

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Seit 1950 wurde die Kohle als wichtigster Rohstoff für die chemische Industrie von dem leichter verfügbaren und zu verarbeitenden Erdöl abgelöst¹⁾. 1975 betrug der Anteil an organischen Primärchemikalien, die aus der Kohle gewonnen wurden, nur noch 5 %²⁾. Mit dem wachsenden Bewußtsein der Begrenztheit unserer Rohstoffe und der Erkenntnis, daß entgegen den anderen fossilen Rohstoffen die Kohle noch über Jahrhunderte verfügbar sein wird, hat in den letzten Jahren die Kohlechemie einen erneuten Aufschwung genommen (Abb. 1).

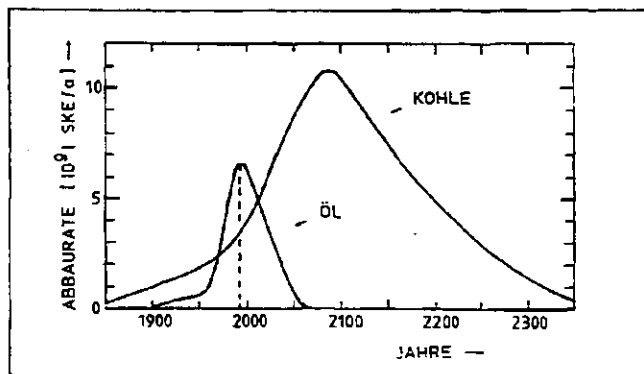


Abb. 1: Prognostizierte Entwicklung der Abbauraten der Weltvorräte an Kohle und Erdöl³⁾

Vor noch bis 1950 die Kohleverfälsigung unter dem Blickwinkel der Gewinnung von Motorkraftstoffen betrieben, so erscheint diese Perspektive für die westeuropäischen Länder heute allein aufgrund der benötigten Mengen als unrealistisch. Für ein Land wie die Bundesrepublik Deutschland

mit großen Stein- und Braunkohlevorräten, aber nur unbedeutenden Erdölvorkommen, ist es dennoch von Interesse, langfristig den Rohstoffbedarf der chemischen Industrie durch Kohleveredlung zu sichern. Die Fischer-Tropsch-Synthese stellt ein Verfahren dar, ausgehend von dem aus der Kohle gewonnenen Synthesegas, durch direkte reduktive Oligomerisation des Kohlenmonoxids an heterogenen Katalysatoren, petrochemische Primärprodukte zur Verfügung zu stellen (Abb. 2).

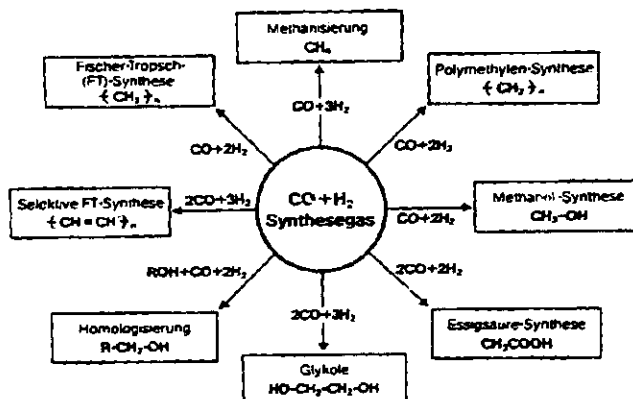


Abb. 2: Möglichkeiten der Synthesegas-Chemie⁴⁾

Wie für eine Kettenaufbaureaktion charakteristisch erhält man bei der 'klassischen' Fischer-Tropsch-Synthese eine breite Produktpalette von Paraffinen, Olefinen und sauerstoffhaltigen Verbindungen. Durch gezielte Reaktionslenkung sollte es möglich sein, für die chemische Industrie wichtige Primärprodukte wie kurzkettige Olefine (C_2-C_4), α -Olefine mittlerer Kettenlänge sowie Alkohole zu erhalten. Unverzweigte Paraffin-Gemische stellen als Einsatzmaterial für Crackverfahren zur Ethylen- und Propengewin-

nung ebenfalls eine technisch verwertbare Produktgruppe dar. Allein durch die Variation verfahrenstechnischer Parameter kann allerdings eine ausreichende Selektivitätsverbesserung nicht erreicht werden⁵⁾. Katalysatorveränderungen sind ebenso erforderlich.

So wurden in den letzten Jahren in vielen Laboratorien Anstrengungen unternommen, neue Katalysatoren zu entwickeln, die den oben erwähnten Anforderungen entsprechen.

Besondere Aufmerksamkeit wird der Entwicklung von Trägerkatalysatoren gewidmet, die durch kontrollierte Zersetzung von auf dem Träger aufgebracht metallorganischer Spezies eine definierte metallische Oberfläche aufweisen. Solche Systeme eignen sich auch besonders für mechanistische und oberflächenanalytische Betrachtungen⁶⁻⁸⁾. Die Funktion von Trägern mit besonderen Eigenschaften und deren Wechselwirkung mit den Katalysatormetallen ist ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen⁹⁻¹⁰⁾.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Carbonylverbindungen der in der Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Metalle, Fe, Co und Ru durch Reaktion mit einem chemisch modifizierten Träger heterogenisiert werden. Die durch gezielte Zersetzung der Carbonyle auf der Trägersoberfläche erhaltenen Metallkatalysatoren sollten sodann auf ihre Eigenschaften als Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht und mögliche Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Trägermaterialien ermittelt werden. Ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit sollte die oberflächenanalytische Charakterisierung dieser Systeme sein. Zur Durchführung von Druckversuchen bis zu 80 bar Gesamtdruck war eine kontinuierlich zu betreibende Laboranlage zu erstellen.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1 Die Fischer-Tropsch-Synthese

2.1.1 Geschichtliche Entwicklung

Die Geschichte der Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) beginnt bereits 1902 mit der Entdeckung der Nickel-katalysierten Reduktion von CO zu Methan bei 200-300°C und Normaldruck durch P. Sabatier und J.B. Senderens¹¹⁾.

In den Jahren 1913 und 1914 wurden in mehreren Patenten der BASF¹²⁾ Verfahren zur Herstellung von Flüssigprodukten vorgestellt, die Alkane, Alkene und sauerstoffhaltige Verbindungen enthielten. Diese Prozesse arbeiteten mit alkali-aktivierten Cobalt- und Osmiumoxiden bei Drücken zwischen 100 und 200 bar und Temperaturen zwischen 300 und 400°C.

