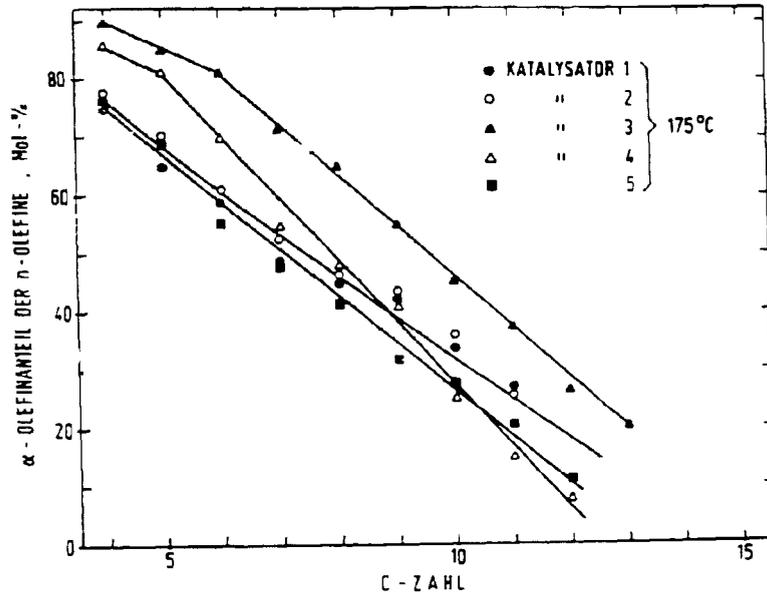


Bild 5.9: n-Olefin(1)-Anteil an der Summe der n-Olefine in Abhängigkeit von der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

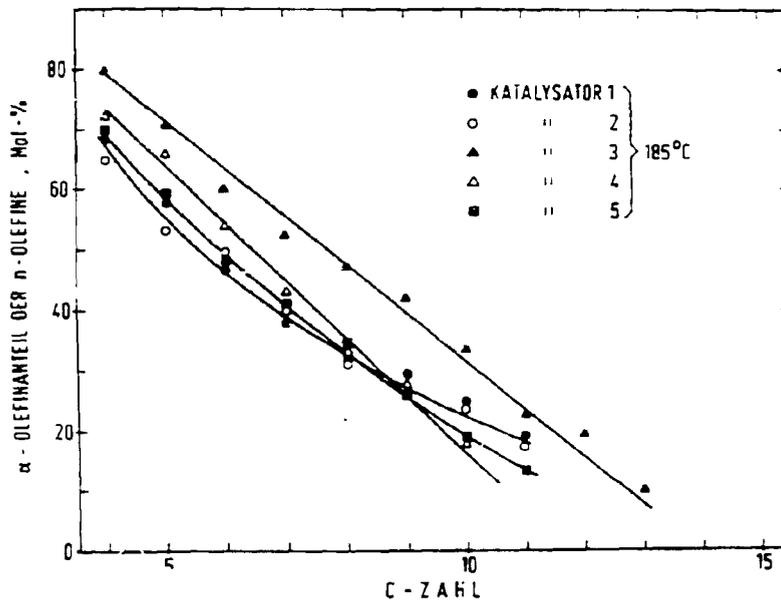


Bild 5.10: n-Olefin(1)-Anteil an der Summe der n-Olefine in Abhängigkeit von der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

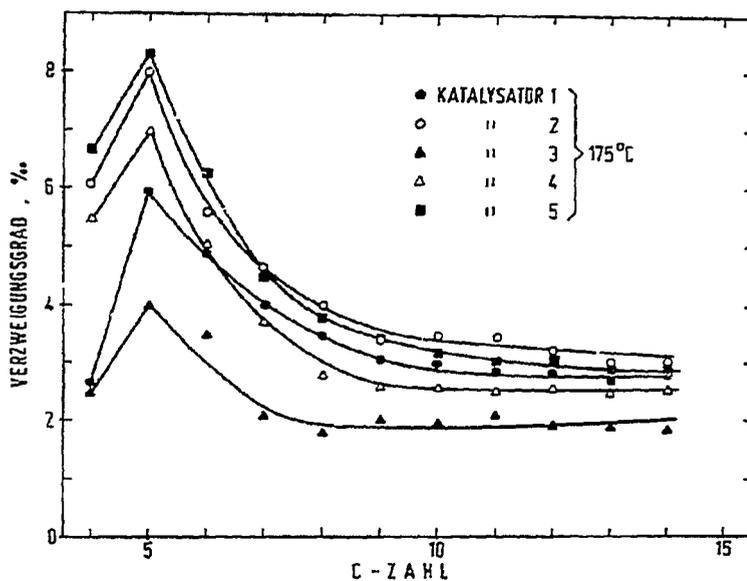


Bild 5.11: Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 175 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

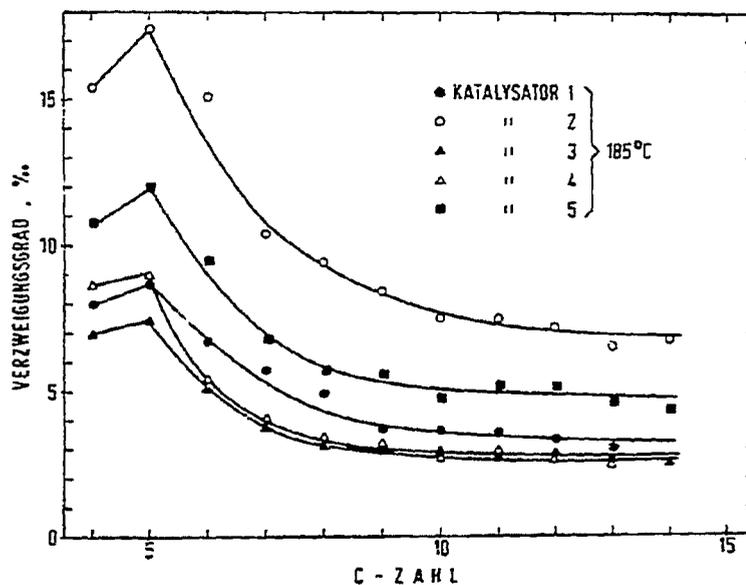


Bild 5.12: Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der C-Zahl bei fünf Kobalt-Katalysatoren (Reaktionstemperatur 185 °C, andere Bedingungen vgl. Tabelle 5.1)

Der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffreaktionsprodukte ist in Abhängigkeit von der C-Zahl in den Bildern 5.11 und 5.12 dargestellt. Bei der Reaktionstemperatur von  $175^{\circ}\text{C}$  ist der Verzweigungsgrad gering (zwischen 2 und 4%). Der Verzweigungsgrad ist seiner Natur nach eine statistische Größe, die insbesondere zur Charakterisierung von Polymeren dient. Die Kurven geben den Verzweigungsgrad bereits ab  $\text{C}_4$ . Es sollte jedoch im wesentlichen nur der Verzweigungsgrad ab etwa  $\text{C}_8$  zur Selektivitätscharakterisierung herangezogen werden. Die Erhöhung der Synthesetemperatur auf  $185^{\circ}\text{C}$  bewirkt eine Zunahme des Verzweigungsgrades der Produktkohlenwasserstoffe, die beim Katalysator 2 ungewöhnlich groß ist.

## 5.2. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Selektivität

Mit Katalysator 5 (Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Aerosil 100 : 3 : 10 : 100) wurde der Einfluß der Temperatur auf die Selektivität der Reaktion untersucht. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht der Versuchsbedingungen, Umsätze und Selektivitätswerte. Der Druck betrug bei diesen Versuchen 17 bar und das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Synthesegas 1 : 1. Aus den Werten der auf die Masse des eingesetzten Kobalts bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenoxidverbrauchs wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von 92 KJ/Mol ermittelt.

Die Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe nach ihrer C-Zahl wird für die drei Reaktionstemperaturen in Bild 5.13 gezeigt. Daraus und auch aus der Tabelle geht hervor, daß die Methanselektivität, wie erwartet, mit steigender Temperatur zunimmt. Dieselbe Tendenz besteht, wenn auch in geringerem Maße, bei den Verbindungen mit kleinen C-Zahlen ( $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ). Der Wachsanteil ( $\text{C}_{17}^+$ ) geht mit steigender Synthesetemperatur nur leicht zurück. Bei Normaldruck findet man im allgemeinen einen wesentlich stärkeren Abfall der mittleren Kettenlänge mit zunehmender Reaktionstemperatur /19/. Es ist hier eventuell auch von Einfluß, daß ein Synthesegas mit H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis 1 verwendet wurde. Hierbei erhöht sich mit zunehmendem Umsatz der CO-Partialdruck des Restgases, während der Wasserstoffpartialdruck fällt.

Tabelle 5.2: Übersicht der Versuche mit Änderung der Synthesetemperatur (Katalysator: Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Aerosil 100:3:10:100, 17 bar, H<sub>2</sub>/CO = 1,7 Vol.-%N<sub>2</sub>)

Temperatur, °C	170	180	190
RG, h <sup>-1</sup>	935	1065	1395
U <sub>CO</sub> , %	21,4	32,0	40,3
U <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	48,6	71,1	85,7
U <sub>CO+H<sub>2</sub></sub> , %	35,0	51,6	63,1
r <sub>m,Co</sub> , ml/min·g	7,8	13,2	21,8
(H <sub>2</sub> /CO) <sub>aus</sub>	0,65	0,43	0,24
<u>Selektivität, C-%:</u>			
C <sub>1</sub>	5,7	7,7	10,1
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	14,8	15,0	16,8
C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	27,7	28,8	28,0
C <sub>12</sub> - C <sub>17</sub>	16,5	17,9	16,5
>C <sub>17</sub>	30,5	27,6	27,1
]Alkohole	4,8	2,9	1,55
<u>Olefingehalte, Mol-%:</u>			
C <sub>2</sub>	23,8	17,3	13,4
C <sub>3</sub>	73,5	67,6	66,8
C <sub>4</sub>	71,9	66,6	64,7
mittlerer Verzweigungsgrad, ‰	2,9	3,9	5,9

Definition der verwendeten Größen siehe Erläuterungen zu Tabelle 5.1

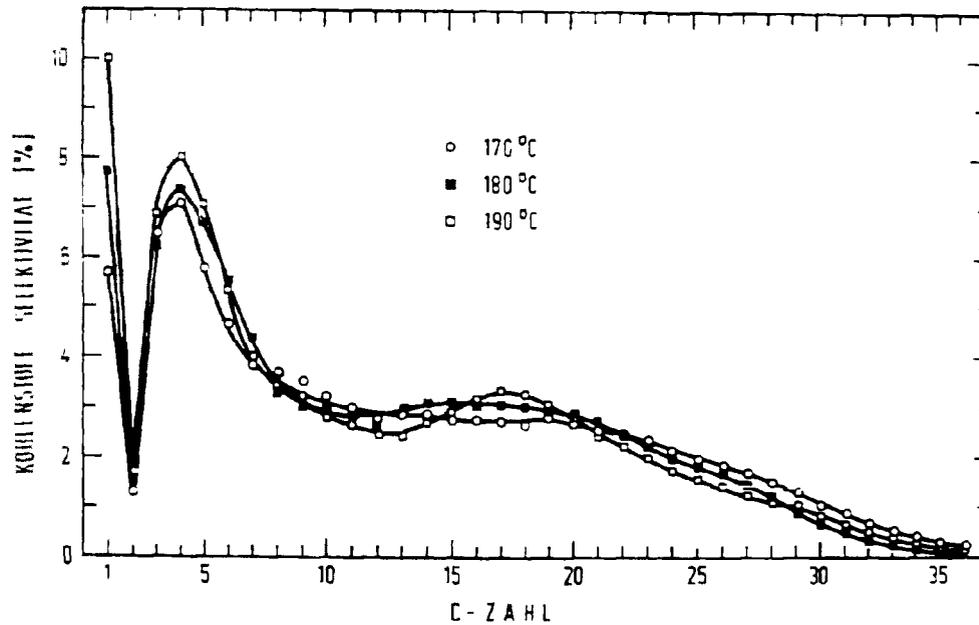


Bild 5.13: Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe nach C-Zahl. Kobalt-Katalysator, drei Synthesetemperaturen (Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

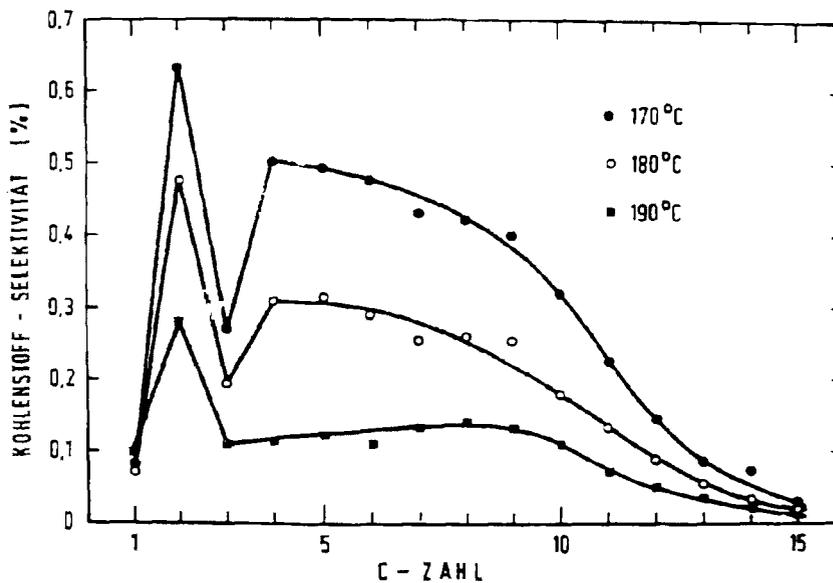


Bild 5.14: Verteilung der Produktalkohole (in Öl und Wasser gelöste Anteile) nach C-Zahl. Kobalt-Katalysator, drei Synthesetemperaturen (Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

Die Verteilung der Summe der Produktalkohole in der Öl- und Wasserphase nach der C-Zahl ist in Bild 5.14 dargestellt. Unter den Alkoholen wird Äthanol in der größten Ausbeute gebildet. Die Methanolselektivität ist bei allen Temperaturen gering. Bei  $C_3$  wird ein Minimum erhalten, das mit steigender Alkoholselektivität stärker ausgeprägt ist. Ab  $C_4$  tritt ein Abfall zu höheren C-Zahlen hin auf. Die Erhöhung der Synthesetemperatur führt zu einer Abnahme des Alkoholgehaltes in den Produkten.

Die n-Olefinanteile in den C-Zahl-Produktfraktionen sind in Bild 5.15 über der C-Zahl aufgetragen. Die Olefingehalte fallen mit steigender Synthesetemperatur, jedoch ist diese Abnahme nicht so stark, wie sie bei Normaldruckversuchen beobachtet wurde /19/. Das gleiche gilt für die  $\alpha$ -Olefinanteile der n-Olefine (Bild 5.16).

Der Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe (Bild 5.17) steigt mit zunehmender Synthesetemperatur wie erwartet an, bleibt jedoch unter den gegebenen Bedingungen auch bei hohen CO-Umsatzwerten gering (etwa 6% bei  $190^\circ\text{C}$ )

### 5.3. Einfluß des Druckes auf die Selektivität

Es wurden 6 Syntheseveruche durchgeführt, bei denen der Druck im Bereich von 1,2 bis 33 bar variiert wurde. Es wurde Katalysator 1 (Co-ThO<sub>2</sub>-Aerosil 100 : 18 : 100) verwendet. Die Synthesetemperatur betrug  $175^\circ\text{C}$ , das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis des Synthesegases etwa 2 : 1. In Tabelle 5.3 sind die Versuchsbedingungen sowie die Umsatz- und Selektivitätswerte zusammengestellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs (Tabelle 5.3) steigt mit zunehmendem Druck bis etwa 10 - 15 bar an. Eine weitere Drucksteigerung hat keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

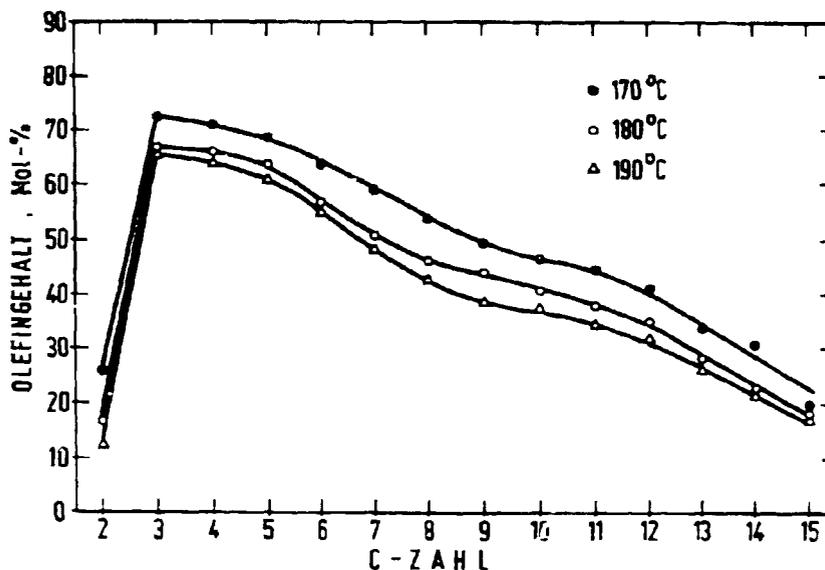


Bild 5.15: Olefinanteil der Produktkohlenwasserstoffe in der C-Zahlfraktion über der C-Zahl bei drei Synthesetemperaturen (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

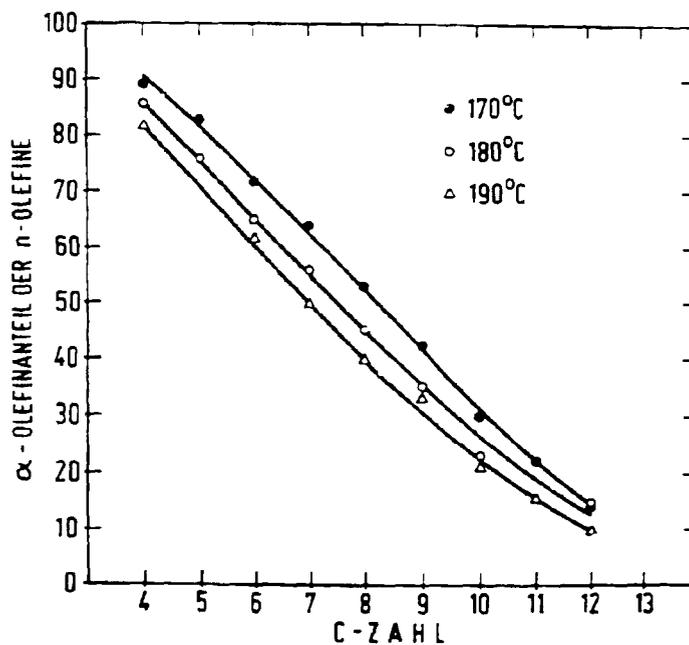


Bild 5.16: n-Olefin(1)-Anteil an der Summe der n-Olefine in Abhängigkeit von der C-Zahl bei drei Synthesetemperaturen (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