1923 schließlich berichteten F. Fischer und H. Tropsch¹³⁾ vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr über eine Synthese sauerstoffhaltiger Verbindungen, dem sogenannten 'Synthol', mittels alkalisierten Eisenkontakte. Aufgrund ihrer systematischen Untersuchungen gelang 1925 eine Synthese höherer Kohlenwasserstoffe bei Normaldruck mit Eisen/Zink-Kontakten¹⁴⁾.

Intensive Katalysatorforschung in den darauffolgenden Jahren führte schließlich zur Entwicklung des Standard-Katalysators zur großtechnischen Normaldrucksynthese folgender Zusammensetzung (in Massenanteilen)¹⁵⁾:

100 Co: 5 TiO_2 : 7,5 MgO : 200 Kieselgur

Seine Herstellung erfolgte durch Fällung der Nitrate. Cobaltkontakte wurden auch in der Mitteldrucksynthese eingesetzt.

Der Errichtung einer ersten Versuchsanlage am KWI in Mülheim/Ruhr 1927 folgte 1936 die erste großtechnische Anlage der Braunkohle-Benzin AG (BRABAG) auf dem Gelände des

heutigen VEB Synthesewerkes Schwarzheide (DDR). Lizenznehmer des Verfahrens war seit 1934 die Ruhrchemie AG.

Bereits während des 2. Weltkriegs wurden Eisenkatalysatoren entwickelt, wie sie heute in der einzigen großtechnischen FT-Anlage auf der Welt in Südafrika verwendet werden. Ein Katalysator dieses Typs hat folgende Zusammensetzung (in Massenanteilen)¹⁶⁾:

100 Fe: 25 SiO₂: 5 K₂O: 5 Cu

Besonders beim Eisenkontakt spielen die Zusammensetzung und Zugabe von Promotoren eine bedeutende Rolle. Einen entscheidenden Einfluß auf Selektivität und Aktivität haben Alkaliverbindungen wie K₂CO₃ als elektronische Promotoren. Zwar sind die genauen Vorgänge während der CO-Reduktion noch immer weitgehend unbekannt, doch steht fest, daß sich Eisenkatalysatoren während der Synthese in ihrer Phasenzusammensetzung, in ihrem Oxidationszustand und in den ausgebildeten Kohlenstoffeinlagerungsstrukturen ändern¹⁷⁾.

Andere Metalle können ebenfalls in FT- oder FT-verwandte Synthesen eingesetzt werden. Die Arbeitsbereiche der verschiedenen Systeme und die Hauptprodukte sind in Abb. 3 wiedergegeben.

1950 berichten Anderson et al.¹⁹⁾ von Eisenschmelzkatalysatoren, deren Aktivität und Standzeit durch 'Nitridierung' mit NH₃ erhöht werden konnten. Der erheblich gesteigerte Anteil an sauerstoffhaltigen Produkten, vor allem linearen Alkoholen, wurde mit ca. 25-30 % im Kondensat angegeben²⁰⁾. Diese Ergebnisse wurden mit einem Festbettreaktor bei 21,5 bar und 243°C erzielt. Bei dieser Verfahrensweise können mit nichtnitridierten Kontakten Alkohole in nur geringen Mengen produziert werden. 1951 wird ein nitridierter Eisenschmelzkatalysator von W. Rottig von der Ruhrchemie AG patentiert²¹⁾, der sogar 75 % sauerstoffhaltige Verbindungen im Primärprodukt bei einem Umsatz von 59 % (30 bar, 220°C) erzeugen soll.

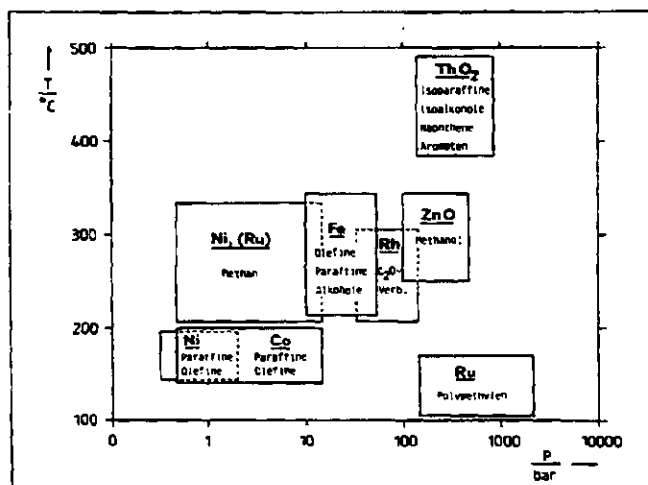


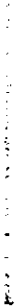
Abb. 3: Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und Produkte bei der Kohlenmonoxidhydrierung

2.1.2 Heutige technische Anwendung

Während Anfang der sechziger Jahre alle noch bestehenden FT-Anlagen in der Bundesrepublik endgültig stillgelegt wurden, ist seit 1956 eine Großanlage der South Africa Oil, Coal and Gas Ltd. (SASOL) in Betrieb. Der Abschnitt SASOL I mit einer Kapazität von 250.000 t/a wurde 1980 um SASOL II mit einer Kapazität von 2,3 Mio t/a erweitert. Eine identische Anlage (SASOL III) ist in Planung²²⁻²³.

Neben der Entwicklung neuer Katalysatoren wurden nach 1945 vor allem in den USA und der Bundesrepublik neue Verfahren entwickelt, die FT-Synthese zu optimieren. Das

1



In der Bundesrepublik entwickelte die Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie AG/Lurgi (Arge) aus der Fischer-Pichler'schen Mitteldrucksynthese die Hochlastfestbetsynthese, die 1956 im zweiten Teil der SASOL I-Anlage zur Anwendung kam (Abb. 5).

Neben diesen zur technischen Reife gelangten Verfahren wurde von H. Kölbl ein Flüssigphasenverfahren mit einem Blasensäulenreaktor entwickelt, das aber über eine Demonstrationsanlage mit einem 10 m^3 -Reaktor der Rheinpreußen AG nicht hinauskam²⁶⁾.