Tabelle 5.3: Übersicht der Versuche mit steigendem Synthesegasdruck (Katalysator 1: Co-ThO<sub>2</sub>-Aerosil 100 : 18 : 100, H<sub>2</sub>/CO = 1,83, 8,3 Vol.-% N<sub>2</sub>)

Druck, bar	1,2	2,5	5	9	17	33
RG, h <sup>-1</sup>	322	575	668	753	786	855
Kontraktion, %	24,1	33,2	41,2	39,1	43,7	35,2
U <sub>CO</sub> , %	25,8	33,5	41,6	39,0	44,4	35,8
U <sub>CO+H<sub>2</sub></sub> , %	28,1	37,8	46,3	43,9	48,9	39,3
r <sub>m,Co</sub> , ml/min g	2,8	6,3	9,1	9,7	11,4	10,1
(H <sub>2</sub> /CO) <sub>aus</sub>	1,72	1,66	1,62	1,61	1,60	1,68
<u>Selektivität, C-%</u>						
C <sub>1</sub>	15,5	11,6	9,0	9,0	7,4	7,3
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	13,0	10,0	9,1	14,7	17,1	27,3
C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	47,2	37,7	36,6	31,4	40,5	43,4
C <sub>12</sub> - C <sub>17</sub>	17,1	16,9	16,2	15,4	12,1	6,1
>C <sub>17</sub>	6,9	23,2	28,3	27,4	17,8	9,6
∑Alkohole	0,3	0,6	0,8	2,1	4,1	6,3
<u>Olefingehalte</u>						
C <sub>2</sub> , Mol-%	4,0	1,9	7,5	11,8	15,6	21,8
C <sub>3</sub> , Mol-%	23,1	23,2	35,2	45,4	57,6	67,9
C <sub>4</sub> , Mol-%	34,5	29,7	35,4	41,6	52,0	61,3
mittlerer Verzweigungsgrad, ‰	17,3	13,0	4,5	2,1	2,2	2,0

Definition der verwendeten Größen siehe Erläuterungen zu Tab. 5.1

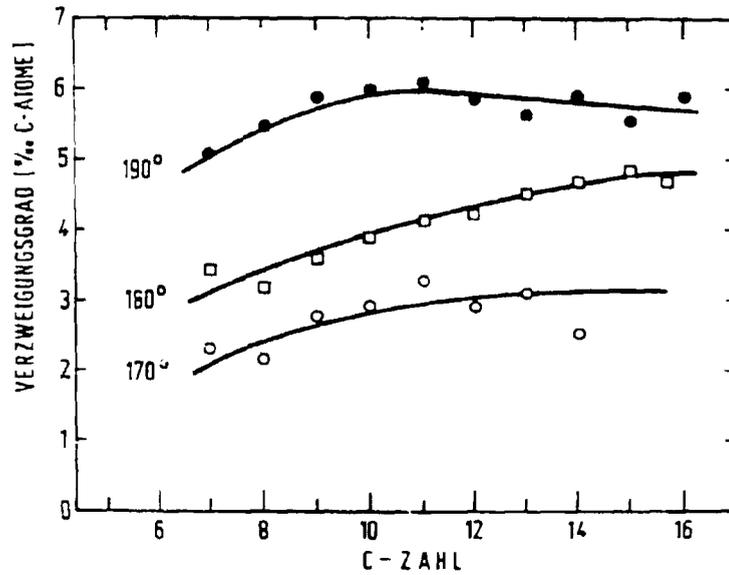


Bild 5.17: Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von ihrer C-Zahl bei drei Synthesetemperaturen (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.2)

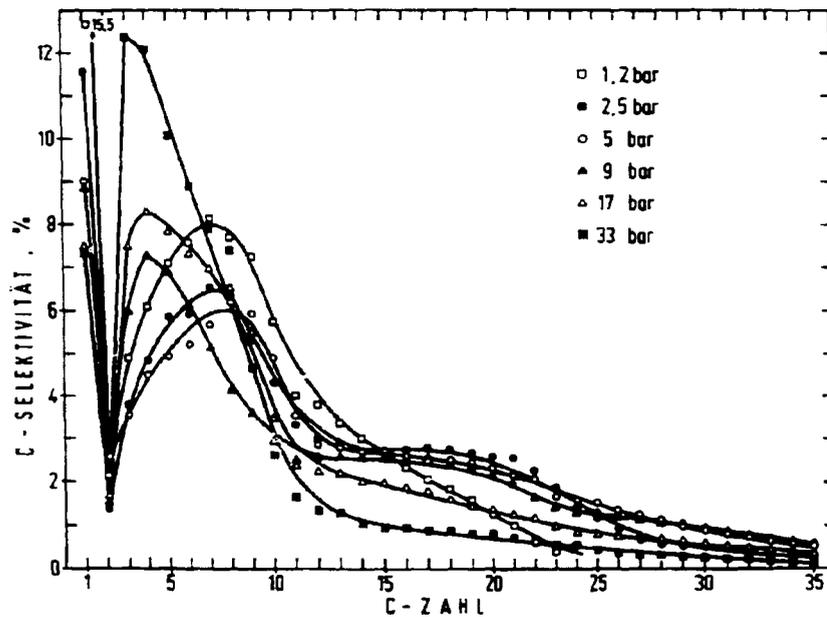


Bild 5.18: Produktverteilung (Kohlenwasserstoffe) nach C-Zahl an einem Kobalt-Katalysator bei sechs Synthesedruckten (Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

Die Produktverteilungen der Kohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraktionen (Bild 5.18) zeigen, daß die Methanselectivität mit steigendem Druck abnimmt. Die Selektivität für leichte Kohlenwasserstoffe geht zunächst leicht zurück, steigt dann jedoch mit zunehmendem Synthesedruck erheblich an. Gleichzeitig verlagert sich das Produktmaximum von  $C_5/C_6$  zu  $C_3/C_4$ .

Die Verteilung der Produktalkohole in der Öl- und Wasserphase auf die C-Zahlen bei den sechs Synthesedrucken ist in Bild 5.19 dargestellt. Die Alkoholselectivität nimmt mit steigendem Druck erheblich zu. Eine Ausnahme stellt die Methanolselectivität dar, die sogar geringfügig absinkt. Vergleicht man die bei der Synthese erhaltenen Kohlenoxidumsätze zu Methanol mit den entsprechenden Gleichgewichtsumsätzen, so ergibt sich, daß die experimentell erhaltenen Werte sehr weit von der Gleichgewichtseinstellung entfernt sind. Dies bedeutet, daß die Methanolbildung bei der Synthese an Kobalt-Katalysatoren kinetisch gehemmt ist, oder Methanol schnell zu höheren Produkten weiterreagiert.

Die Olefinanteile in den C-Zahlfraktionen (Bild 5.20) steigen mit zunehmendem Synthesegasdruck an. Dies ist auf den steigenden CO-Partialdruck zurückzuführen, der die Hydrierung der primär gebildeten Olefine hemmt. Bemerkenswert ist der hohe Anteil langkettiger Olefine bei dem Reaktionsdruck von 33 bar. Ebenso wie die Olefinhydrierung wird auch die Olefinisomerisierung durch den steigenden CO-Partialdruck zurückgedrängt (Bild 5.21). Der Anteil der  $\alpha$ -Olefine in der n-Olefin-Fraktion steigt bei  $C_4$  von 50 auf über 90 % bei einer Druckerhöhung von 1,2 auf 33 bar. Noch gravierender sind die Auswirkungen bei hohen C-Zahlen.

Der Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe wird für die fünf Synthesedrucke in Bild 5.22 gezeigt. Im unteren Druckbereich führt eine Erhöhung des Reaktionsdruckes zu einer erheblichen Abnahme an verzweigten C-Atomen, während sich oberhalb von 9 bar keine Änderungen mehr ergeben. Auch die relativen Verteilungen der einzelnen Monomethylparaffine in den hydrierten Syntheseprodukten ändern sich im unteren Druckbereich, wie aus Bild 5.23 zu ersehen ist, grundlegend.

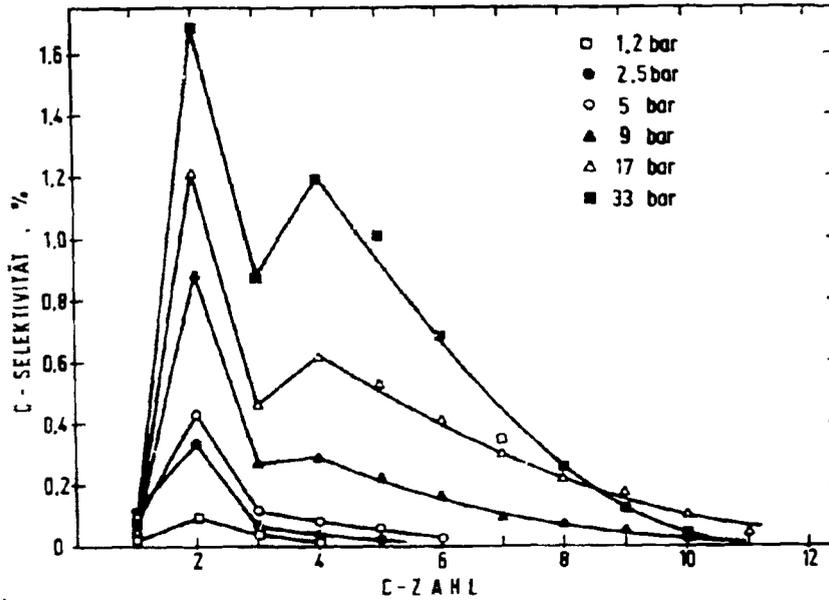


Bild 5.19: Verteilung der Produktalkohole (in Öl und Wasser gelöste Anteile) nach C-Zahl an einem Kobalt-Katalysator bei sechs Synthesedrucken (Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

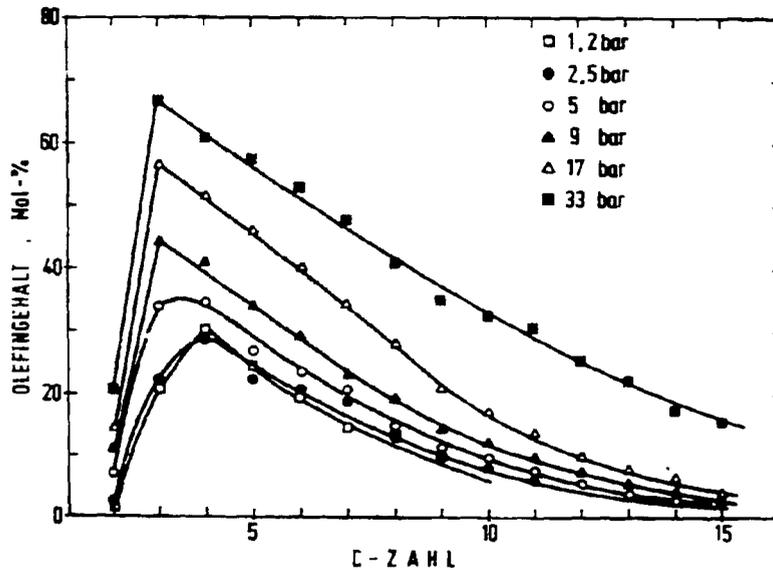


Bild 5.20: Olefinanteil der Syntheseprodukte in den C-Zahlfraktionen bei verschiedenen Synthesedrucken (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

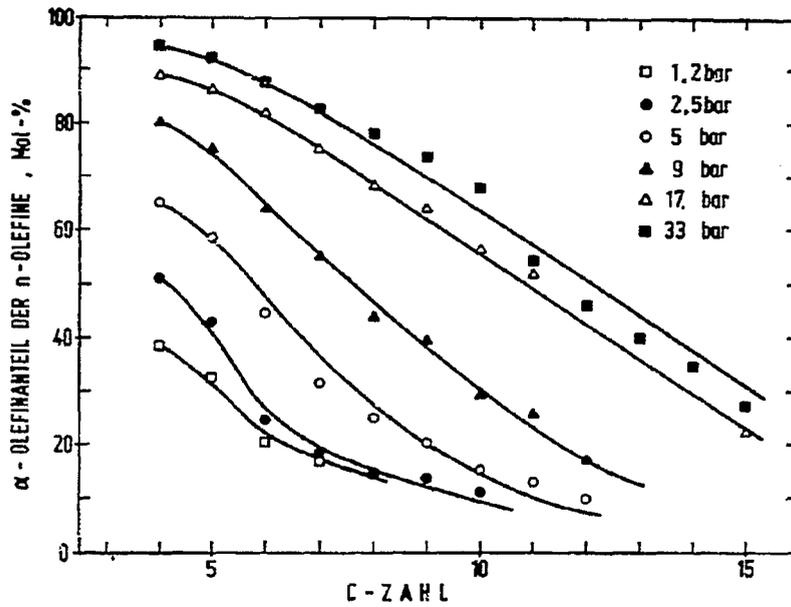


Bild 5.21: n-Olefin(1)-Anteil an der Summe der n-Olefine in Abhängigkeit von der C-Zahl bei sechs Synthesedrucken (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

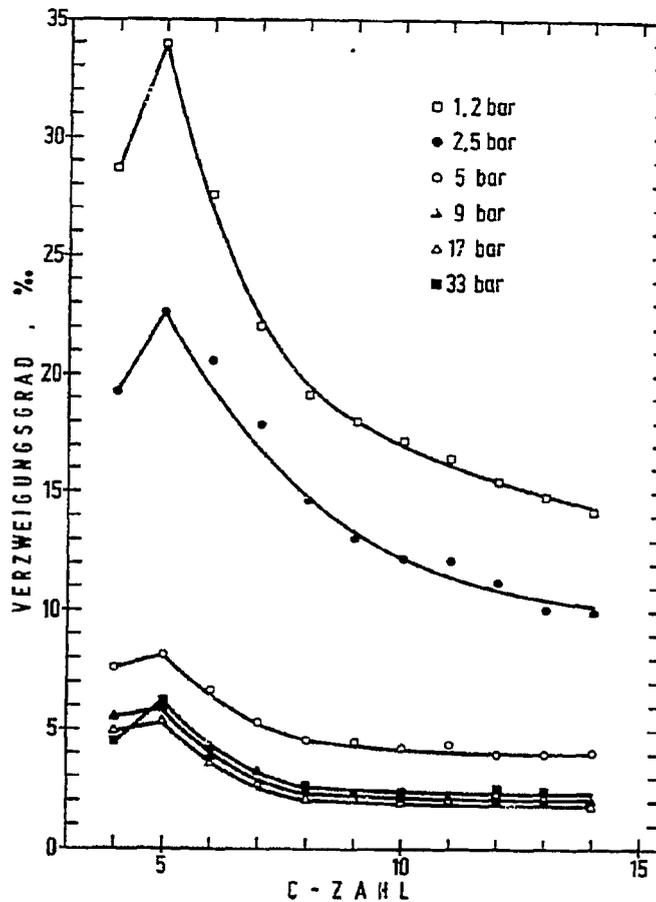


Bild 5.22: Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der C-Zahl bei sechs Synthesedrucken (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

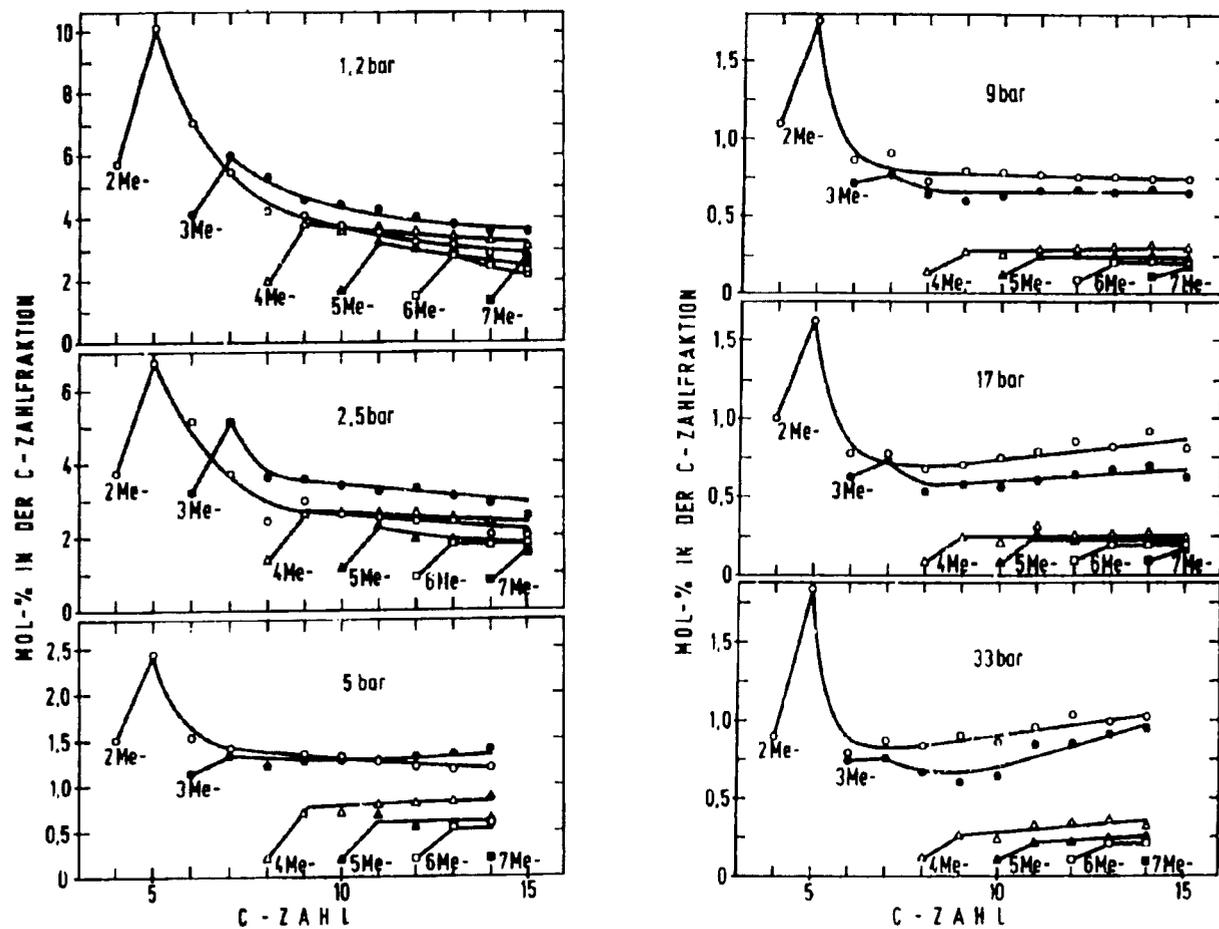


Bild 5.23: Relative Verteilung der einzelnen Monomethylparaffine im hydrierten Syntheseprodukt bei verschiedenen Drucken (Kobalt-Katalysator, Bedingungen vgl. Tabelle 5.3)

Im Bereich niedrigen Druckes, bis 2,5 bar, nimmt die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer Methylverzweigung an der aliphatischen Kette nur relativ wenig mit sich weiter vom Kettenende hin entfernender Position ab. Durch Erhöhung des Druckes bis 9 bar erniedrigt sich allgemein die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer Methylseitengruppe. Hierbei findet eine Aufspaltung in verschiedene Isomerengruppen statt. Die homologen Reihen der 2-Methyl- und 3-Methylisomeren werden zu den Hauptprodukten, während die Isomeren mit weiter innenständiger Methylgruppe nur in wesentlich kleineren Anteilen entstehen. Diese Druckabhängigkeit der Selektivität der Gerüstisomerisierung ist von großem Interesse für die Ableitung des Reaktionsmechanismus aus experimentellen Ergebnissen.

## 6 Synthese mit Eisenfällungskatalysatoren bei mittlerem Druck

Eine Anzahl modifizierter Eisenfällungskatalysatoren wurde hergestellt. Die Katalysatoren wurden hauptsächlich kinetisch in bezug auf ihre Aktivität und Selektivität geprüft.

### 6.1 Orientierende Versuchsreihe

Mit den folgenden Eisenfällungskatalysatoren wurden Synthesever-  
suche bei mittlerem Druck (5 - 15 bar) und bei Temperaturen zwi-  
schen 230 und 300 °C durchgeführt.

100 Fe : 17 Aerosil : 0,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 Fe : 25 Aerosil : 0,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 Fe : 27 Aerosil : 27 Mn : 0,7 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 Fe : 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2000 Kieselgur : 0,8 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 Fe : 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 100 Kieselgur : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 Fe : 10 MgO : 50 Kieselgur : 0,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Die Raumgeschwindigkeit betrug bei den meisten Versuchen zwischen  
450 und 700 h<sup>-1</sup>. Es wurden die Aktivität der Katalysatoren und  
der Einfluß der Temperatur und der Synthesegaszusammensetzung auf  
die Produktbildungsselektivität untersucht.

Als Maß der Syntheseaktivität wurde die CO-Verbrauchsgeschwin-  
digkeit zu organischen Verbindungen pro Gramm Eisen im Kataly-  
sator ( $r_{m,Fe}$ ) ermittelt. Die Zahlenwerte für  $r_{m,Fe}$  betragen  
2 - 10 ml/ min·g. Das Trägermaterial (Aerosil bzw. Kieselgur)  
zeigte keinen wesentlichen Einfluß auf die Syntheseaktivität.  
Im Falle des mit Kieselgur stark verdünnten Katalysators wurden  
Werte über 100 erhalten.

Die Selektivitätswerte für diese Katalysatoren bewegten sich in  
folgenden Grenzen: S<sub>CH<sub>4</sub></sub> 15 - 30 %; Olefingehalte: in der C<sub>2</sub>-  
Fraktion: 3 - 44 %, in der C<sub>3</sub>-Fraktion: 30 - 75 %, wobei die höch-  
sten Werte bei niedriger Temperatur und bei Verwendung von CO-  
reichem Synthesegas erreicht wurden; Verzweigungsgrad 20 - 40 %.  
Hohe Temperaturen und wasserstoffreiches Synthesegas erhöhten  
den Anteil verzweigter Produktmoleküle.

Ebenso wie die Aktivität wurde auch die Selektivität durch das Trägermaterial nur geringfügig verändert.

Die Ergebnisse mit diesen Katalysatoren erschienen jedoch nicht allzu interessant im Sinne einer für Chemierohstoffe oder für Kraftstoffe geeigneten Selektivität oder für theoretische Fragestellungen. Sie werden deshalb nicht genauer besprochen.

## 6.2 Katalysatorcharakterisierung durch systematische Versuchsreihen.

Mit den nachstehenden Katalysatoren wurden systematische Syntheseversuche durchgeführt.

Bezeichnung	Zusammensetzung (in Masseteilen)
Kat - 7	100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kat - 8	100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kat - 9	100 Fe : 50 Aerosil-TT-600 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kat - 10	100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kat - 11	100 Fe : 100 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Bei den Katalysatoren 7,8 und 9 wurde die Art des verwendeten Aerosils variiert, die Katalysatoren 10 und 11 enthalten steigende Mengen an Mangan.

Die Testbedingungen zur Katalysatorcharakterisierung wurden folgendermaßen gewählt: Druck 10 bar, Temperatur 220 °C, 250 °C und 280 °C. Synthesegaszusammensetzung H<sub>2</sub>/CO = 2. Bei diesem relativ hohen H<sub>2</sub>/CO Verhältnis werden in den meisten Fällen keine Maximalwerte des Olefin-Produktanteiles erhalten. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Katalysatoraktivität beständig ist und die Versuche deshalb vergleichbar sind. Außerdem wurde ein jeweils letzter Versuch bei 250 °C mit einem Synthesegas der Zusammensetzung H<sub>2</sub>/CO = 1 durchgeführt. Die Raumgeschwindigkeit betrug in allen Fällen etwa 500 h<sup>-1</sup> (ml Synthesegas im Normalzustand/ ml Katalysator x Stunde).

### 6.2.1 Versuchsergebnisse, Übersicht

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Versuche mit den Katalysatoren 7,8 und 10 in der Form charakteristischer Größen zusammengestellt. Der Tabellenkopf enthält die Katalysator- und Versuchsbezeichnung, es folgen die Reaktionsbedingungen die Umsatzwerte, die massenspezifische CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und charakteristische Werte der Selektivität.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenoxidumsatzes bewegte sich bei 250 °C, wie die der zuvor angeführten Katalysatoren im Bereich von 3 bis 4 ml/min g. Mit dem kohlenoxidreichen Gas werden immer niedrigere Werte der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten als bei stöchiometrischem Einsatz von Wasserstoff und Kohlenoxid.

### 6.2.2 Selektivitätsbeziehungen

#### 6.2.2.1 Produkt-C-Zahlverteilung

In den Bildern 6.1 bis 6.3 ist die Verteilung der Kohlenwasserstoffe auf die C-Zahl-Fractionen für verschiedene Katalysatoren wiedergegeben. Der Hauptanteil der Produkte erstreckt sich über den Bereich gasförmiger und leichtflüchtiger Benzinkohlenwasserstoffe. Die Verschiebung zu kleineren Molekülen mit steigender Temperatur entspricht den bekannten charakteristischen Zusammenhängen. Das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis bringt bei diesen Katalysatoren keine wesentliche Änderung der C-Zahlverteilung mit sich. Eine starke Zunahme der Methanbildung setzt erst bei der Reaktionstemperatur von 280 °C ein.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung von Bedingungen und Ergebnissen von Versuchen mit Eisenkatalysatoren bei einem Druck von 10,0 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 450 bis 600 h<sup>-1</sup>

Katalysatorzusammensetzung	100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
Versuchs-Nr.											
Temperatur, °C	220	254	280	218	246	277	246	219	249	278	246
(H <sub>2</sub> /CO) <sub>ein</sub>	2,2	2,1	2,1	1,7	1,7	1,7	1,1	1,7	1,7	1,7	1,1
Kontraktion, %	9,6	22,2	27,3	18,5	29,9	40,9	19,8	10,8	28,2	28,8	20,4
U <sub>CO</sub> zu KW, %	13,8	27,8	39,8	19,0	32,4	48,9	17,4	10,8	31,4	38,7	16,3
U <sub>H<sub>2</sub>+CO</sub> , %	14,3	30,8	43,8	22,5	39,4	64,4	27,3	15,1	39,4	47,0	23,6
U <sub>CO</sub> zu CO <sub>2</sub> , %	1,4	8,1	18,8	1,7	14,5	36,7	4,9	1,6	11,7	17,3	4,4
r <sub>m,Fe</sub> , ml/min·g	1,46	3,16	3,24	1,59	3,08	5,70	1,67	1,13	3,50	4,20	2,00
Selektivität, C-%											
S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	24,1	21,2	29,7	11,7	15,5	25,9	14,6	21,7	15,2	26,5	14,2
S <sub>C<sub>2</sub></sub>	12,4	12,5	17,2	8,3	11,3	17,0	11,3	10,9	9,0	14,0	8,1
S <sub>C<sub>3</sub></sub>	17,5	17,5	17,9	13,0	16,8	19,0	17,0	16,8	14,7	18,3	14,5
S <sub>C<sub>4</sub></sub>	14,4	12,3	10,3	11,9	12,9	10,7	12,4	13,4	12,7	12,1	13,3
S <sub>C<sub>5</sub>+</sub>	26,6	33,7	23,6	53,5	41,6	27,3	43,2	29,3	44,7	24,9	47,7
Olef. in C <sub>2</sub> , C-%	11,8	6,7	2,6	27,1	15,5	3,9	26,2	15,9	12,7	4,8	24,5
Olef. in C <sub>3</sub> , C-%	53,2	37,6	15,0	69,7	58,3	29,8	71,5	53,0	61,0	40,9	72,0
Olef. in C <sub>4</sub> , C-%	56,6	53,4	32,0	68,2	47,6	49,6	72,8	56,9	64,0	53,3	73,7
Verzw.grad, mittel	10,4	21,0	37,5	15,1	25,5	45,4	24,2	9,5	19,7	35,0	18,1
Alkoholselekt., C-%	4,9	2,8	1,2	1,6	1,9	0,3	1,5	7,9	4,3	4,2	2,2

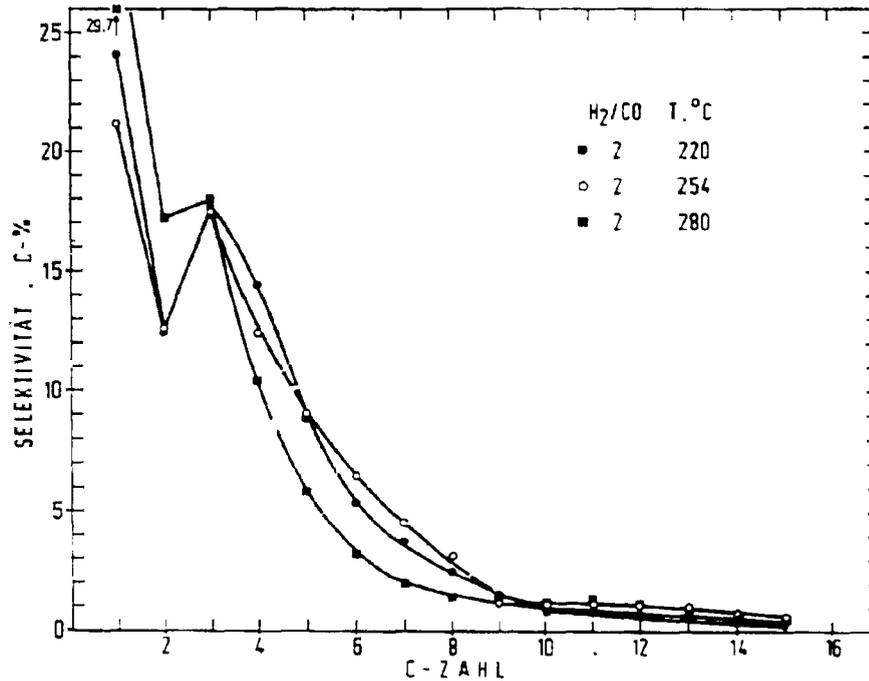


Bild 6.1: Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe über ihrer C-Zahl (Kohlenstoffbasis), Katalysator-7: 100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

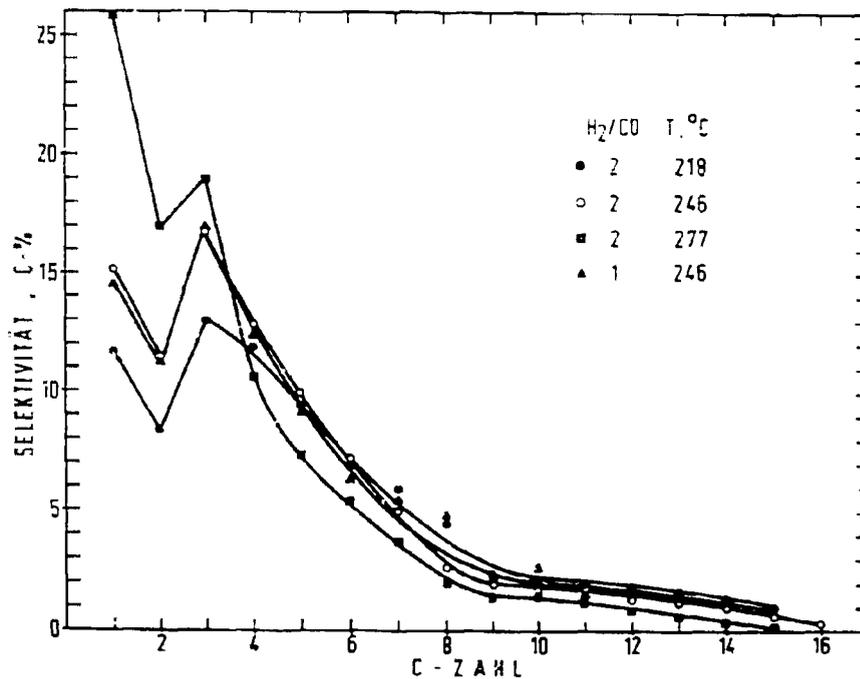


Bild 6.2: Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe über ihrer C-Zahl (Kohlenstoffbasis), Katalysator-8: 100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

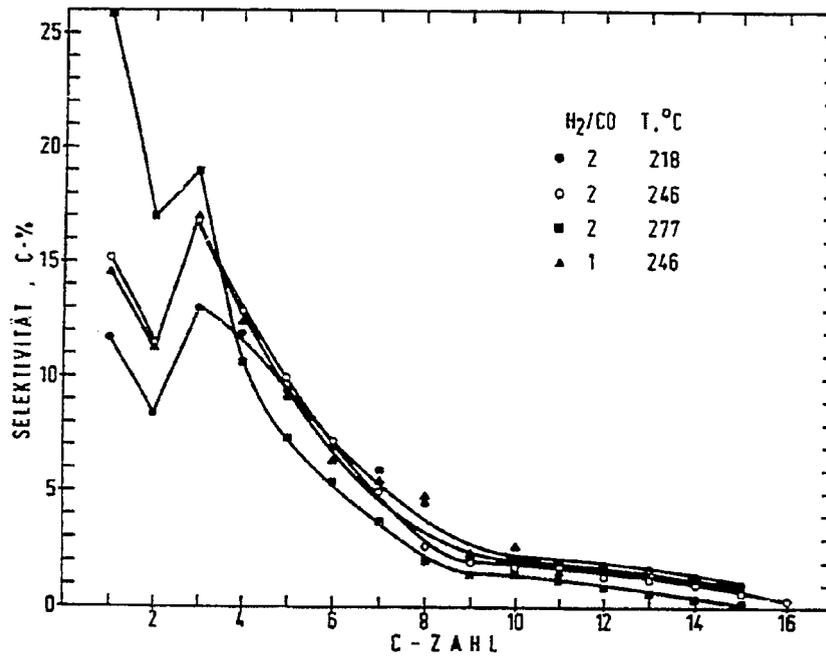


Bild 6.3: Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe über ihrer C-Zahl (Kohlenstoffbasis), Katalysator 10: 100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### 6.2.2.2 Olefinanteil

In den Bildern 6.4 bis 6.6 ist der Produktolefinanteil für verschiedene Katalysatoren über der C-Zahl gezeigt. Der Olefinanteil der  $C_2$ -Fraktion ist wegen der schnellen Sekundärreaktionen des Äthylens relativ gering. Im Bereich  $C_3/C_4$  tritt ein Maximum des Olefinanteils auf. Zu höheren C-Zahlen hin nimmt der Olefinanteil auf Grund der bevorzugten Adsorption längerer Produktmoleküle und der daraus erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine sekundäre Hydrierung rasch ab.

Mit zunehmender Reaktionstemperatur geht der Olefinanteil in allen C-Zahlfraktionen zurück. Außer in der  $C_2$ -Fraktion sinkt dann auch der Olefinanteil in der  $C_3$ -Fraktion besonders stark. Durch Verwendung eines kohlenoxidreichen Synthesegases wird eine Erhöhung des Olefinanteils erreicht.

#### 6.2.2.3 $\alpha$ -Olefinanteil der n-Olefine

Die Anteile der  $\alpha$ -Olefine an den n-Olefinen über der C-Zahl sind in Bild 6.7 für verschiedene Katalysatoren gezeigt. Die Anteile der  $\alpha$ -Olefine sinken mit steigender C-Zahl, steigender Reaktionstemperatur und steigendem  $H_2/CO$ -Verhältnis. Allgemein ist zu bemerken, daß die Abnahme der Olefinanteile in den C-Zahlfraktionen und die Abnahme der  $\alpha$ -Olefine unter den n-Olefinen gleichsinnig verlaufen.