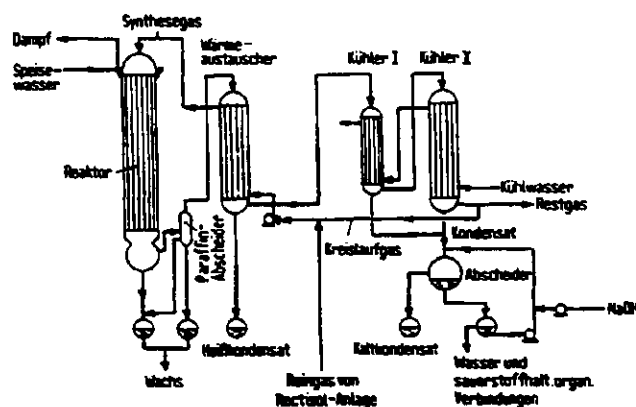


Abb. 5: Der Arge-Syntheseprozess²⁵⁾

2.1.3 Neue Entwicklungen

Die Synthese von sauerstoffhaltigen Produkten erhöhter Selektivität wird von R.B. Anderson durch den Einsatz von 'nitridierten' Eisenkontakten ermöglicht (s. Kap. 2.1.1). Die Bildung von Eisennitrid- (Fe_2N) und Carbo-nitrid- ($\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}\text{C}_x$) Phasen kann dabei beobachtet werden²⁷⁾. Durch den Einsatz anderer Reaktortypen als dem Festbettreaktor wird der Anteil an sauerstoffhaltigen Produkten noch gesteigert. So berichtet Anderson von der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte in einem Fließbettreaktor mit einer Selektivität von 86 % in der Flüssigphase. Dies entspricht einer Selektivität von 39 % bezogen auf alle organischen Produkte (ohne H_2O und CO_2)²⁸⁾.

Elligen, Bhasin et al. von der Union Carbide Corp. berichten von einer 45 %-igen Ausbeute an C_2O -Produkten bei einem Umsatz von 3-4 %²⁹⁻³¹⁾. Vor allem Methan wird mit bis zu 50 % ebenfalls gebildet. Das katalytische System besteht aus Rhodium auf Silicagel mit Beimengungen von Fe, Mn und Mg. Die Reaktionsbedingungen sind etwa 70 bar und 300°C. Die Synthese von sauerstoffhaltigen Produkten, vornehmlich Ethanol, auf der Basis dieses Systems wurde durch diverse Patente abgesichert³²⁻³⁴⁾.

Leupold et al. von der Hoechst AG beschreiben in Patenten ebenfalls die Synthese von Ethanol, Acetaldehyd und Essigsäure mit Hilfe von Rhodiumträgerkatalysatoren³⁵⁻³⁸⁾. Mit Selektivitäten bis zu 75 % werden Raum-Zeit-Ausbeuten von Ethanol bis zu 350 g/lh erreicht. Als Cokatalysatoren dienen Zr, La, Pt, Cr, Hf und Hg.

Weitere Patente auf diesem Gebiet, ebenfalls auf der Basis Rh/SiO_2 , sind von der British Petroleum Company bekannt³⁹⁾. M. Ichikawa berichtet, daß vornehmlich Ethanol entsteht, wenn Rhodiumcarbonylclusterverbindungen wie $Rh_4(CO)_{12}$ auf Trägern wie TiO_2 , ZrO_2 und La_2O_3 als Katalysatoren zur CO-Reduktion verwendet werden^{8, 40-42)}. Kommen basische Träger wie MgO oder ZnO zum Einsatz, so wird mit Rh-, Pt- und Ir-Clustern als Katalysatorvorstufen vor allem Methanol produziert⁴³⁾. In allen Fällen erhält man den Katalysator durch gezielte Pyrolyse der Clusterverbindungen auf dem Träger.

Mit einem modifizierten Methanol-Kontakt auf Cu-Co-Al-Zn-Na-Basis erhalten P. Courty et al. vom Institut Français du Pétrole mit 65 mol% Selektivität Alkohole, vor allem MeOH und EtOH. Die Verfahrensbedingungen sind 290°C, 60 bar und eine Raumgeschwindigkeit von 4000 h^{-1} ⁴⁴⁾.

Hohe Olefinausbeuten bis zu 70 % (C_2-C_4) bei einem Synthesegasumsatz von ca. 85 % erreichen Bussweiler et al. von der Ruhrchemie AG bei 10 bar und 320-340°C durch Verwendung

von Eisenkatalysatoren mit V, Mn oder Ti als Cokatalysatoren. Als Promotoren dienen ZnO und K_2O ⁴⁵⁻⁴⁶⁾. Dent und Lin erhalten mit Co-Mn-Katalysatoren auf Al_2O_3 -Basis ebenfalls hohe Ausbeute an Olefinen im C-Zahlbereich C_2 - C_4 ⁴⁷⁾. Mit über 300°C liegt auch hier der Temperaturbereich für eine FT-Synthese recht hoch. Die Bildung sehr kleiner Metallkristallite auf der Oberfläche des Trägers sind nach Ansicht von Basset et al. verantwortlich für eine hohe Selektivität zu C_1 - C_3 -Kohlenwasserstoffen, vor allem Propen^{7, 48-52)}. Durch Imprägnierung von MgO oder Al_2O_3 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ und thermischer Zersetzung im Synthesegasstrom bei 10 bar werden Kristallite in der Größe von Clustern (1-2 nm) erzeugt. Die außergewöhnliche Selektivität zu Propen (45 %) bei allerdings geringem Umsatz von ca. 5 % verschwindet mit zunehmender Versuchsdauer (10 bar und 270°C) zugunsten einer normalen Schulz-Flory-Verteilung mit einem größeren Anteil an länger-kettigen Produkten (Abb. 6).

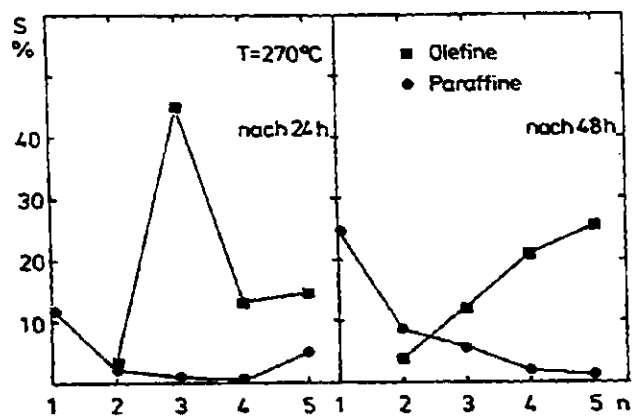


Abb. 6: Beobachtete Selektivitäten in der FT-Synthese mit der Katalysatorvorstufe $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁸⁾

Dies geht einher mit der Sinterung der Metallkristallite zu größeren Verbänden in der Größenordnung von 20-50 nm. Basset sieht die Ursache im Elektronenmangelcharakter kleiner Partikel. Durch geringere Rückbindung liegt das Gleichgewicht Olefin (ads) $\rightleftharpoons$ Olefin (gas) mehr auf der rechten Seite. Das Problem der Aggregation zu größeren Kristalliten konnte bisher von Basset nicht gelöst werden. Hohe Olefin-Selektivität im Bereich C_3 - C_6 erreichen Blanchard et al. mit dem System $Co(acac)_2/Mn(acac)_2$ mit $AlEt_3$ in Terphenyl⁵³⁻⁵⁴.