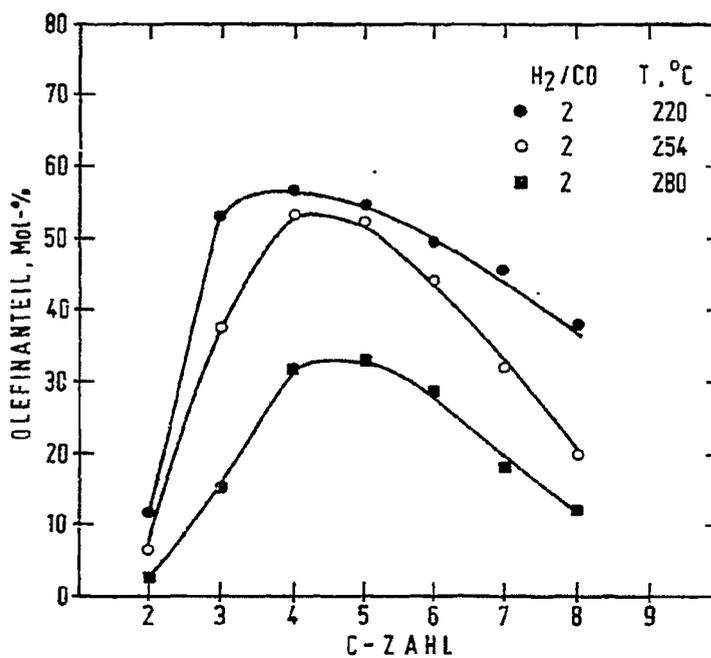


Bild 6.4: Olefingehalt in den Produkt-C-Zahlfraktionen über ihrer C-Zahl, Katalysator-7: 100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

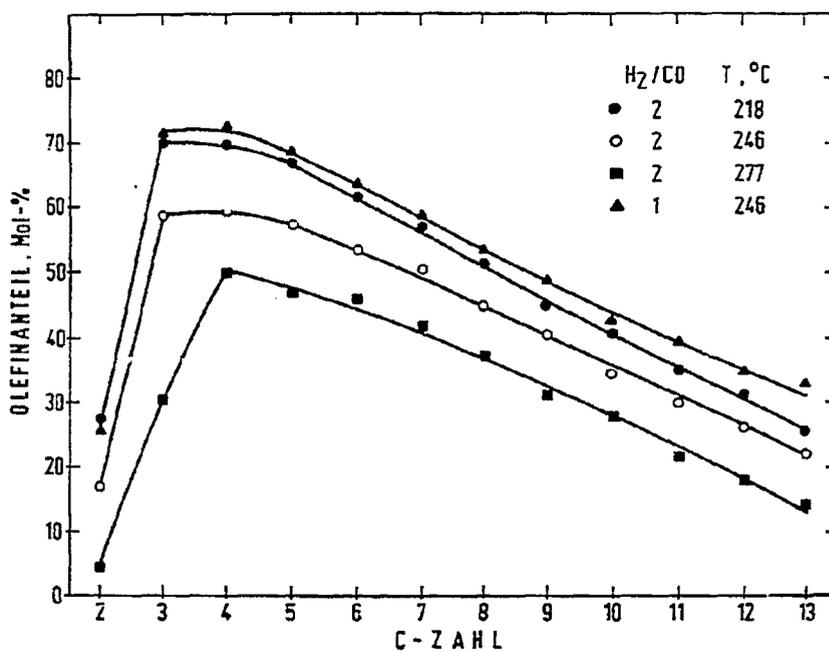


Bild 6.5: Olefingehalt in den Produkt-C-Zahlfraktionen über ihrer C-Zahl, Katalysator-8: 100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

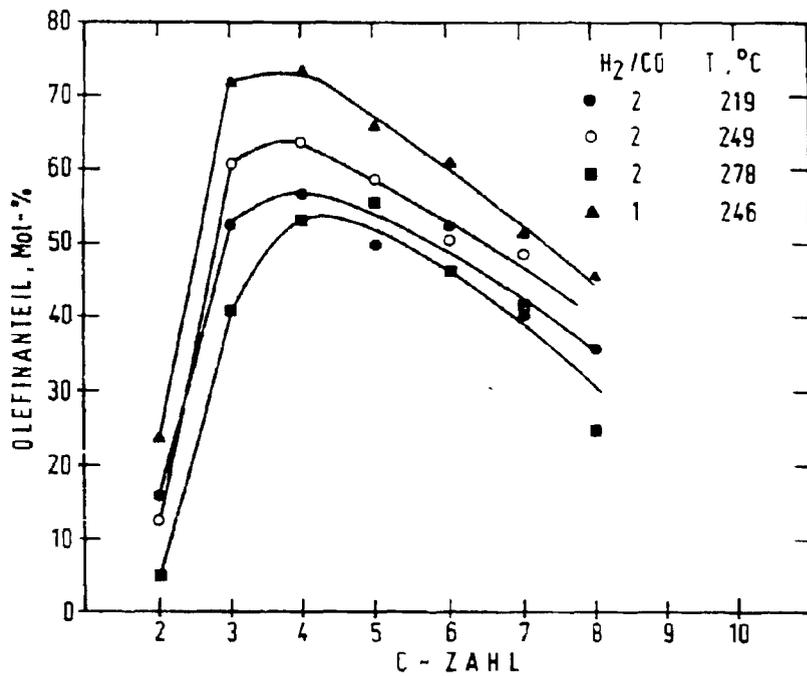


Bild 6.6: Olefingehalt in den Produkt-C-Zahlfraktionen über ihrer C-Zahl (Kohlenstoffbasis) Katalysator 10: 100 Fe : 50 Aerosil-200 : 23 Mn : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

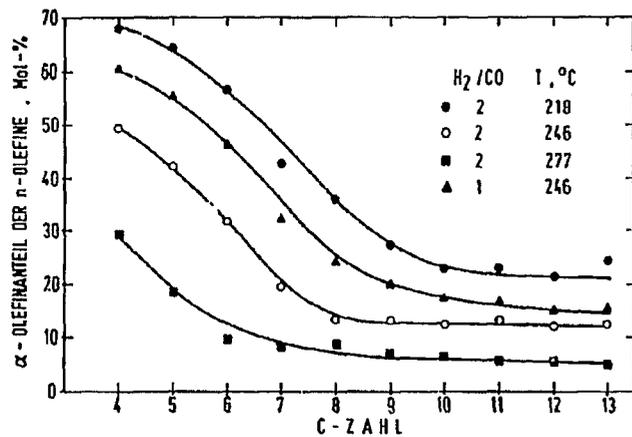
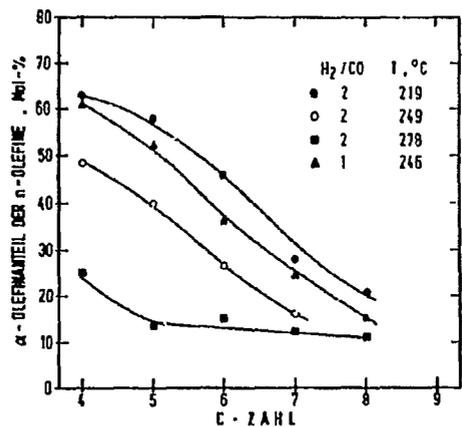
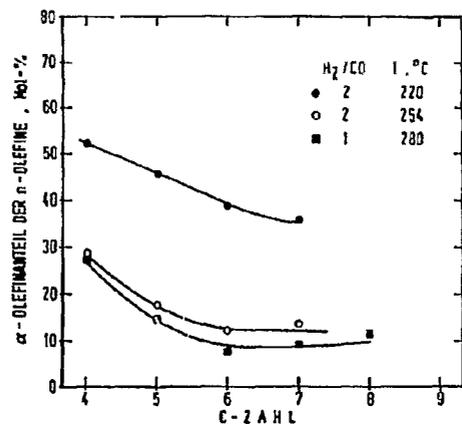


Bild 6.7: Anteil der n-Olefine(1) an den n-Olefinen in den Produkt-C-Zahlfraktionen über ihrer C-Zahl  
 oben links: Katalysator 7 (100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 rechts: Katalysator 8 (100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 unten links: Katalysator 10 (100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

#### 6.2.2.4 Verzweigungsgrad

Der Verzweigungsgrad ist ab der C-Zahl 8 eine etwa C-Zahl-unabhängige Größe (Bild 6.8). Die Katalysatorzusammensetzung wirkt sich nicht stark auf den Verzweigungsgrad aus. Ein ausgeprägter Zusammenhang zeigt sich im Anstieg des Verzweigungsgrades mit der Reaktionstemperatur. Bei 280 °C werden hohe Werte des Verzweigungsgrades von 30-45%.. erhalten. Die Änderung der Synthesegaszusammensetzung wirkt sich auf den Verzweigungsgrad nicht merklich aus.

#### 6.2.2.5 Homologe Reihen der Monomethylparaffine

Die Auftragung der Anteile an monomethylverzweigten Kohlenwasserstoffen über ihrer C-Zahl zeigt interessante Regelmäßigkeiten. Die Bilder 6.9 und 6.10 geben diesen Zusammenhang für die Katalysatoren 8 und 10 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wieder. Die Kurven haben gemeinsam, daß bei dem erstmaligen Auftreten eines Methylparaffins einer homologen Reihe sein Anteil kleiner ist als bei der folgenden C-Zahl. Bei den homologen Reihen der 2-Methyl- und 3-Methyl-Paraffine fallen die Anteile nach dem 2. Glied der Reihen zuerst ab und erreichen dann einen etwa konstanten Wert bei der C-Zahl 8. Die 4-Methyl-Paraffine und die Methyl-Paraffine mit weiter innenständiger Verzweigung erreichen bereits nach der C-Zahl ihres ersten Auftretens einen nahezu konstanten Anteil.

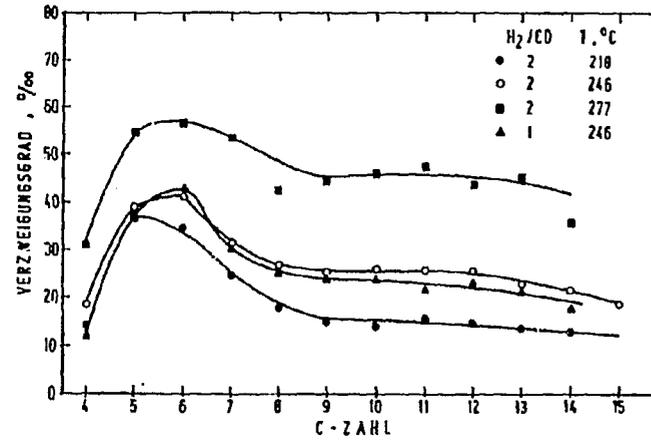
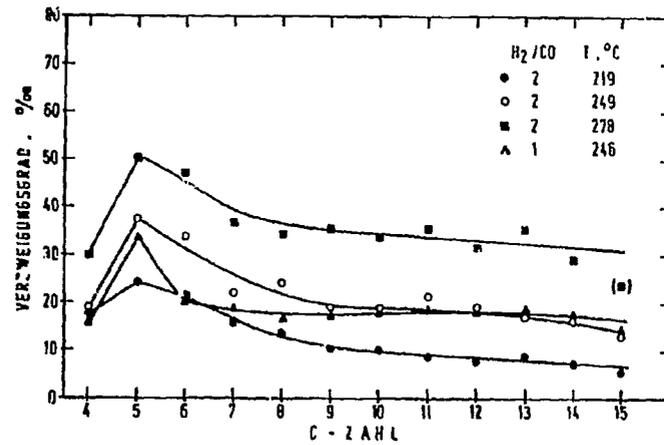
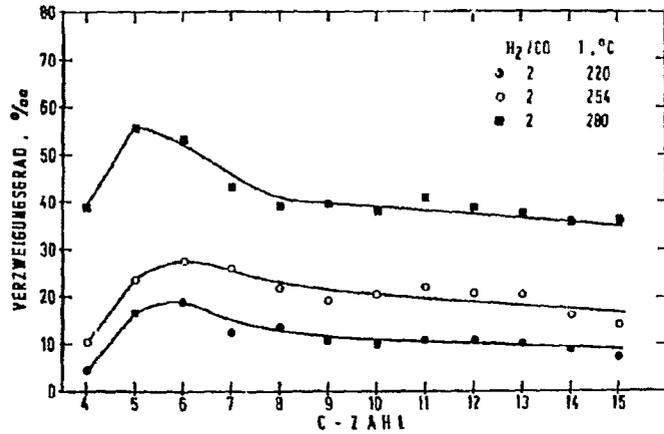


Bild 6.8: Verzweigungsgrad der Produkt-C-Zahlfraktionen über ihrer C-Zahl  
 oben links: Katalysator 7 (100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 rechts: Katalysator 8 (100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 unten links: Katalysator 10: (100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

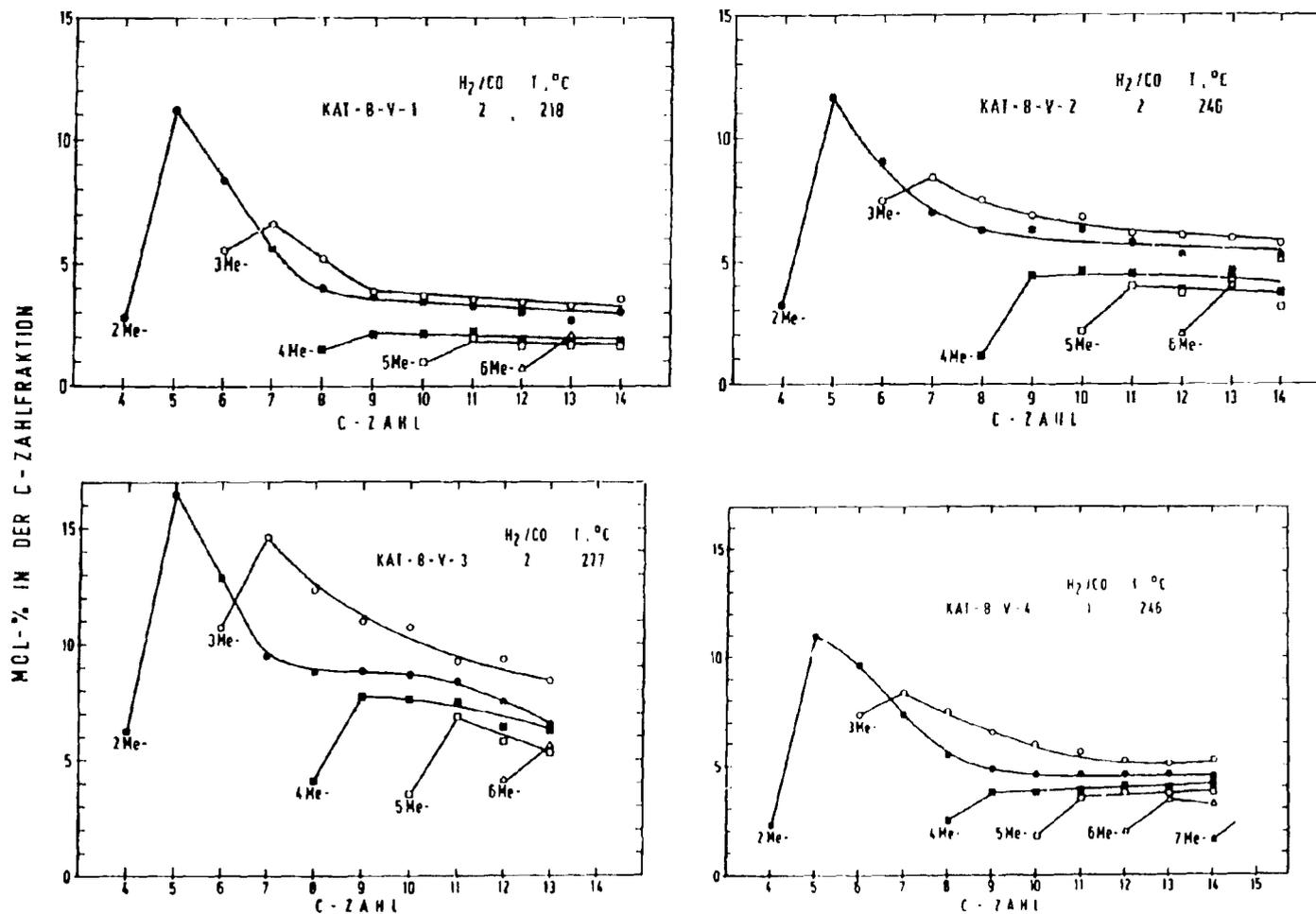


Bild 6.9: Verteilung homologer Monomethylparaffine auf die C-Zahlfraktionen  
 oben links: Katalysator 8 (Versuch 1)  
 oben rechts: Katalysator 8 (Versuch 2)  
 unten links: Katalysator 8 (Versuch 3)  
 unten rechts: Katalysator 8 (Versuch 4)

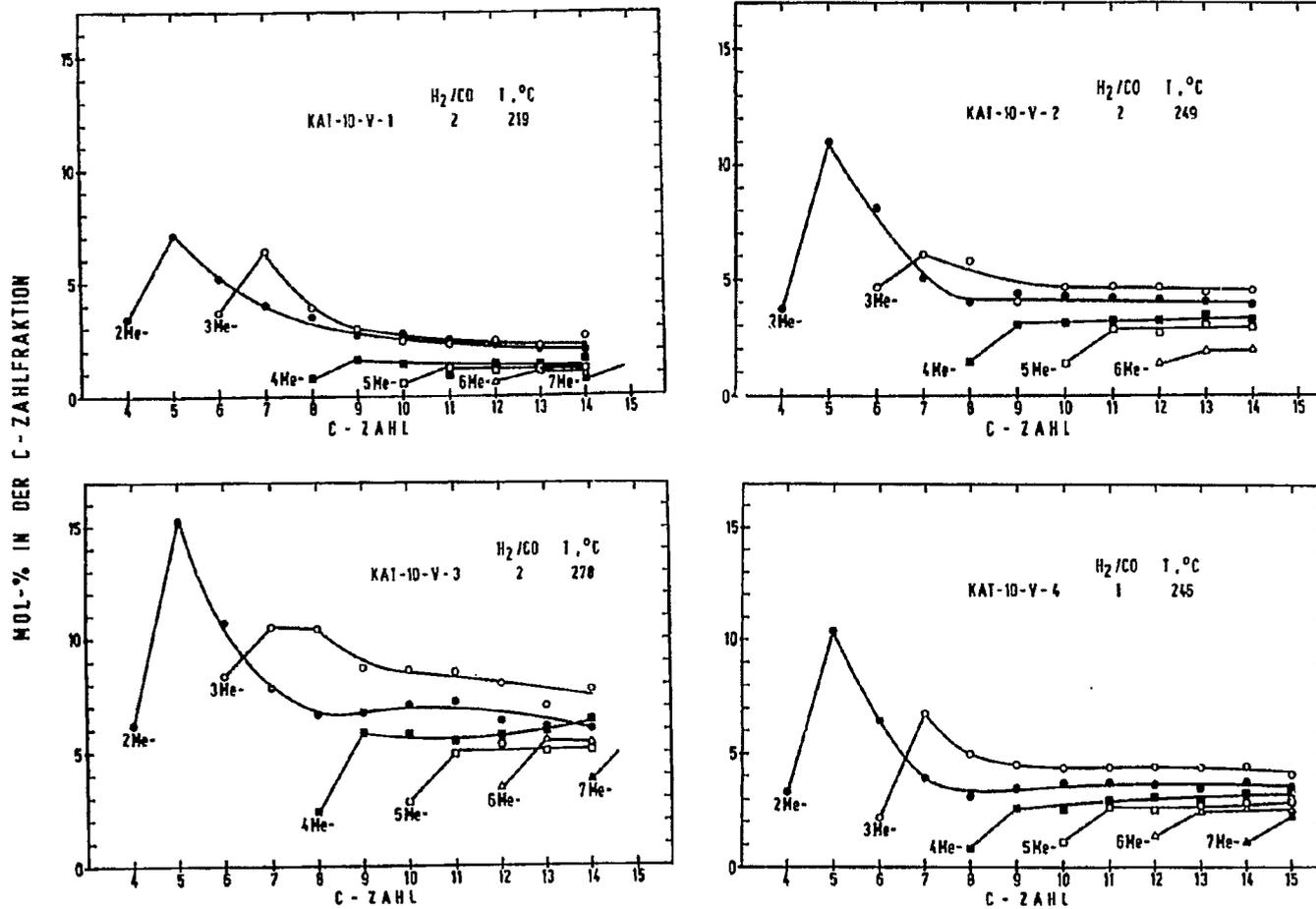


Bild 6.10: Verteilung homologer Monomethylparaffine auf die C-Zahlfraktionen  
 oben links: Katalysator 10 (Versuch 1)  
 oben rechts: Katalysator 10 (Versuch 2)  
 unten links: Katalysator 10 (Versuch 3)  
 unten rechts: Katalysator 10 (Versuch 4)

Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Anteil der 3-methylverzweigten gegenüber dem der 2-methylverzweigten Verbindungen. Bei niedriger Reaktionstemperatur, wo die Anteile der einzelnen verzweigten Kohlenwasserstoffe relativ niedrig sind, erkennt man im C-Zahlbereich größer  $C_8$  eine Bevorzugung der 2- und 3-Stellung für die Methylgruppe gegenüber einer weiter innenliegenden Position in der Kohlenstoffkette des Moleküls.