Einen Anteil von 55-60 % an Kohlenwasserstoffen der C-Zahl C_2 - C_4 , vorwiegend Olefine, erhalten Barrault et al. mit einem Eisen-Aluminiumoxid-Katalysator, allerdings bei drastischen Reaktionsbedingungen (15 bar, 470°C)⁵⁵. Die Stabilisierung besonderer Selektivitätsmerkmale versuchen verschiedene Arbeitsgruppen mit Hilfe spezieller Trageigenschaften zu erreichen. Blanchard et al. zeigen den Zusammenhang zwischen Porenradius des Trägers und der Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe auf⁵⁶. Kleine Radien führen zu kurzkettigen Produkten.

Vor allem Träger mit hoher Kristallinität wie Zeolithe beeinflussen die Produktverteilung nicht nur aufgrund ihrer aciden Eigenschaften, sondern vor allem durch ihre Geometrie und die Eigenschaft, die Dispersion kleiner Metallpartikel zu stabilisieren. Jacobs et al. demonstrieren eindrucksvoll in einem Vergleich Ru/NaY -Zeolith und Ru/SiO_2 , wie durch den zeolithischen Träger die C-Zahl-Verteilung drastisch zu kurzen Ketten hin verschoben werden kann⁵⁷⁻⁵⁹.

Durch kontrollierte thermische Zersetzung von Eisen-, Cobalt- und Rutheniumclustern auf Zeolithen erhalten Ballivet-Tkatchenko und Tkatchenko katalytische Systeme, die selektiv Kohlenwasserstoffe im Bereich C_4 - C_9 produzieren^{9,60-61}. Im Falle des Rutheniums ist die Produktverteilung stark von der Partikelgröße abhängig. Bei einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 10 nm erhalten sie eine Schulz-Flory-

Verteilung mit hoher Methan-Selektivität. Bei 1,5 nm Partikelgröße dagegen verlagert sich das Produktmaximum nach C_4 . Die Produktbildung soll im letzten Fall vor allem in den Zeolith-Käfigen ablaufen. Die Kristallitgröße wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt (Abb. 7).

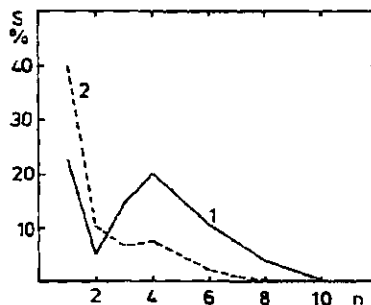


Abb. 7: Der Einfluß der Ru-Partikelgröße auf die C-Zahlverteilung. 1: 1,5 nm; 2: 10 nm ($P=20$ bar, $H_2/CO = 4/1$, $T=200^\circ C$)⁹⁾

Fraenkel und Gates berichten von einem Cobaltkatalysator auf Zeolithbasis, der bei niedriger Temperatur ($151^\circ C$) ausschließlich Propen, allerdings bei nur 1 % Umsatz bildet⁶²⁾. Der Kontakt wurde durch Tränken eines A-Typ-Zeolithen mit Cobaltsalz und nachfolgender Reduktion mit Cd-Dämpfen hergestellt.

Die Mobil Oil Corp. beschreibt in einem Patent die Produktion von linearen α -Olefinen mit erhöhter Selektivität durch Verwendung des Zeolithen ZSM-5 als Träger und Fe als Katalysatormetall⁶³⁾. Durch Zugabe von K als Promotor wird ein α -Olefinanteil von 67 % bei 10 % Konversion erreicht.

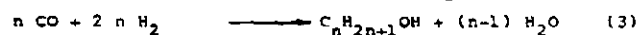
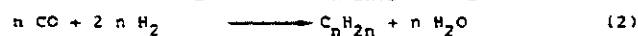
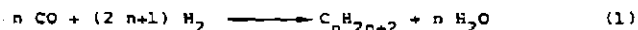
Ebenfalls Fe- und Fe/Co-Mischkatalysatoren auf ZSM-5 und Silicalit (nahezu Al-freies Molsieb) verwenden Rao und Gormley zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mit erhöhtem Anteil an C₂-C₄-Olefinen. Das Silicalit-System bildet im Gegensatz zum ZSM-5 kaum Aromaten bei einem erhöhten Anteil an Olefinen⁶⁴⁾.

Ralek und Mitarbeiter⁶⁵⁾ sowie Madon und Taylor⁶⁶⁾ berichten über ihre Versuche, die Wachstumswahrscheinlichkeit durch teilweise Vergiftung von Fe/Mn- bzw. Fe-Katalysatoren mit Schwefel herabzusetzen. So konnte Ralek den Anteil an C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen von ca. 40 % (ohne S-Vergiftung) auf bis zu 58 % erhöhen, allerdings einhergehend mit einer Verringerung des Olefinanteils und des Umsatzes bei gleichzeitiger Steigerung des Methangehaltes im Reaktionsgemisch.

2.1.4 Stöchiometrie^{*)}

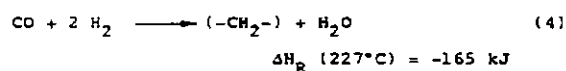
Die Hydrierung von CO zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Produkten basiert auf einer Reihe von Parallel- und Konsekutivreaktionen, deren Geschwindigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem Katalysatortyp abhängig ist⁶⁸⁾.

Die grundlegenden stöchiometrischen Gleichungen für die Synthese von Paraffinen, Olefinen und Alkoholen aus CO und H₂ lauten:

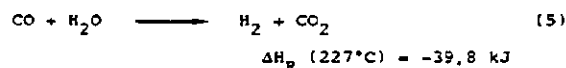


Vereinfacht läßt sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen, bestehend aus -CH₂-Bausteinen beschreiben mit der Gleichung:

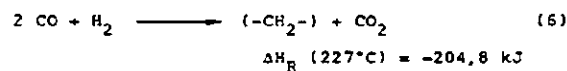
^{*)} Die thermodynamischen Daten stammen von Kölbel et al.⁶⁷⁾.