#### 6.2.2.6 Alkoholselektivität

Beispiele der Verteilung der Alkohole in der Wasserphase nach C-Zahl sind in Bild 6.11 für die drei verschiedenen Katalysatoren aufgeführt. Da der Anteil der Ölphase am Gesamtprodukt bei den verwendeten Katalysatoren und unter den gegebenen Bedingungen meist relativ niedrig war, konnte auf die Bestimmung der darin enthaltenen Alkohole verzichtet werden, ohne die Verteilungskurven erheblich zu beeinflussen. Zumeist wird für Äthanol ein maximaler Wert in den Verteilungskurven gefunden. Es wurde allerdings auch im Gegensatz zu an Co-Katalysatoren erhaltenen Werten beobachtet, daß der Methanolanteil über den Äthanolanteil ansteigt oder ähnlich große Werte annimmt (Katalysatoren 7 und 10). Generell ergibt sich eine Zunahme der Alkoholselektivität mit sinkender Reaktionstemperatur bzw. fallendem Umsatz.

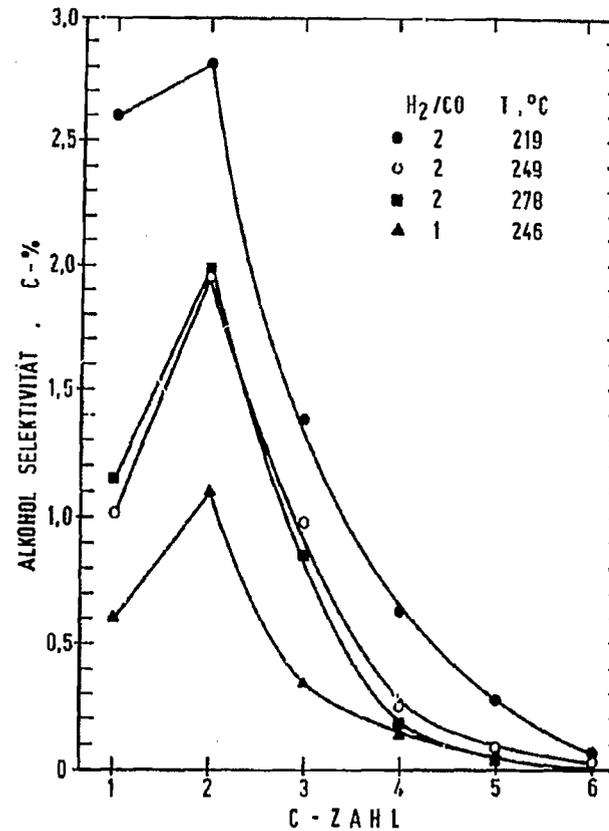
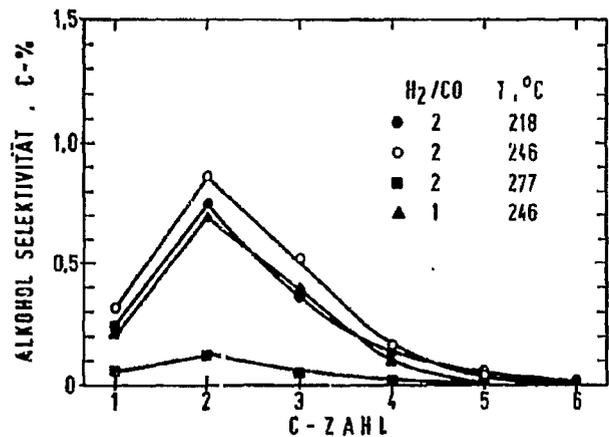
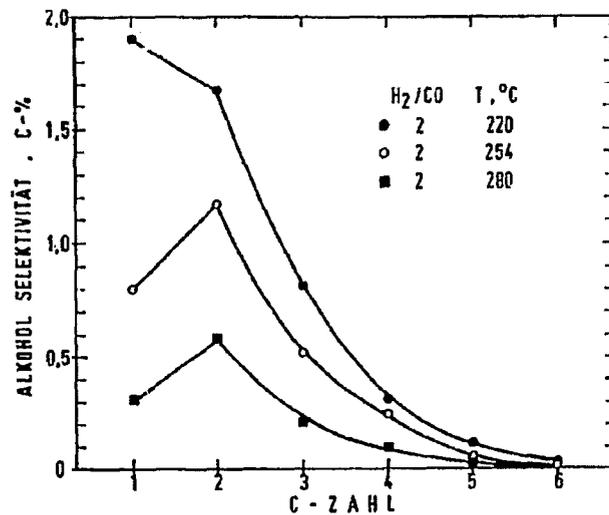


Bild 6.11: Verteilung der Produktalkohole in der Wasserphase auf C-Zahlfraktionen (auf Kohlenstoffbasis, bezogen auf die Summe der organischen Produkte)  
 oben links: Katalysator 7 (100 Fe : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 unten links: Katalysator 8 (100 Fe : 50 Aerosil-50-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 rechts: Katalysator 10 (100 Fe : 23 Mn : 50 Aerosil-200 : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

### 6.2.3 Selektivitätsvergleich für Eisen- und Kobalt-Katalysatoren

In den vorhergehenden Abschnitten werden die Produktselektivitätsmerkmale und deren Änderungen durch Variation der Reaktionsbedingungen an Co- und Fe-Katalysatoren besprochen. Auf die Selektivitätsunterschiede die für das jeweilige Katalysatorgrundmetall spezifisch sind, wurde dabei wenig eingegangen. Im folgenden werden die Selektivitätsmerkmale die mit einem Kobalt-Katalysator (Kat. 1, Co-ThO<sub>2</sub>-Aerosil 100 : 18 : 100) bei 1,2 und 33 bar erhalten wurden, mit denjenigen eines Eisenkatalysators (Kat-8: 100 Fe : 50 Aerosil-Ox : 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bei 220 °C und 250 °C verglichen. Die entsprechenden Versuchsbedingungen sind den Tabellen 5.3 und 6.1 zu entnehmen.

Die Verteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraktionen (Bild 6.12) unterscheiden sich stärker in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen für einen Katalysator als zwischen den beiden Katalysatoren! Es sind jedoch auch Katalysatorspezifische Unterschiede zu beobachten. Mit dem Kobalt-Kontakt wird bei Normaldruck eine relativ hohe Methanselektivität erhalten, während die Selektivität für kurzkettige Kohlenwasserstoffe im Bereich C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> jedoch sehr niedrig bleibt. Durch Anwendung eines relativ hohen Druckes (33 bar) kann die Produktverteilung mit Kobaltkatalysatoren zu hoher Selektivität für niedrige Kohlenwasserstoffe verschoben werden. Bemerkenswerterweise erniedrigt sich hierbei die Methanselektivität. Im Gegensatz zu den Verteilungen mit Eisenkatalysatoren bleiben die Selektivitätswerte für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe sehr niedrig. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur kann mit Eisenkatalysatoren das Produktspektrum in Richtung auf kurzkettige Verbindungen verschoben werden, ohne daß die Methanselektivität stark ansteigt.

Die Verteilung der Alkohole für die beiden Katalysatoren sind in Bild 6.13 zusammengestellt. In das Diagramm wurde zusätzlich die Verteilungskurve der Alkohole mit dem Kobaltkatalysator bei 9 bar eingezeichnet. Bei etwa gleichem Reaktionsdruck (9 bzw. 10 bar) unterscheiden sich die Verteilungen hauptsächlich durch das bei der Synthese an Kobaltkatalysatoren auftretende Minimum in der  $C_3$ -Fraktion. Außerdem werden im allgemeinen mit Fe-Katalysatoren höhere Werte für Methanol erhalten.

Die Olefingehalte in den C-Zahlfraktionen (Bild 6.14) können mit Kobaltkatalysatoren durch Druckerhöhung erheblich gesteigert werden, so daß sie in die selbe Größenordnung gelangen, wie die an Fe-Katalysatoren bei mittlerem Druck üblicherweise erzielbaren Werte. Versuche mit Eisenkatalysatoren bei hohem Druck und gleichzeitiger genauer Selektivitätserfassung stehen noch aus.

Hohe  $\alpha$ -Olefinanteile in den Olefinfraktionen (Bild 6.15) werden mit dem Kobaltkatalysator bei 33 bar erhalten. Der  $\alpha$ -Olefingehalt mit dem Eisenkatalysator liegt bei der höheren Temperatur im Bereich der bei der Kobalt-Normaldruck-Synthese erhaltenen Werte. Durch Temperaturerniedrigung kann der  $\alpha$ -Olefinanteil in den n-Olefinfraktionen gesteigert werden. Die Selektivität für  $\alpha$ -Olefine läßt sich hiernach stark durch die Versuchsbedingungen beeinflussen, sodaß die sekundäre Olefinisomerisierung gehemmt wird.

Der Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe (Bild 6.16) ist bei der Synthese an Eisenkatalysatoren unter den gegebenen Bedingungen relativ hoch. An dem Kobaltkatalysator werden bei Normaldruck hierzu vergleichbare Werte erhalten. Unterschiedliche Kurvenverläufe sind speziell im vorderen C-Zahlbereich zu beobachten. Dies erklärt sich daraus, daß an den beiden Katalysatoren verschiedene Reaktionen, die zu einer Methylverzweigung führen, sehr unterschiedliche Beiträge zur Gesamtmenge der methylverzweigten Verbindungen liefern.

Sehr niedrige Werte des Verzweigungsgrades erhält man an dem Kobaltkontakt bei hohem Druck. Bei 25 bar wurden auch an einem Eisenkatalysator wesentlich niedrigere Werte des Verzweigungsgrades als unter den hier angewandten Bedingungen beobachtet /7/. Bemerkenswert ist, daß in der C<sub>4</sub>-Fraktion der Verzweigungsgrad bei der Synthese an Eisen sehr niedrig liegt.

Die Verteilungen der Monomethylparaffine in den C-Zahlfraktionen sind in Bild 6.17 zusammengestellt. Auffallend ist hier die Aufspaltung in zwei Isomerengruppen bei der Synthese an dem Kobaltkontakt bei hohem Druck. Bei den anderen Isomerenverteilungen treten in den Kurvenverläufen mengenmäßige Unterschiede, besonders im vorderen C-Zahlbereich bei sonst ähnlichem Kurvenverlauf auf.

Insgesamt zeigt der Vergleich der beiden Katalysatorsysteme, daß die Produktselektivität zwar einige Katalysatorspezifische Merkmale aufweist, daß jedoch mit Eisen- und Kobalt-Katalysator, jeweils unter entsprechend angepaßten Bedingungen, auch sehr ähnliche Produktverteilungen zu erzielen sind.

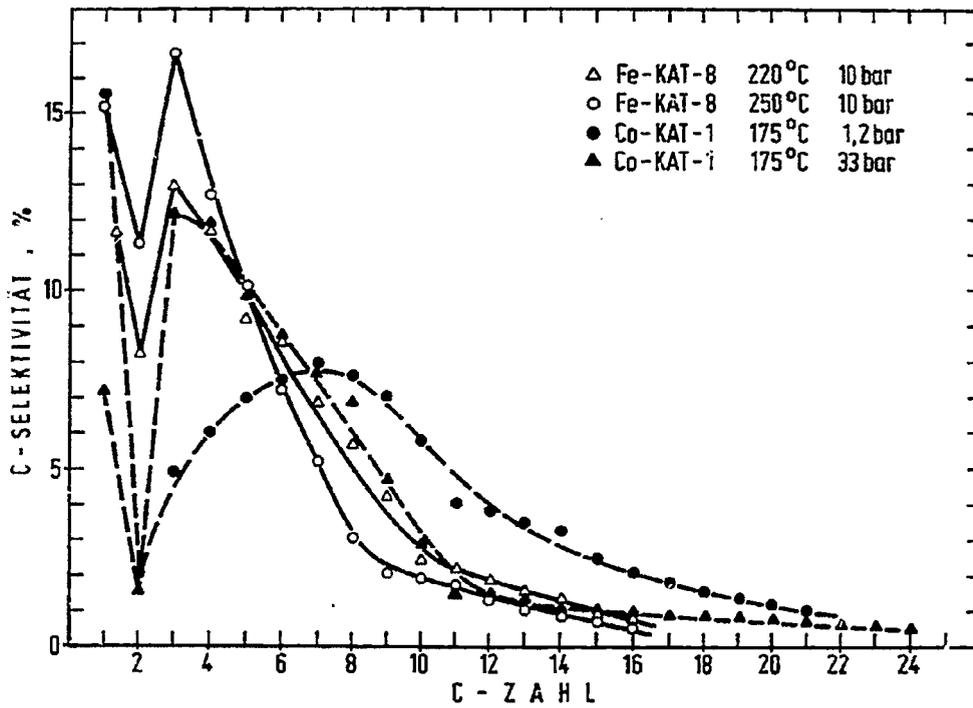


Bild 6.12: Kohlenwasserstoffverteilungen nach C-Zahl mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator

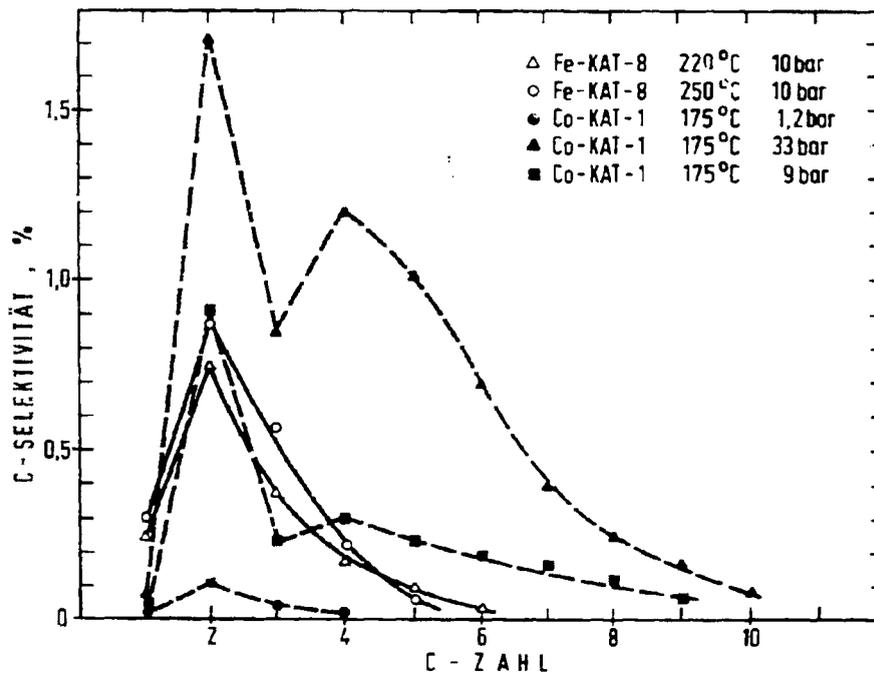


Bild 6.13: Verteilungen der Alkohole nach ihrer C-Zahl mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator

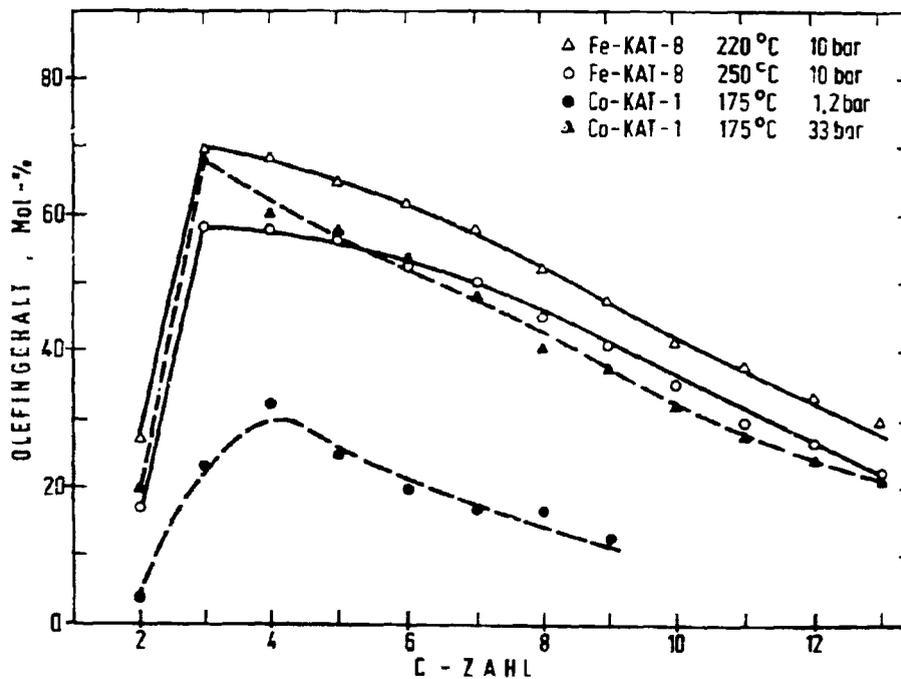


Bild 6.14: Olefingehalte in den C-Zahlfraktionen mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator