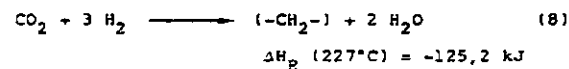
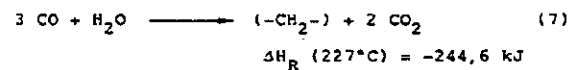
Nach dieser Gleichung verläuft die Reaktion am Cobaltkontakt, d.h. mit der zwangsläufigen Bildung von einem Mol Wasser pro 'Mol' $-\text{CH}_2-$. Eisen katalysiert die Wassergas-Shift-Reaktion, bei der CO mit H_2O zu CO_2 und H_2 reagiert:



Für die Katalyse am Eisenkontakt gilt also die Bruttogleichung:



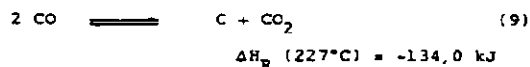
Durch Kombination der Gleichungen (4) bis (6) lassen sich weitere Beziehungen zur Kohlenwasserstoffbildung ableiten:



Geht man von einem optimalen Angebotsverhältnis von CO/H_2 bezogen auf die jeweilige Bruttogleichung aus, so läßt sich die theoretisch erzielbare Maximalausbeute an $-\text{CH}_2-$ -Bausteinen mit $208,5 \text{ g/Nm}^3$ berechnen. Das Verbrauchsverhältnis kann, je nachdem, ob von der 'Cobalt-' oder der 'Eisengleichung' ausgegangen wird, zwischen 1:2 und 2:1 ($\text{CO}:\text{H}_2$) liegen.

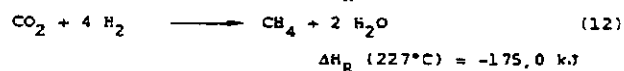
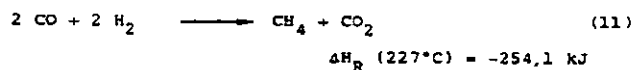
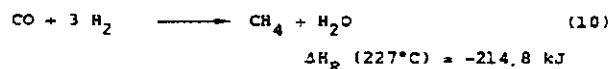
Da die Maximalausbeute auf der ausschließlichen Bildung von Alkenen beruht, liegt die tatsächlich erzielbare Ausbeute wegen des erhöhten H_2 -Bedarfs für die Alkan-Synthese niedriger. Nach Roelen kann maximal eine Ausbeute von $205,4 \text{ g/Nm}^3$ erzielt werden⁶⁹⁾.

Eine Reihe von unerwünschten Nebenreaktionen kann bei der FT-Synthese durch Zugabe von Promotoren und Cokatalysatoren sowie Einstellung besonderer Reaktionsbedingungen unterdrückt werden. Die unangenehmste Nebenreaktion ist die Abscheidung elementaren Kohlenstoffs nach dem Boudouard-Gleichgewicht:



Durch Ablagerung des Kohlenstoffs auf dem Katalysator wird dessen Aktivität erheblich verringert.

Ebenfalls unerwünscht ist der Sonderfall der Reaktion (1) für $n=1$, die Methanisierung:



2.1.5 Thermodynamik

Aufgrund der unüberschaubaren Anzahl an theoretisch möglichen Reaktionsgleichungen während der FT-Reaktion ist eine genaue Berechnung der Simultangleichgewichte, und damit der thermodynamischen Bildungswahrscheinlichkeit von Reaktionsprodukten nicht möglich. Dies kann nur vereinfacht durch die Annahme geschehen, daß man von unabhängigen Einzelreaktionen ausgeht. Eine Zusammenstellung thermodynamischer Daten wurde von Anderson und Emmett vorgenommen⁷⁰⁾. Mit Hilfe von Computerberechnungen ist man inzwischen auch der Berechnung der komplizierten Simultangleichgewichte näher gekommen⁷¹⁾. Die FT-Synthese ist eine stark exotherme Reaktion, bei der die Abführung der Reaktionswärme eines der größten technischen Probleme darstellt. In Abb. 8 ist der Verlauf der freien Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur für einige charakteristische Produkte aufgetragen.

Für alle betrachteten Reaktionen sind die Absolutwerte der freien Reaktionsenthalpien mit steigender Temperatur abnehmend. Im gesamten Temperaturbereich (50-350°C) ist die Bildung von Methan stark bevorzugt. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Paraffinen, Olefinen und sauerstoffhaltigen Produkten nimmt in der aufgezählten Reihenfolge ab. Relativ zu den anderen aufgeführten Reaktionen nimmt die Kohlenstoff- und CO₂-Bildung mit steigender Temperatur zu. Aus dem Diagramm nicht ersichtlich ist, daß über den ganzen Temperaturbereich der FT-Synthese die Bildung von Alkoholen als auch Sekundärreaktionen wie Olefin-Hydrierung, Alkohol-Dehydratisierung, Einbau niederer Olefin- und Alkohol-Moleküle und Crackreaktionen ebenfalls möglich sind.

Die tatsächliche Produktverteilung unterscheidet sich signifikant von der aus den thermodynamischen Daten zu erwartenden, so daß der Schluß erlaubt ist, daß die FT-Synthese stark durch kinetische Effekte kontrolliert ist. Durch Variation der Verfahrensparameter ist eine Steuerung der Synthese in gewissen Bereichen möglich⁷²⁾.

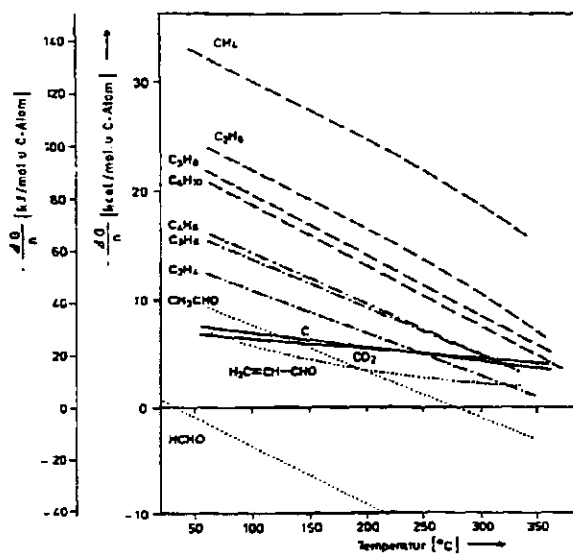


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpien einiger FT-Produkte⁷¹⁾

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit einiger Produktselektivitäten von Verfahrensparametern tabellarisch zusammengefaßt⁷²⁾.