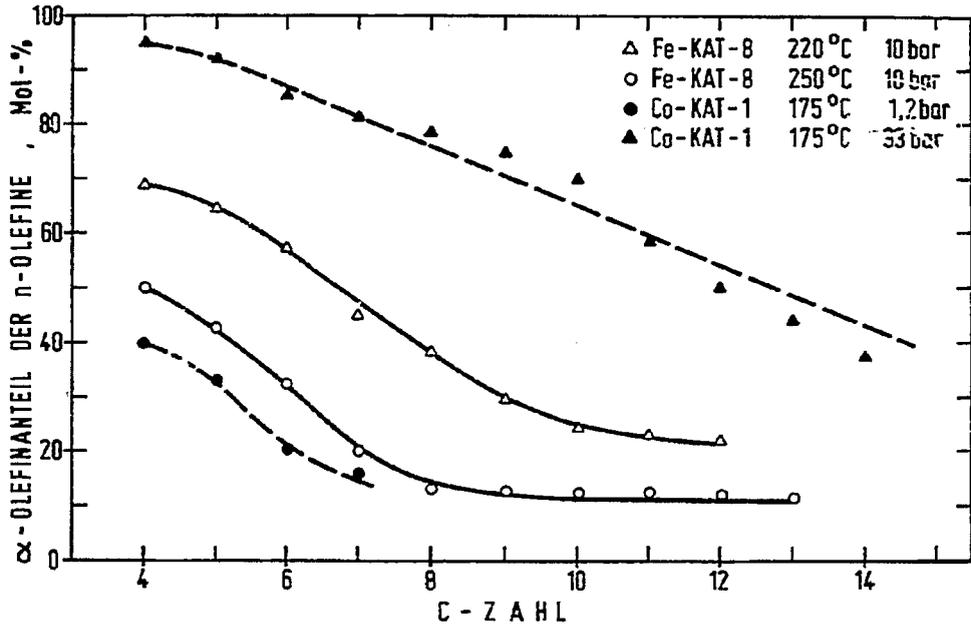


Bild 6.15:  $\alpha$ -Olefinanteil in den n-Olefin-C-Zahlfraktionen mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator

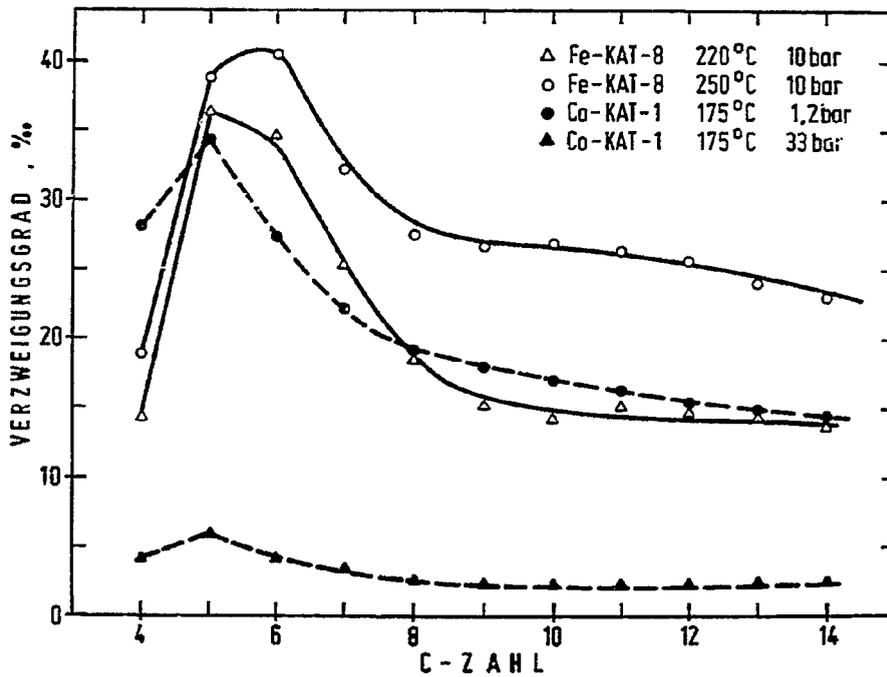
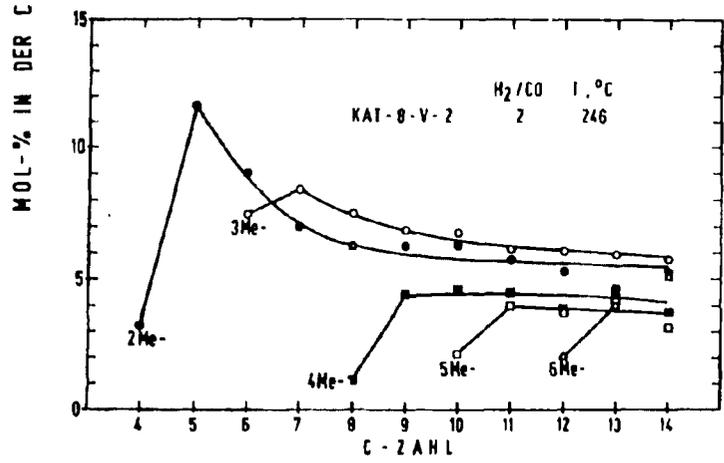
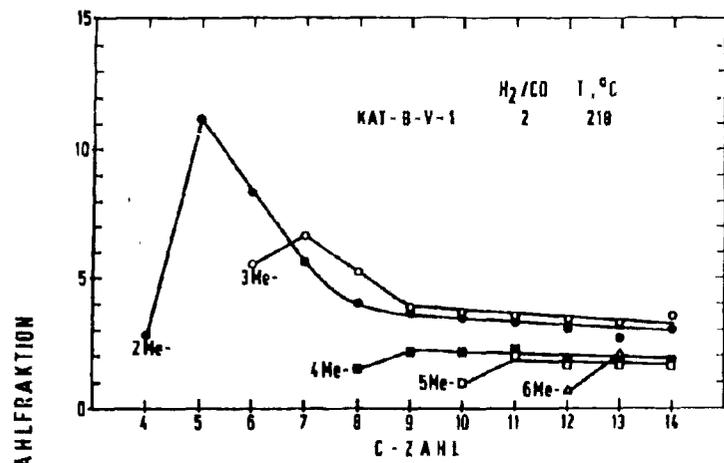


Bild 6.16: Verzweigungsgrad der Produktkohlenwasserstoffe über der C-Zahl mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator



Kobalt-Katalysator

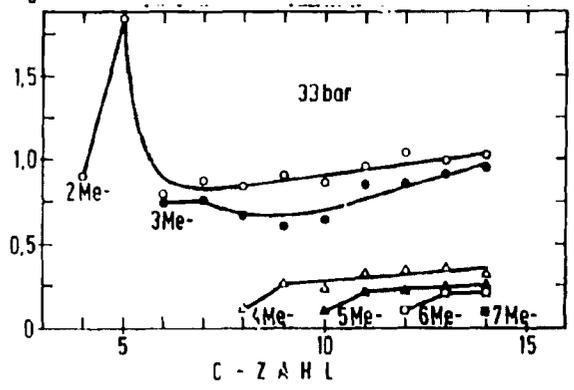
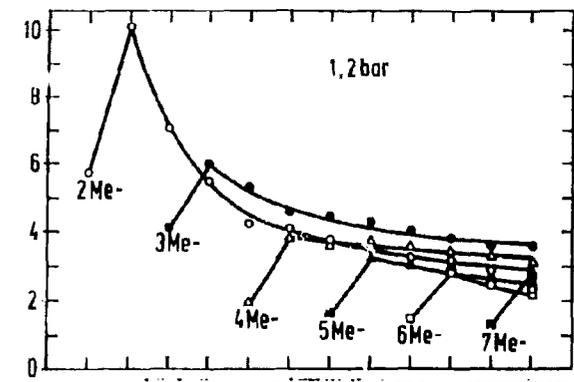


Bild 6.17: Verteilungen der Monomethylparaffine in den C-Zahlfraktionen der nachhydrierten Syntheseprodukte mit einem Eisen- und einem Kobalt-Katalysator

## 7. Syntheseversuche mit dem Kreislaufreaktor

Mit dem in Kapitel 2.2. beschriebenen Festbett-Differentialreaktor wurden zur Erprobung und Entwicklung des Reaktors Versuche mit einem Kobaltkatalysator durchgeführt. In dem verbesserten Reaktor wurden dann systematische Untersuchungen mit einem Eisenkatalysator der Zusammensetzung Fe-Mn-Aerosil-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 100:27:27:0,7 vorgenommen.

Der Katalysator (7,5 ml) wurde zur Reduktion 8 Stunden bei 400 °C im H<sub>2</sub>-Strom belassen (H<sub>2</sub>-Strömung 240 ml/min, bezogen auf 1 bar und 25 °C; Flügelraddrehzahl im Reaktor 3000 U/min).

Durch Messung des Umsatzgrades in Abhängigkeit von der Flügelraddrehzahl bei einer Frischgaszufuhr von 40 ml/min (bezogen auf Normalbedingungen) wurde festgestellt, daß bereits bei etwa 2500 U/min ein Grenzwert des Umsatzes erreicht wird und damit für die differentielle Arbeitsweise des Reaktors ein weiterer Bereich der Kreislaufströmung (maximale Drehzahl 6000 U/min) zur Verfügung steht.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Einstellung von Synthesebedingungen und der Versuchsergebnisse mit dem Kreislaufreaktor wurde zwischen zwei um den Faktor 2 verschiedenen Restgas-Ausströmungen mehrmals umgeschaltet. Die Meßwerte zeigten, daß sich nach ca. 2 Stunden stationäre Verhältnisse einstellen und gute Reproduzierbarkeit erreicht wird.

### 7.1. Variation der Synthesegas-Strömung

Es wurde der Einfluß des Gasdurchsatzes auf Umsatz und Selektivität untersucht. Tabelle 7.1 gibt die Synthesebedingungen, den Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen und zu CO<sub>2</sub>, den Synthesegasumsatz, die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenoxidverbrauchs zu organischen Verbindungen bezogen auf das Katalysatorvolumen, den Druckabfall über der Katalysatorschüttung und die aus Janak-Analysen und Gesamtdruck ermittelten Partialdrücke im Reaktor.

Tabelle 7.1: Variation der Produktgasausströmung bei der Synthese im Kreislaufreaktor. Versuchsbedingungen und Auswertung der Janak-Analyse.

Versuchsnummer	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5
Restgas-Aus-Strömung, $\dot{V}_{N,aus}$ , ml/min	5	10	20	40	80
Synthesegas-Einströmung, $\dot{V}_{N,ein}$ , ml/min	8,2	14,7	26,7	51,9	95,4
Raumgeschwindigkeit, $h^{-1}$	66,2	119,1	217,3	419,4	775,6
Kontraktion, %	42,7	37,5	30,8	29,9	24,0
Synthesegas-Umsatzgrad $U_{CO+H_2}$ , %	67,3	60,8	53,6	43,5	32,4
$U_{CO}$ zu KW, %	59,9	54,8	49,1	41,9	30,6
$U_{CO}$ zu $CO_2$ , %	34,1	35,4	29,7	20,4	12,0
Reaktionsgeschwindigkeit, $r^{+)$ $10^{-3} \cdot \text{mol/ml} \cdot \text{h}$	0,4	0,8	1,4	2,3	3,1
Partialdrücke im Reaktor, $p_i$ , bar					
$p_{CO}$	0,20	0,24	0,45	0,87	1,16
$p_{H_2}$	2,34	2,52	2,68	2,88	3,07
$p_{N_2}$	0,85	0,84	0,83	0,75	0,72
$p_{CH_4}$	0,47	0,36	0,25	0,19	0,12
$p_{CO_2}$	0,85	0,84	0,64	0,42	0,24
$p_{H_2O}$	1,29	1,20	1,15	0,89	0,69
Druckabfall über der Katalysator- schüttung, $\Delta p$ , mbar	8,0	7,4	5,8	6,2	5,7

+) $r$  = Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs zu organischen Verbindungen, bezogen auf das Katalysatorvolumen

Definition der verwendeten Größen vgl. Erläuterungen zu Tabelle 5.1

Es ergeben sich, wie auch in Bild 7.1. zu sehen, mit steigender Synthesegas-Einströmung, also verringerter mittlerer Verweilzeit, sinkende Syntheseumsatzgrade. Der Einfluß des Durchsatzes auf den Synthesegasumsatz ist relativ gering; bei Erhöhung der Eingangsströmung um den Faktor 12 sinkt  $U_{\text{CO+H}_2}$  nur auf etwa die Hälfte. Die Reaktionsgeschwindigkeiten des  $\text{CO}_2$ -Verbrauchs zu organischen Verbindungen bzw. zu  $\text{CO}_2$  (Bild 7.2) steigen an. Dabei ist eine stärkere Zunahme der Geschwindigkeit für die Bildung organischer Verbindungen als für die Bildung von  $\text{CO}_2$  zu erkennen.

Die Messung des Druckabfalls über der Katalysatorschüttung zeigt eine Abnahme von  $\Delta p$  mit steigender Synthesegas-Einströmung (Bild 7.3). Dies ist dadurch zu erklären, daß bei geringem Gasdurchsatz und entsprechend großem Umsatzgrad im Reaktionsgemisch die Anteile der Produktkomponenten relativ groß sind und damit auch die mittlere Dichte der Gasphase relativ hoch ist. Dies hat einen erhöhten Druckabfall sowie eine verminderte Kreislaufströmung zur Folge.

Außer den in Tabelle 7.1 aufgeführten Werten wurden aus kapillargaschromatographischen Analysen der Produkte Selektivitätswerte auf Kohlenstoffbasis in Abhängigkeit von der Synthesegasströmung ermittelt. Bild 7.4 zeigt die Produktverteilung auf C-Zahlfraktionen. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind nur drei Kurven der Versuchsreihe wiedergegeben. Mit zunehmendem Umsatzgrad verschiebt sich das Produktspektrum zu niedrigeren C-Zahlen.

In Bild 7.5 ist der Anteil der Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen dargestellt. Es ergibt sich ein Maximum bei der C-Zahl 4. Dies wird dadurch erklärt, daß sich bei der sekundären Olefinhydrierung zwei in der C-Zahlabhängigkeit gegenläufige Effekte bemerkbar machen: die schnelle Hydrierung der niedermolekularen sowie die bevorzugte Adsorption und Hydrierung der höhermolekularen Anteile. Bei der C-Zahl 4 ist die Summe dieser Effekte unter den angewandten Bedingungen am schwächsten. Mit steigender Synthesegas-Einströmung erniedrigt sich die mittlere Verweilzeit im Reaktor, sodaß der durch sekundäre Olefinhydrierung entstehende Anteil der Paraffine abnimmt.

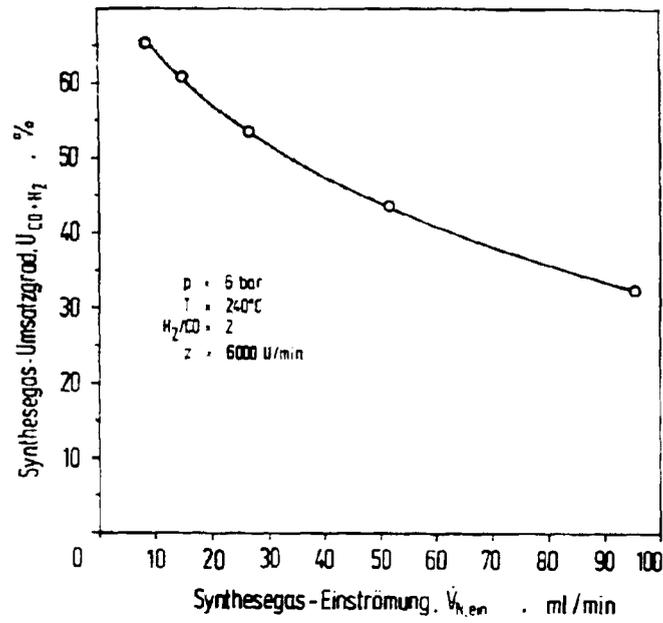


Bild 7.1: Synthesegas-Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Synthesegas-Einströmung

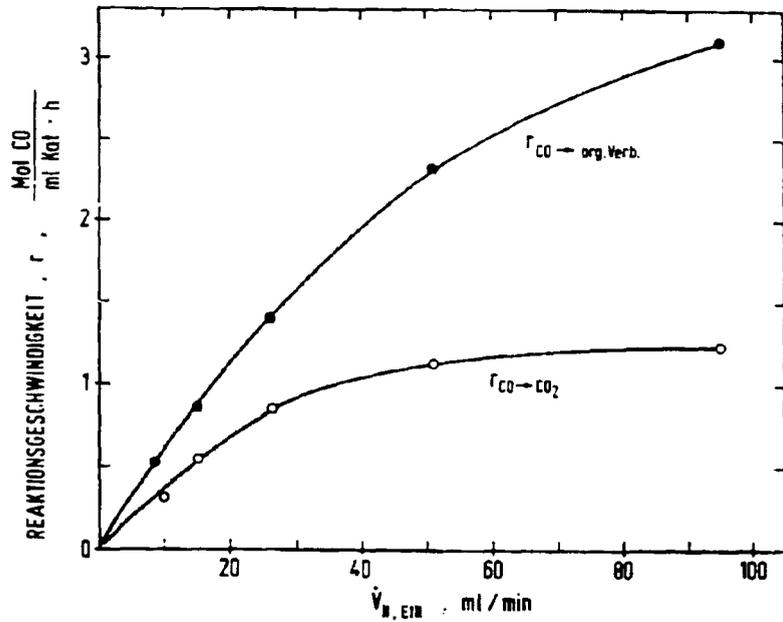


Bild 7.2: Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs zu organischen Verbindungen bzw. zu  $CO_2$  in Abhängigkeit von der Synthesegas-Einströmung

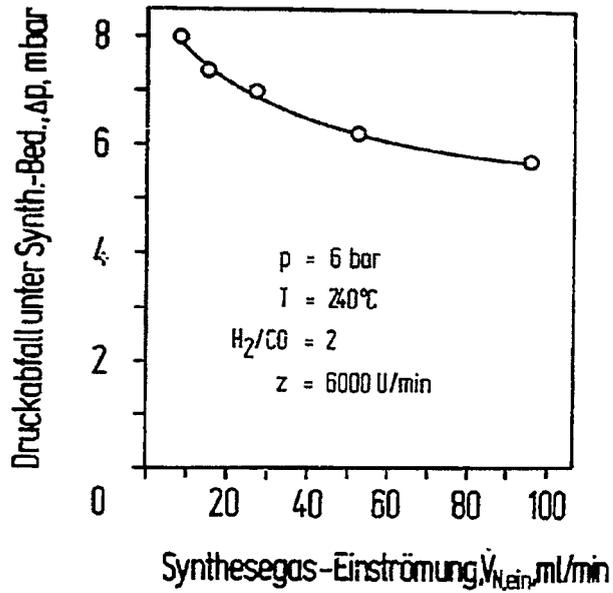


Bild 7.3: Druckabfall über der Katalysator-Schüttung unter Synthesebedingungen in Abhängigkeit von der Synthesegaseinströmung