Parameter	Temp.	Druck	H ₂ /CO Verh.	Umsatz	Raum- geschw.	Alkali- sierung
Ketten- länge	<	>	<	-	-	>
Ketten- verzweigung	>	<	>	-	-	<
Olefin- Selektivität	-	-	<	<	>	>
Alkohol- Selektivität	<	>	<	<	>	>
Kohlenstoff- Abscheidung	>	-	<	>	-	>
Methan- Selektivität	>	<	>	>	<	<

Abb. 9: Selektivitätskontrolle in der FT-Synthese durch Reaktionsparameter und Katalysatormodifikation
 Zuwachs mit zunehmendem Parameter : >
 Abnahme mit zunehmendem Parameter : <
 Kein direkter Bezug : -

2.1.6 Kinetik

Aufgrund der Komplexität der FT-Reaktion und der großen Zahl an Einflußgrößen wie z.B. Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung, Katalysator und Träger ist eine allgemeingültige makrokinetische Reaktionsgleichung nicht aufzustellen. Beim Eisenkatalysator ist wegen des Einflusses der Wassergas-Shift-Reaktion der kinetische Ansatz noch komplizierter. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind die Ausbildung des Primärkomplexes, das Kettenwachstum und die Desorption der Produkte an der inneren aktiven Oberfläche des Kontaktes geschwindigkeitsbestimmend⁷³⁾. Für die Mikrokinetik innerhalb des Porensystems eines Katalysators können Diffusionseffekte eine bedeutende Rolle spielen.

Läßt sich eine allgemeingültige kinetische Gleichung zwar nicht aufstellen, so haben halbempirische Ansätze für technische Katalysatoren zu guten Übereinstimmungen mit den Ergebnissen geführt. Für Cobaltkatalysatoren ergibt sich die Beziehung⁷⁴⁾:

$$r = k \cdot \frac{P_{H_2}^2}{P_{CO}} \quad (E_A = 88 \text{ kJmol}^{-1}) \quad (13)$$

Für Eisensysteme schlägt Anderson vor⁷⁵⁾:

$$r = k \cdot \frac{P_{H_2}}{1 + (k' \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}^{-1})} \quad (14)$$

Bei geringen Umsätzen gilt die Näherung:

$$r = k \cdot P_{H_2} \quad (15)$$

In allen Fällen hat der Partialdruck des Wasserstoffs einen größeren Einfluß auf die Reaktionsrate als der des Kohlenmonoxids.

2.1.7 Mechanismus

FT-aktive Metalle müssen die Fähigkeit besitzen, sowohl Wasserstoff als auch CO zu chemisorbieren. Metalle, die CO nicht oder nur schwer dissoziativ spalten können, sind inaktiv in der Synthese langer Kohlenwasserstoffketten. Ebenso inaktiv sind solche Metalle, die zu stabile Oxide bzw. Carbide bilden⁷⁶⁾. Die Fähigkeit zur Spaltung der C-O-Bindung, mit 1075 kJ/mol eine der stärksten Bindungen in der Chemie überhaupt, schränkt den Kreis der in Frage kommenden Metalle ein. Die Metalle der 8. Nebengruppe Fe, Co, Ni, Ru und Rh erfüllen am ehesten diese Anforderungen.

2.1.7.1 Die dissoziative Spaltung von CO

Eine große Anzahl experimenteller Befunde der letzten Jahre erhärten die These, daß der dissoziative Zerfall des CO und die Ausbildung von Kohlenstoffoberflächenspezies eine wichtige Voraussetzung für den Mechanismus der FT-Synthese darstellen. Elektronenspektroskopische Untersuchungen von Joyner⁷⁷⁾, Kelley et al.⁷⁸⁾, Dwyer und Somorjai⁷⁹⁾ sowie Bonzel und Krebs⁸⁰⁾ untermauern die Bildung von Carbidgeuppen an der Oberfläche, ihre weiteren Reaktionen zu graphitischen Assoziaten oder ihre Hydrierung zu CH_x -Gruppen.

Ritschel und Vielstich⁸¹⁾ konnten durch hydrolytische Zersetzung gebrauchter Eisen- und Nickelkatalysatoren schon bei Raumtemperatur Kohlenwasserstoffe nachweisen, deren Verteilung vergleichbar mit derjenigen der Produkte dieser Katalysatoren unter FT-Reaktionsbedingungen war. Die Kohlenstoffquelle konnte nur aus carbidähnlichen Ablagerungen im Katalysator bestehen. Blanchard et al.⁸²⁾ erhärten die These von reaktivem Kohlenstoff durch besonders aktive Fe_3O_4 -Katalysatoren, die CO leicht dissoziativ in C und Fe_2O_3 spalten können. Poutsma⁸³⁾, Ekerdt und Bell⁸⁴⁾ sowie Wentreck et al.⁸⁵⁾ konnten die Bildung von Methan und geringen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen aus dem Oberflächenkohlenstoff nachweisen. Araki und Poniec⁸⁶⁾ nutzten die Boudouard-Reaktion, um die Oberfläche eines Nickel-Films mit ^{13}C zu belegen. Nach Abpumpen des gebildeten $^{13}\text{CO}_2$ und Überleiten von $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ konnte in der Anfangsphase ausschließlich $^{13}\text{CH}_4$ nachgewiesen werden. Biloen und Sachtler⁸⁷⁾ bedeckten Ni-, Co- und Ru-Trägerkatalysatoren mit definierter Metalloberfläche mit einer ebenfalls definierten Menge ^{13}C . Somit war das Verhältnis von nicht bedeckten zu denen mit ^{13}C belegten Metallatomen bekannt. Der Einwand, aufgrund der vollständigen Belegung

mit ^{13}C könne das darauffolgend eingesetzte ^{12}CO nicht in die Reaktion eingreifen, wäre somit nicht stichhaltig. Neben Methan konnten auch höhere Kohlenwasserstoffe mit einem statistischen Gehalt an ^{13}C nachgewiesen werden. Oberflächenkohlenstoff ist also offensichtlich nicht nur an der Methanisierung und der Kettenstartreaktion beteiligt, sondern kann auch in die wachsende Kette eingebaut werden. Die Hypothese, daß adsorbiertes CO schnell in adsorbierten Kohlenstoff überführt und nur dieser zu Methan hydriert wird, führte zur korrekten Voraussage des ^{13}C -Gehaltes im Methan.

Wichtige Ergebnisse über die Rolle von hydrierten Oberflächenkohlenstoff-Spezies in Form von CH_2 -Gruppen erbrachte ein Experiment von Brady und Pettit⁸⁸⁾. Durch Zersetzung von Diazomethan auf FT-Katalysatoren adsorbierte CH_2 -Einheiten reagierten in Abwesenheit von Wasserstoff zu Ethylen ab. In Wasserstoffatmosphäre wurden dagegen Kohlenwasserstoffe gebildet, die in ihrer C-Zahlverteilung im wesentlichen der Schulz-Flory-Beziehung folgen. Abb. 10 zeigt die Verteilung in Abhängigkeit von den eingesetzten Metallen. Kupfer koordiniert nur sehr schwer dissoziativ Wasserstoff, so daß fast ausschließlich das Dimerisierungsprodukt Ethylen gefunden wurde. Palladium dagegen hydriert die CH_2 -Gruppen vorwiegend zu Methan.

Den hohen Anteil an Propen bei niedrigem Ethylengehalt in den Produkten ihrer Eisencarbonyl-Trägerkatalysatoren (s. Kap. 2.1.3) erklären Basset et al. mit der Reaktion von Ethylen mit Oberflächencarben^{49,51,52)}. Das Carben kann durch Zerfall von Ethylen oder aus dissoziativ koordiniertem CO gebildet worden sein. In einem Metathese-ähnlichen Mechanismus reagiert Ethylen unter Ausbildung einer Metallacyclobutan-Zwischenstufe zum Propen ab:

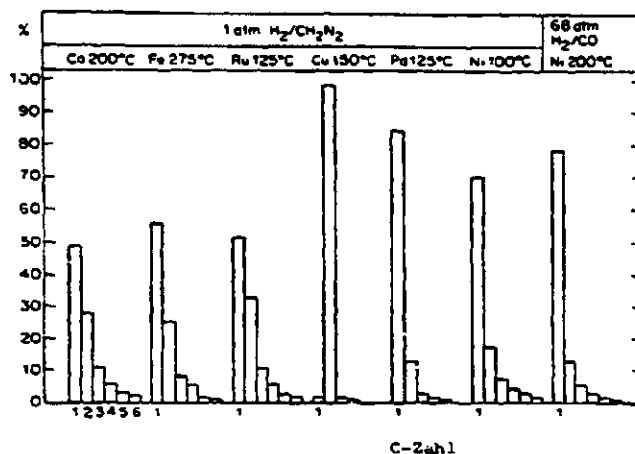
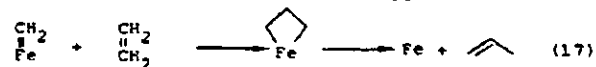
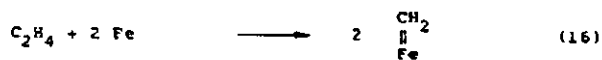


Abb. 10: Kohlenwasserstoffverteilungen über verschiedenen Metallen⁸⁹⁾

Als Modellschubstanz für diese Reaktion kann Pettits Octacarbonyl- μ -methylen-dieisen-Komplex angesehen werden, der ebenfalls unter Ethyleneinwirkung Propen bildet. In diesem Falle wird die Ausbildung eines Diferracyclobutansystems als Zwischenstufe angenommen⁸⁹⁾. Bezüglich der Synthese von Modellschubstanzen für die FT-Synthese und deren Reaktionen sei auf die umfassenden Übersichtsartikel von Masters⁹⁰⁾ und Herrmann⁹¹⁾ hingewiesen.

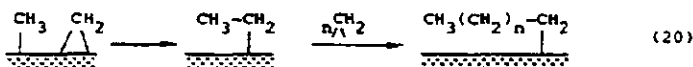
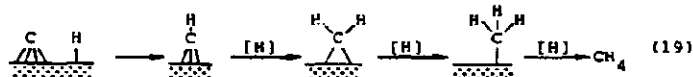
2.1.7.2 Der modifizierte Carbid-Mechanismus

Bezüglich des Reaktionsmechanismus der FT-Reaktion ist neben der Aktivierung des CO-Moleküls für den Kettenstart die Natur der C-C-Verknüpfung von großer Bedeutung. Im vorigen Kapitel wurden die Möglichkeiten der Oberflächenanalytik angesprochen. Durch diese Ergebnisse hat der im Prinzip schon von Fischer und Tropsch⁹²⁾ selbst vorgeschlagene Carbid-Mechanismus wieder an Bedeutung gewonnen. Vor allem basierend auf den Arbeiten von Pettit⁸⁸⁻⁸⁹⁾ und Sachtler⁸⁷⁾ kann folgender Reaktionsverlauf für die Kohlenwasserstoffsynthese angenommen werden:

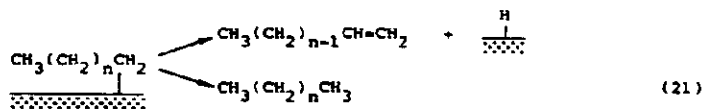
a) Adsorption und Dissoziation



b) Hydrierung und Kettenpropagation

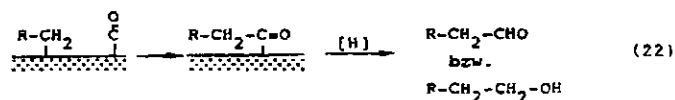


c) Kettenabbruch

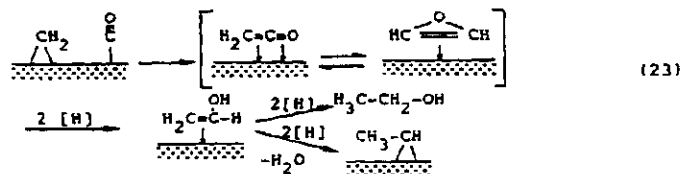


Die Aktivierung des Kohlenmonoxids erfolgt durch Adsorption und Dissoziation in ein Oberflächen-carbid und Metalloxid. Der Sauerstoff wird durch Reduktion mit Wasserstoff als Wasser desorbiert. Das Carbid kann durch hydridischen Wasserstoff in Schritten bis zum Methan abreagieren. Der Ket-

tenaufbau erfolgt durch Einschub eines Carbens in die Metall-Alkylbindung einer CH_3 -Einheit. Weitere Oligomerisationsschritte führen die Kettenpropagation fort. Die Desorption des Alkyls erfolgt durch β -Elimination zum α -Olefin oder durch reduktive Eliminierung zum Paraffin. Als Kritik zu diesem Mechanismus wäre anzubringen, daß er die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte nicht erklären kann. Ein Lösungsvorschlag wäre die terminierende Insertion eines adsorbierten CO-Moleküls in die Alkylkette und hydrierende Desorption zu Alkoholen bzw. Aldehyden:

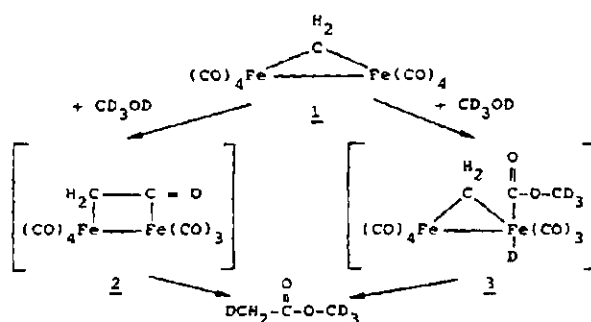


Markierungsexperimente von Takeuchi und Katzer⁹³⁾ ergaben, daß ein CO-Einschub in oberflächengebundenes RCH_2 die Bildung von Ethanol schlechter beschreibt als der Einschub in eine Carben-Spezies. Es wird eine enolische Zwischenstufe angenommen:



Weitere Aufschlüsse bezüglich der Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten unter Einbeziehung von Oberflächencarbenen kann die Weiterverfolgung einer Reaktion mit sich bringen, die in unserem Arbeitskreis gefunden wurde⁹⁴⁾. Der Pettit-Komplex (1) reagiert mit Methanol als Nucleophil unter Bildung von Essigsäuremethylester. Ob die Reaktion über die Zwischenstufe eines Diferracyclobutanonsystems (2) oder durch nucleophilen Angriff des Methanols an koordiniertes

CO und nachfolgender Wanderung des Methoxycarbonylliganden (3) abläuft, konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden. Der zweite Mechanismus erscheint aber inzwischen der wahrscheinlichere zu sein⁹⁴⁾.

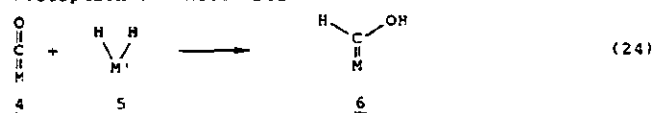


2.1.7.3 Der Hydroxycarben-Mechanismus

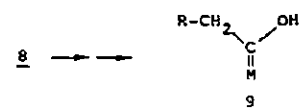
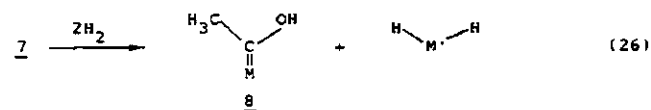
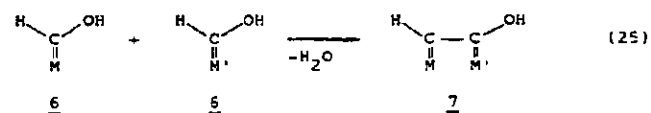
Storch, Golumbic und Anderson gehen nicht von einer Dissoziation des CO-Moleküls im Primärschritt aus⁹⁵⁾. Dieser Vorschlag wird auch von Kölbel et al. favorisiert⁹⁶⁾. Die Startreaktion beginnt mit der partiellen Hydrierung eines chemisorbierten CO (4) durch dissoziativ adsorbierten Wasserstoff (5) zu einem Hydroxycarbenkomplex (6). Das Kettenwachstum beginnt durch intermolekulare Kondensation zweier benachbarter Hydroxycarbenkomplexe unter Wasserabspaltung zu einer Zwischenstufe 7, die zwei metallische Zentren postuliert. Anschließende Hydrierung führt durch Ablösung eines C-Atoms vom Metall zu 8. Die Kette kann durch weitere Kondensationsschritte weiterwachsen. Durch Spaltung der Adsorptionskomplexe 9 oder durch ihre intramolekulare Dehydratisierung können Alkene und Alkane entstehen. Durch Desorption des immer eine Hydroxylfunktion tragenden

Komplexes 9 bilden sich primär Aldehyde, die zu Alkoholen, Carbonsäuren und Estern abreagieren können.

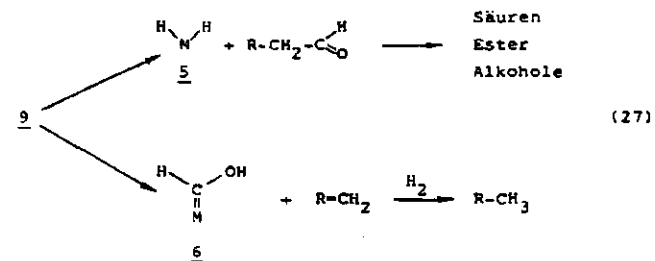
a) Adsorption und Kettenstart



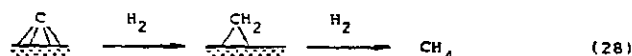
b) Kettenpropagation



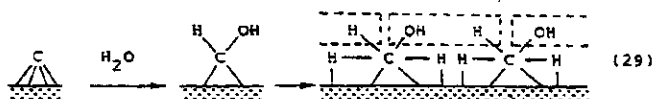
c) Kettenabbruch



Dieser Mechanismus beinhaltet auch die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von Partikelgröße und Trägerstruktur könnte auf die Notwendigkeit benachbarter metallischer Zentren zurückgeführt werden. Der Mechanismus steht ebenfalls in Übereinstimmung mit der Schulz-Flory-Kinetik⁹⁷⁾. Dieser Vorschlag erklärt aber nicht die Rolle von Olefinen als Kettenstarter sowie deren Einbau in wachsende Ketten⁹⁸⁾. Ebenfalls im Widerspruch zu diesem Mechanismus steht die Tatsache, daß FT-aktive Metalle zwar gute Hydrier-Dehydrierereigenschaften besitzen, aber schlechte Dehydratisierungskatalysatoren sind. Vor allem aber berücksichtigt dieser Vorschlag nicht den offensichtlich an der Oberfläche ablaufenden dissoziativen Zerfall des CO und die Bildung von Carben-Spezies. Dieser Tatsache trägt eine Variante von Jacobs et al. Rechnung⁹⁹⁾. Dieser Vorschlag geht von einer Dissoziation des CO und Hydrierung zum Oberflächen-carben und Methan im Primärschritt aus (s. Kap. 2.1.7.2).



Das gebildete Reaktionswasser hydratisiert den Oberflächen-Kohlenstoff sodann zu Hydroxycarbenspezies, die durch Kondensation den Aufbau von Ketten hervorrufen.



Dieser Vorschlag berücksichtigt einerseits den Effekt von Katalysator-Partikelgrößen und andererseits die Bildung von Oberflächen-carbenen aus dissoziativ zerfallenem Kohlenmonoxid.