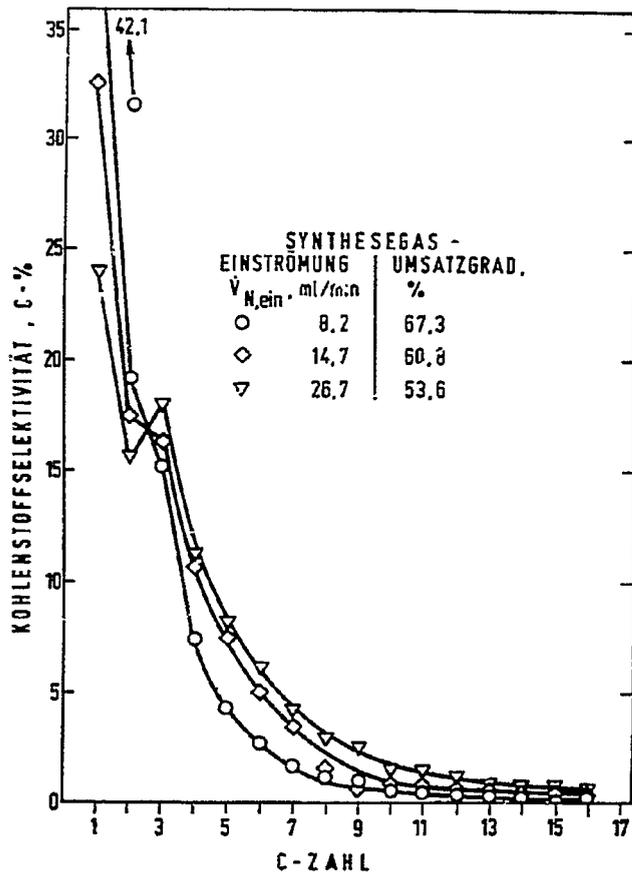


Bild 7.4: Kohlenstoffselektivität in Abhängigkeit von der C-Zahl der Produkte bei verschiedenen Synthesegas-Einströmungen

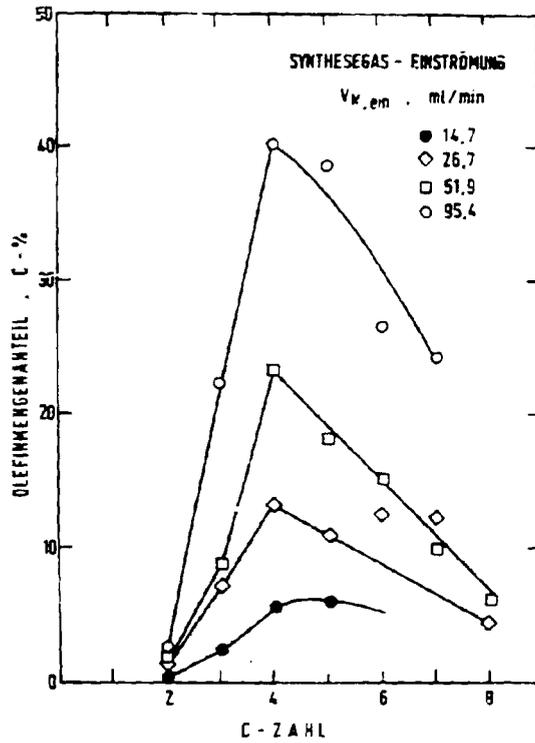


Bild 7.5: Olefinanteile der Syntheseprodukte in Abhängigkeit ihrer C-Zahl bei verschiedenen Synthesegas-Einströmungen

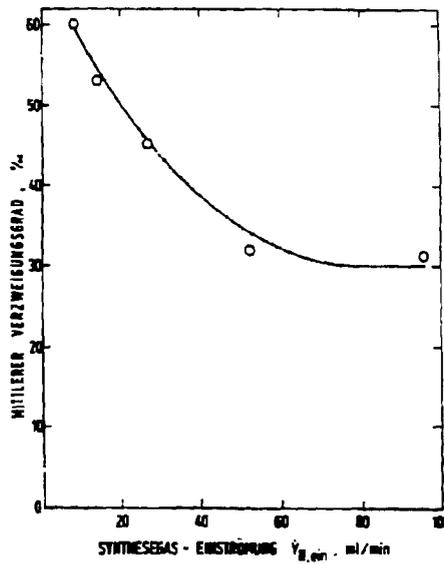


Bild 7.6: Mittlerer Verzweigungsgrad der Produkte in Abhängigkeit von der Synthesegas-Einströmung

Der mittlere Verzweigungsgrad der Produkte berechnet als arithmetisches Mittel der Werte bei den C-Zahlen 8,9 und 10 ist in Bild 7.6 in Abhängigkeit von der Synthesegas-Einströmung dargestellt. Er erniedrigt sich mit zunehmender Synthesegasströmung um etwa die Hälfte, von 60 auf 30 %.

## 7.2. Variation der Synthesegas-Zusammensetzung

Das  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases wurde zwischen den Werten 0,5 und 2 variiert. Jeweils nach dem Wechsel der Gasflaschen und Einstellen der in Tabelle 7.2 genannten Reaktionsbedingungen wurde unter laufender Überprüfung der Restgaszusammensetzung etwa 2 Tage zur Einstellung stationärer Bedingungen gewartet.

Bild 7.7 zeigt den Anstieg des Synthesegasumsatzes bei steigendem  $H_2/CO$ -Verhältnis des Frischgases. Dies erklärt sich hauptsächlich aus dem bei der Fischer-Tropsch-Synthese bekannten beschleunigenden Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Kinetische Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit des CO-Verbrauchs für die Synthese organischer Produkte (ohne CO-Verbrauch durch Konvertierung) wurden auf ihre Eignung zur Beschreibung der Ergebnisse mit dem Kreislaufreaktor geprüft.

$$1) \quad r = k \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O}} \quad /20/$$

$$2) \quad r = k \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{1 + a P_{CO} + b \cdot P_{H_2O}} \quad /20/$$

$$3) \quad r = k \cdot P_{H_2}^m P_{CO}^n$$

$$4) \quad r = k \cdot P_{H_2}$$

$$5) \quad r = k \cdot P_{H_2}^2 / P_{CO} \quad /24/$$

Tabelle 7.2: Variation der Synthesegaszusammensetzung bei Versuchen mit dem Kreislaufreaktor. Versuchsbedingungen und Auswertung der Janak-Analyse. (Katalysator: 100 Fe : 27 Mn : 27 Aerosil : 0,7 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, T = 240 °C, p = 6 bar, Restgas-Ausströmung = 40 ml/min, Flügelrad-Drehzahl = 6000 U/min)

Versuchsnummer	IV-I	IV-2	IV-3	IV-4
Synthesegaszusammensetzung H <sub>2</sub> /CO	2	1,5	1	0,5
Synthesegas-Einströmung, $\dot{V}_{N, \text{ein}}$ ml/min	51,9	47,8	44,8	41,4
Kontraktion, %	29,0	22,5	18,0	11,0
Synthesegas-Umsatzgrad, U <sub>CO+H<sub>2</sub></sub> , %	43,5	38,5	27,3	17,6
U <sub>CO zu KW</sub> , %	41,9	27,2	14,3	7,2
U <sub>CO zu CO<sub>2</sub></sub> , %	20,4	16,0	10,7	6,7
Raumgeschwindigkeit, h <sup>-1</sup>	49,4	388,7	367,9	336,2
Reaktionsgeschwindigkeit r, 10 <sup>-3</sup> mol/ml·h	2,30	1,71	1,13	0,57
Partialdrücke im Reaktor, p <sub>i</sub> , bar				
P <sub>CO</sub>	0,87	1,41	2,37	3,25
P <sub>H<sub>2</sub></sub>	2,88	2,65	2,09	1,55
P <sub>N<sub>2</sub></sub>	0,78	0,77	0,65	0,63
P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	0,19	0,13	0,10	0,07
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,42	0,37	0,34	0,25
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,86	0,67	0,45	0,25

r = Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs zu organischen Verbindungen, bezogen auf das Katalysatorvolumen

Definition der verwendeten Größen vgl. Erläuterungen zu Tabelle 5.1

Die Gleichungen 1 und 2 erhält man durch Vereinfachung eines Ansatzes, der annimmt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoffpartialdruck und der mit Kohlenoxid bedeckten Metalloberfläche ist, wobei diese mit der Langmuir'schen Adsorptionstheorie beschrieben wird. Gleichung 3 stellt einen einfachen Potenzansatz dar, aus dem sich für  $m = 2$  und  $n = 1$  bzw.  $n = 0$  die beiden Gleichungen 4 und 5 ergeben.

Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit Formel 3, nach der der Wasserstoffpartialdruck allein für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich ist (Werte für  $k$ : 0,28; 0,24; 0,26; 0,24 bei Variation der Partialdrucke der Reaktanden und Produkte über einen weiten Bereich;  $p_{H_2}$  von 1,5 bis 2,9;  $p_{CO}$  von 0,9 bis 3,3;  $p_{H_2O}$  von 0,25 bis 0,9;  $p_{CO_2}$  von 0,25 bis 0,4).

Durch Variierung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses im Synthesegas ändern sich die Produkt-C-Zahlverteilungen in der in Bild 7.8 wiedergegebenen Weise. Mit zunehmendem  $H_2$ -Gehalt des Synthesegases verschiebt sich die Produktverteilung zu kleineren Molekülen.

Die Olefinanteile in Abhängigkeit von der C-Zahl der Fraktionen (Bild 7.9) weisen Ähnlichkeiten mit denen in Bild 7.5 auf. Das Maximum liegt bei der C-Zahl vier. Der Olefingehalt der Produkte steigt allgemein mit abnehmendem  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases an.

Der Anteil der verzweigten Kohlenwasserstoffe (Bild 7.10) steigt mit zunehmendem  $H_2/CO$ -Verhältnis des Synthesegases an.

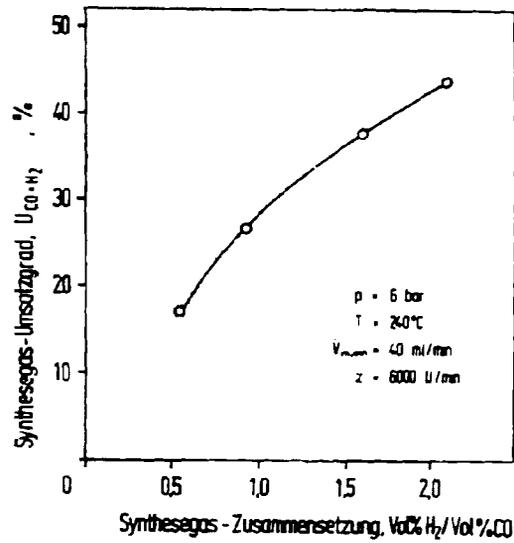


Bild 7.7: Synthesegas-Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung

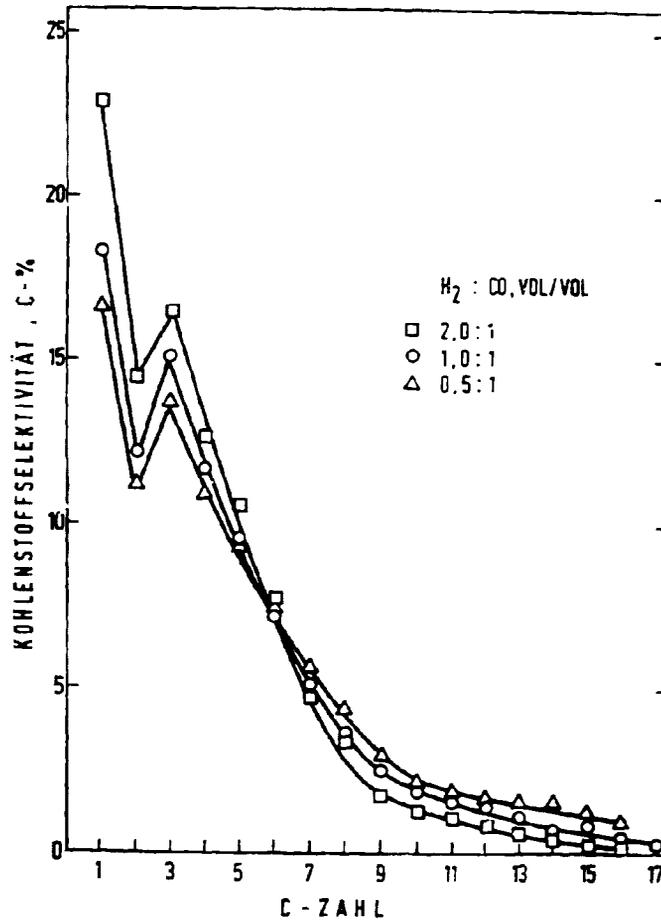


Bild 7.8: Produktverteilung auf C-Zahlfraktionen (auf Kohlenstoffbasis) bei verschiedenen  $H_2/CO$ -Verhältnissen des Synthese-Frischgases

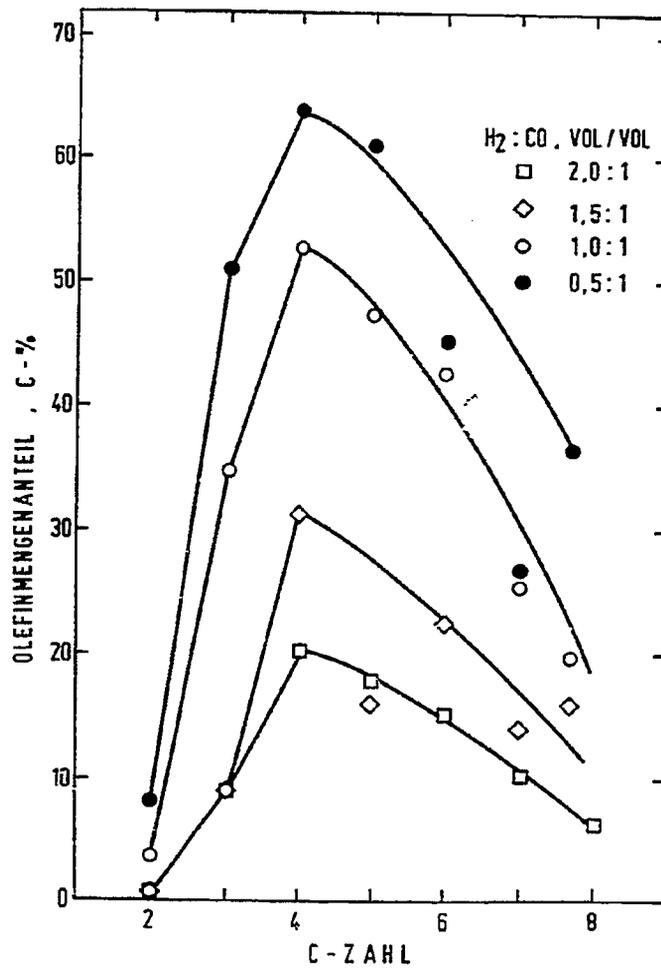


Bild 7.9: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen bei verschiedenen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnissen

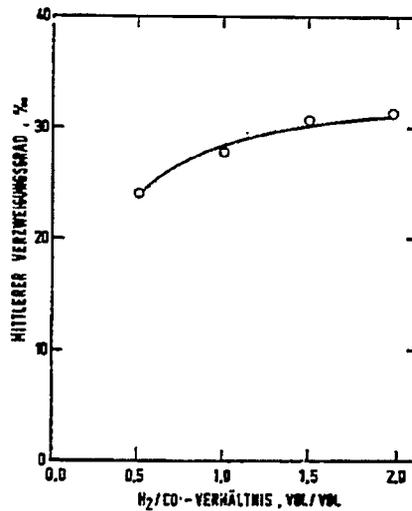


Bild 7.10: Mittlerer Verzweigungsgrad der Produkte in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis des Synthesegases

## 8. Katalysatorcharakterisierung durch Alkoholzerersetzung im Pulsreaktor

### 8.1. Allgemeines und Zielsetzung

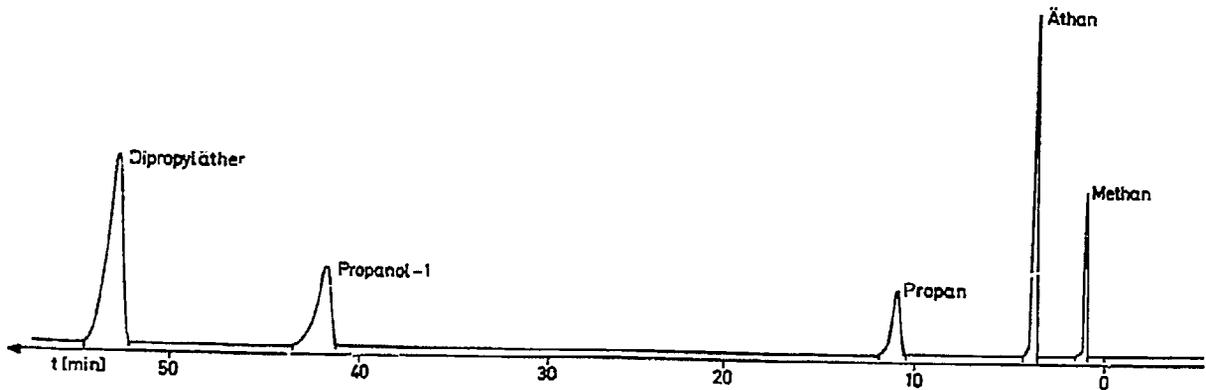
Aliphatische Alkohole treten bei der Fischer-Tropsch-Synthese häufig als Nebenprodukte auf; sie können unter bestimmten Bedingungen auch als Hauptprodukte erhalten werden. Versuche mit n-Alkanol- $^{14}\text{C}$ -Zugaben zum Synthesegas bei der Fischer-Tropsch Reaktion /21/ ergaben radioaktive Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl des Alkohols und solche mit kleinerer sowie auch größerer C-Zahl. Hieraus konnte auf das Auftreten von Hydrogenolysereaktionen von C-O-Bindungen aber auch von C-C Bindungen geschlossen werden. Um den Reaktionsablauf der Fischer-Tropsch-Synthese in bezug auf diese Schritte genauer zu studieren und um andererseits die Eignung dieser Reaktion zur Charakterisierung von Synthesekatalysatoren zu prüfen, wurde die Umsetzung von Alkoholen mit Wasserstoff an verschiedenen Fischer-Tropsch-Katalysatoren durchgeführt. Als Alkohole wurden Propanol(1) und Propanol(2) verwendet. Bei den Katalysatoren handelte es sich um Ni-, Co- und Fe-Fällungskatalysatoren.

### 8.2. Umsetzung von Propanol(1) und Propanol(2) an Ni-, Co- und Fe-Fällungskatalysatoren

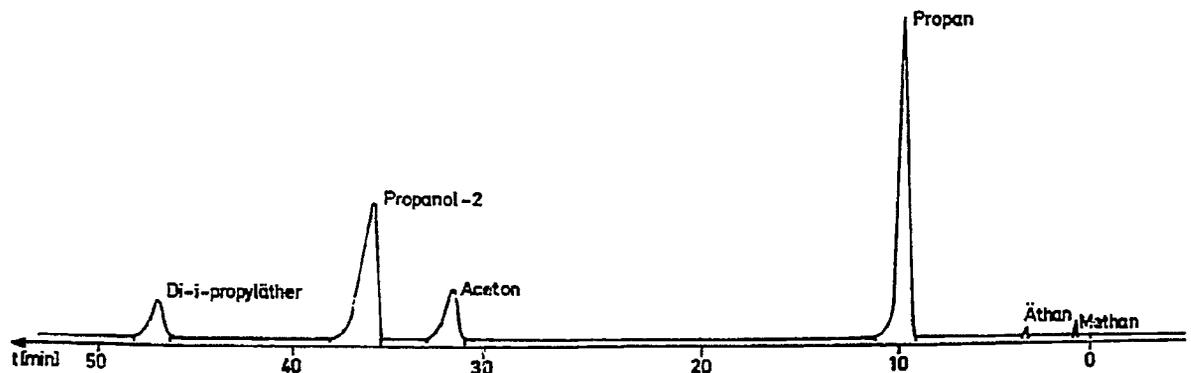
In dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Pulsreaktor mit nachgeschaltetem Gaschromatographen wurden zunächst Fällungskatalysatoren folgender Zusammensetzung angewendet (Gewichtsteile):

Ni-ThO <sub>2</sub> -Kieselgur	100:18:120
Co-ThO <sub>2</sub> -MgO-Aerosil	100:3:10:100
Fe-Aerosil-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85,5:14,5:0,02

Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte an einer gepackten Säule, gefüllt mit Porapak R, die bei der Analyse mit 2,5 °C/min von 30 auf 180 °C aufgeheizt wurde. Die Bilder 8.1 und 8.2 zeigen die entsprechenden Chromatogramme der Propanol(1)- und Propanol(2)-Umsetzung.



**Bild 8.1:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Propanol(1) am Nickel-Katalysator bei 194 °C (Chromatographiebedingungen: gepackte Trennsäule, Länge 2m,  $\varnothing_1 = 3$  mm, gefüllt mit Porapak R, 30 - 180 °C, 2,5 °C/min, lineare Registrierung)



**Bild 8.2:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Propanol(2) am Nickel-Katalysator bei 194 °C (Chromatographiebedingungen vgl. Bild 8.1)

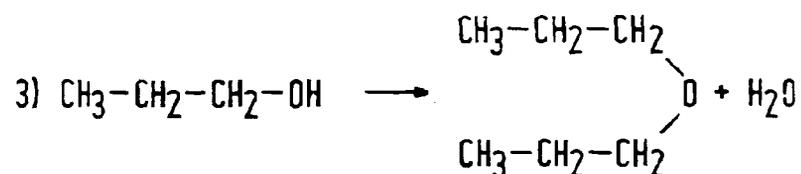
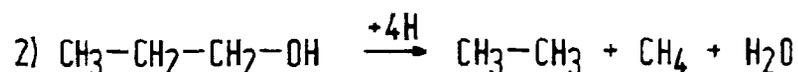
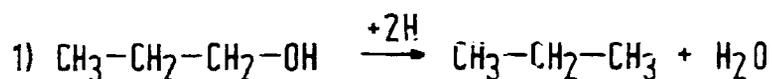
### 8.2.1 Ergebnisse und Diskussion der Propanol(1)-Umsetzung

Tabelle 8.1 gibt die Produktzusammensetzung bei der Umsetzung von n-Propanol(1) für die drei Katalysatoren, bei jeweils zwei Temperaturen.

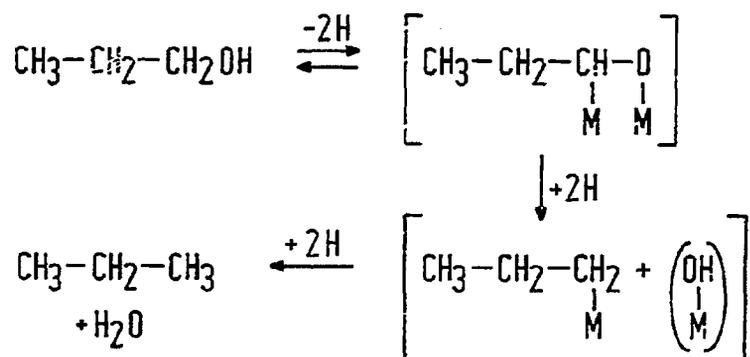
Tabelle 8.1: Produktverteilung bei der Umsetzung von Propanol(1) an Ni-, Co- und Fe-Katalysatoren bei zwei Temperaturen (weitere experimentelle Bedingungen vgl. Abschnitt 2.3)

Katalysator Temperatur, (°C)	Ni		Co		Fe	
	155	194	155	193	155	196
Umsatz, (Mol-%)	32,4	80,6	23,5	40,0	3,4	40,9
<u>Selektivität, (Mol-%)</u>						
Methan	4,2	30,1	27,5	38,5	1,2	18,2
Äthan	5,7	27,2	38,2	38,3	-	9,3
Äthen	-	-	-	-	-	0,2
Propan	5,4	6,2	7,9	9,9	81,4	62,9
Propen	-	-	-	-	17,4	9,3
Dipropyläther	84,7	36,5	26,0	13,4	-	-

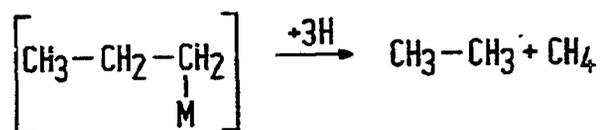
Mit den Co- und Ni-Katalysatoren erhält man Methan, Äthan, Propan und Di-n-Propyläther als Reaktionsprodukte. Daraus ergeben sich folgende Reaktionen:



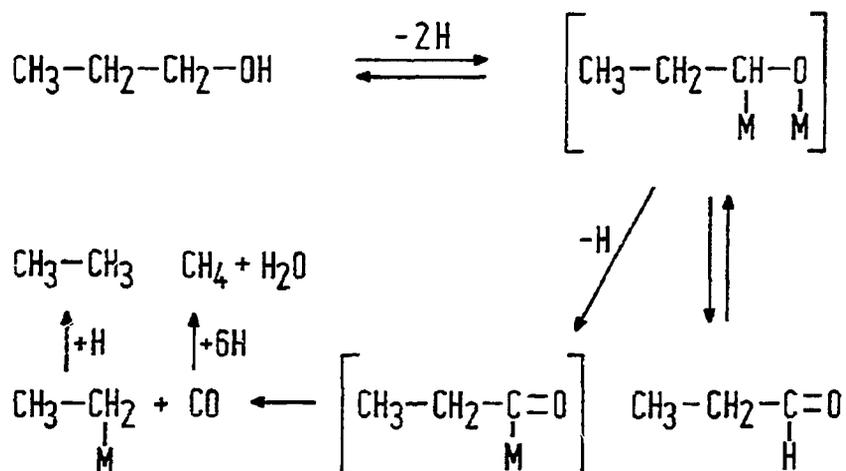
Reaktion (1) ist die Hydrogenolyse des Alkohols, für die in Analogie zu den entsprechenden Schritten der Fischer-Tropsch-Synthese folgender Verlauf angenommen werden kann:



In Konkurrenz zur Desorption des Propylrestes unter Wasserstoffaufnahme kann eventuell auch eine hydrierende Spaltung desselben stattfinden, die dann zu Methan und Äthan führt.

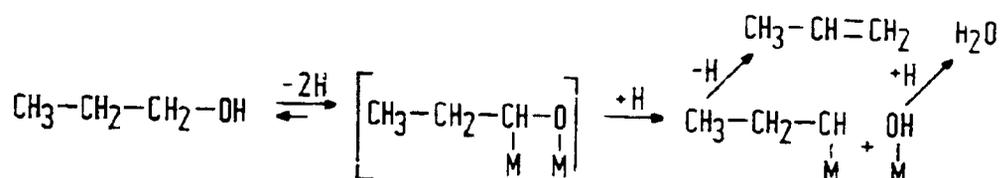


Andererseits kann die Bildung von Methan und Äthan bei der Umsetzung von Propanol(1) auch über einen Aldehyd als Zwischenstufe unter Abspaltung von CO und dessen nachfolgende Hydrierung ablaufen.



Während Reaktion (1) und (2) an den hydrieraktiven Zentren des Katalysators auftreten, ist die Dehydratisierung zum Äther auf saure Zentren des Katalysators zurückzuführen.

Mit dem Fe-Katalysator bildet sich kein Äther. Ein großer Teil der Produkte der Umsetzung am Eisenkatalysator ist olefinischer Natur. Dies bedeutet, daß am Fe-Katalysator die Desorption des Propylrestes unter Wasserstoffabgabe als Olefin erfolgen kann. Propan wird durch nachfolgende Hydrierung, aus Propen gebildet, oder entsteht in paralleler Reaktion.



Die Ätherbildungsselektivität der Katalysatoren fällt in der Reihe Ni, Co, Fe ab. Durch Temperaturerhöhung erniedrigt sich die Ätherbildungstendenz. Am Ni- und Co-Katalysator entstehen Methan und Äthan ungefähr im Molverhältnis 1 : 1 (außer bei dem Versuch mit dem Co-Katalysator bei 155 °C). Dies bedeutet eine Stütze für das Vorliegen der Umkehrung des CO-Einschubs, da eine C-C-Hydrogenolyse wahrscheinlich unter Mehrfachabspaltung von C<sub>1</sub> /22/ verlaufen und damit zu wesentlich mehr Molen CH<sub>4</sub> als C<sub>2</sub> führen würde.

### 8.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Propanol(2)-Umsetzung

Aus Tabelle 8.2 sind die Produktzusammensetzungen bei der Umsetzung von Propanol(2) zu entnehmen. Neben den erwarteten Verbindungen Diisopropyläther und Propan entstehen nur wenig Methan und Äthan. Zusätzlich wird durch Dehydrierung Aceton erhalten.

Tabelle 8.2: Produktverteilung bei der Umsetzung von Propanol(2) an Ni-,Co- und Fe-Katalysatoren bei zwei Temperaturen (weitere experimentelle Bedingungen vgl. Abschnitt 2.3)

Katalysator Temperatur, (°C)	Ni		Co		Fe	
	155	194	155	193	155	196
Umsatz, (Mol%)	26,7	56,3	30,3	60,6	6,4	26,5
<u>Selektivität, (Mol%)</u>						
Methan	-	1,3	1,3	17,5	-	3,0
Äthan	-	0,2	0,1	3,5	-	-
Äthen	-	-	-	-	-	-
Propan	75,3	83,8	79,8	72,0	80,9	90,0
Propen	-	-	-	-	19,0	6,9
Diisopropyläther	24,7	14,6	18,7	7,0	-	-

Die Umsetzung von Aceton unter identischen Bedingungen führt zu den gleichen Produktselektivitäten wie die Reaktion von Propanol(2). Das Gleichgewicht zwischen Aceton und Isopropanol stellt sich schnell ein. Deshalb wurde bei den Selektivitätsangaben Aceton nicht berücksichtigt. Die Ätherbildungsselektivität ist geringer als bei der Umsetzung von Propanol(1). Hauptsächlich werden C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe gebildet. Methan und Äthan treten nur in geringen Mengen auf, da eine Abspaltung von CO oder Methan aus dem Zwischenprodukt mit der Bindung des Sauerstoffs zum mittleren C-Atom wesentlich unwahrscheinlicher ist.

### 8.2.3 Vergleichende Propanolumsetzung an verschiedenen Eisenfällungskatalysatoren

Es wurden zwei Eisenfällungskatalysatoren für die Umsetzung von Propanol(1) und Propanol(2) im Pulsreaktor jeweils bei 155 °C, 190 °C, 230 °C und 265 °C verwendet. In Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der Versuche bei 190 °C zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Umsetzung von Propanol(1) und Propanol (2) an Eisen-Fällungskatalysatoren (190 °C, 3 bar)

Katalysator	100 Fe : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 50 Aerosil		100 Fe : 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 50 Aerosil : 0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	prim.	sek.	prim.	sek.
Propanol				
Umsatz, %	46,2	10,0	47,5	30,2
<u>Produkte, Mol-%</u>				
Methan	9,7	5,4	11,7	6,8
Äthan	7,9	1,1	8,1	3,2
Äthen	0,1	-	0,1	-
Propan	55,7	83,1	72,9	86,0
Propen	26,3	10,4	7,3	3,9
Dipropyläther	-	-	-	-
Aceton/Propanol	-	0,1	-	0,2

Man erkennt, daß an diesen Katalysatoren kein Äther entsteht. Hieraus ist zu schließen, daß die Eisenkatalysatoren keine ausreichend aciden Zentren für diese an sich leicht ablaufende Reaktion besitzen.

Die Reaktivität des Propanol(1) erweist sich im allgemeinen als höher als die des Propanol(2). Aus Propanol(1) entstehen größere Anteile an C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen als aus Propanol(2), entsprechend der Möglichkeit zur Demethoxylierung des Propanol(1).

Hauptreaktion ist mit allen Eisenkatalysatoren die Bildung von Propan und Propen aus Propanol. Die Bildung von Propen wird im allgemeinen durch niedrige Temperatur und niedrigen Umsatz begünstigt. Wegen starker Adsorptionseffekte ist allerdings die Streuung der Ergebnisse dieser Pulstechnik-Umsetzung erheblich. Die Arbeit ist deshalb in weiterführenden Versuchen auch auf die kontinuierliche Arbeitsweise im Festbettintegralreaktor ausgedehnt worden.

Verwendete Symbole

Druckabfall	$\Delta p$	mbar
Kreislaufströmung	$V_{N, \text{Kreisl.}}$	ml/min
Kontraktion	Ktr.	%
Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen	$U_{\text{CO zu KW}}$	%
Wasserstoffumsatz	$U_{\text{H}_2}$	%
Konvertierungsumsatz	$U_{\text{CO zu CO}_2}$	%
Synthesegasumsatz	$U_{\text{CO+H}_2}$	%
Methanselektivität	$S_{\text{CH}_4}$	%
C <sub>2</sub> -Selektivität	$S_{\text{C}_2}$	%
Molenbruch der Komponente i	$x_i$	
Räumgeschwindigkeit	RG	h <sup>-1</sup>
Gasvolumen unter Normalbedingungen	$V_N$	l, ml
Verzweigungsgrad		%
massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit des Co-Verbrauchs zu org. Verbindungen	$r_{m, \text{Co}}$ $r_{m, \text{Fe}}$	ml/min g
Partialdruck im Reaktor	$P_i$	bar
Temperatur	T	°C
Druck	p	bar

Literaturverzeichnis

- 1) H. Pichler  
Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 13, 417 (1957)
- 2) H. Pichler, H. Schulz  
Chem. Ing. Techn., 42, 1162 (1970)
- 3) H. Schulz  
Erdöl und Kohle, 30, 123 (1977)
- 4) H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner  
Brennstoff-Chemie, 48, 78 (1967)
- 5) H. Schulz, B.R. Rao, M. Elstner  
Erdöl und Kohle, 23, 651 (1970)
- 6) H. Schulz, H.D. Achtsnit  
Proc. 5th Iberoamerican Congr. on Catal., Lissabon (1976)
- 7) H. Schulz  
in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 14, 329 (1977)
- 8) J.M. Berty  
Chem. Eng. Progr., 70, 78 (1974)
- 9) C.O. Benett, M.B. Cutlip, C.C. Yang  
Chem. Eng. Sci., 27, 2255 (1972)
- 10) A. Zein El Deen, J. Jacobs, M. Baerns  
Chem. Ing. Techn., 50, 958 (1978)
- 11) F. Fischer, H. Koch  
Brennstoff-Chemie, 13, 61 (1932)
- 12) R. Kaiser  
Chromatographie in der Gasphase, Bd. III, Hochschultaschen-  
büsher-Verlag, (1969)
- 13) H. Pichler, H. Schulz, D. Kühne  
Brennstoff-Chemie, 49, 344 (1968)
- 14) H. Schulz, H.O. Reitemeyer  
Chromatographia, 1, 315 (1968)
- 15) H. Schulz, H.O. Reitemeyer  
Chromatographia, 1, 364 (1968)
- 16) H. Pichler  
Adv. in Catal. IV, New York, London (1952)
- 17) R.B. Anderson  
Catalysis IV, P.H. Emmett, S. 110, 208, (1956)

- 18) H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson  
The Fischer Tropsch and Related Syntheses, John Willey &  
Sons, Inc. New York, S. 582, (1951)
- 19) H. D. Achtsnit  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1973)
- 20) M.E. Dry  
I.E.C. Prod. Res. Dev., 15, 282 (1976)
- 21) H. Schulz, A. Aksoy unveröffentlicht  
Dissertation A. Aksoy, Universität Karlsruhe (1975)
- 22) H. Schulz, Ö. Kuleli unveröffentlicht  
Dissertation Ö. Kuleli, Universität Karlsruhe (1976)
- 23) R.E. Poulsen, H.B. Jensen  
J. Chrom. Sci., 9, 300 (1971)
- 24) W. Brötz  
Z. Elektrochem., 5, 301 (1949)

An der Durchführung des Forschungsvorhabens waren folgende wissenschaftliche Mitarbeiter beteiligt.

Dipl.-Chem. H. Eberth, Dipl.-Ing. Karin Eschenberg-Burhenne,  
Dipl.-Chem. H. Gökcebay, Dipl.-Chem. H. Lienhard, Dipl.-Ing.  
G. Parsche, Dipl.-Chem. S. Rösch, Dipl.-Chem. C. Triadis

Dem Bundesminister für Forschung und Technologie sei der Dank für die Förderung dieses technikbezogenen Grundlagenforschungsprojektes auf dem Gebiet der Chemie-Rohstoffsicherung auf der Grundlage von Kohle mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese ausgesprochen.

Den Mitarbeitern der Projektleitung Energieforschung der Kernforschungsanlage Jülich (Projektträger für das Energieforschungsprogramm der Bundesregierung) sei vielmals gedankt für die sachkundige und verständnisreiche organisatorische Betreuung des Forschungsvorhabens.

## **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](mailto: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

---