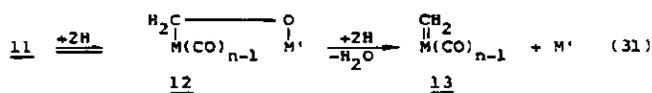


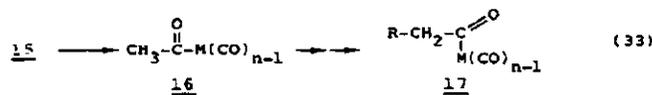
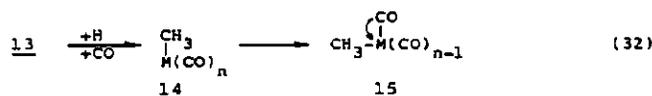
2.1.7.4 Der CO-Insertionsmechanismus

Beeinflusst durch die Erkenntnisse in der homogenen Übergangsmetall-Katalyse, vor allem der Hydroformylierung, stellten H. Pichler und H. Schulz^{98,100} einen Mechanismus auf, der durch die primäre Bildung eines Hydridocarbonylmetallkomplexes 10 gekennzeichnet ist. Dieser lagert sich zu einem Formylkomplex 11 um. Unter Wasserstoffaufnahme entsteht ein zweikerniger Komplex 12. Die CO-Brücke wird hydrogenolytisch gespalten, so daß ein Carbenkomplex 13 und Wasser entstehen. Unter Einwirkung von CO und H₂ bildet sich ein Alkylkomplex 14, an dem sich durch weitere CO-Insertion die Kette fortpflanzen kann (15-17). Die Produktbildung erfolgt aus den verschiedenen Zwischenstufen durch β-Elimination bzw. reduktive Elimination zu Aldehyden, Alkoholen, Olefinen und Paraffinen. Die Bildung von methylverzweigten Produkten wie auch von Säuren kann ebenfalls mit diesem Mechanismus erklärt werden.

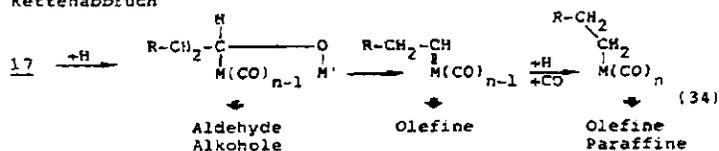
a) Kettenstart



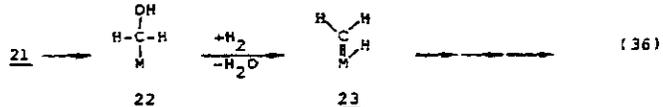
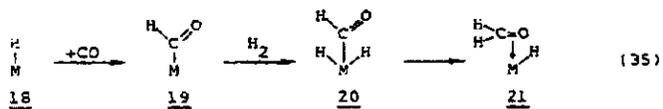
b) Kettenpropagation



c) Kettenabbruch



Dem Pichler-Schulz-Mechanismus nahe verwandt ist ein Vorschlag von Henrici-Olivé und Olivé¹⁰¹⁾. In diesem Fall wird Wasserstoff oxidativ an das den Formylkomplex 20 koordinierende Metallatom addiert und Formaldehyd eliminiert, das aber noch in der Koordinationssphäre des Metalls verbleibt (21). Dies führt zu einer koordinierten Alkohol-Spezies 22 oder durch Wasserabspaltung zu einem Carben 23, welches durch Hydrierung und CO-Insertion den Kettenaufbau fortführt.



Alle in diesem Kapitel vorgestellten Mechanismus-Vorschläge können streng genommen nur als Arbeitshypothesen aufgefaßt werden, die ihre Berechtigung in Beobachtungen aus der homogenen Übergangsmetallkatalyse bzw. Komplexchemie haben. Während in der Übergangsmetallcarbonylchemie erst seit neuerer Zeit einige Formylkomplexe isoliert werden konnten¹⁰²⁾, gibt es bisher nur wenige Hinweise auf die Bildung eines Formylkomplexes aus einem Hydridocarbonylkomplex¹⁰³⁾. Die heterogen katalysierte CO-Hydrierung ist eine struktur-

sensitive Reaktion¹⁰⁴⁾. Solche Aspekte sind mit einem Konzept, das von metallischen Zentren wie in der homogenen Katalyse ausgeht, nicht zu erklären. Ebenfalls erklären die Vorschläge wiederum nicht die Bedeutung des dissoziativen Zerfalls des Kohlenmonoxids für die FT-Synthese.

2.1.7.5 Schlußfolgerungen

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß ein in sich geschlossener, überzeugender Mechanismus für die FT-Synthese bis heute nicht aufgestellt werden kann. Aufgrund der Erkenntnisse der modernen Oberflächenchemie, der Metallorganik und neuerer Experimente mit carbenoiden Spezies muß in mechanistische Betrachtungen der dissoziative Zerfall des Kohlenmonoxids und die Bildung von Oberflächencarbiden und -carbenen unbedingt mit einbezogen werden. Brady und Pettit¹⁰⁵⁾ verglichen in einem Experiment mit $^{13}\text{CO}/\text{H}_2$ unter Hinzufügen von $^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ die drei hier vorgestellten Mechanismen. In einem vorgeschalteten Experiment konnte gezeigt werden, daß durch Zugabe von Diazomethan die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei einer Synthese am Kobaltkontakt erhöht werden konnte. Dieses Ergebnis unterstützt den Carben-Oligomerisationsmechanismus. Bei den Tracer-Versuchen wurde die Häufigkeit von ^{13}C -Atomen in der Propen-Fraktion mit der zu erwartenden Verteilung aufgrund des Mechanismus verglichen (Abb. 11). Die besten Übereinstimmungen erbrachte der modifizierte Carbide-Mechanismus.

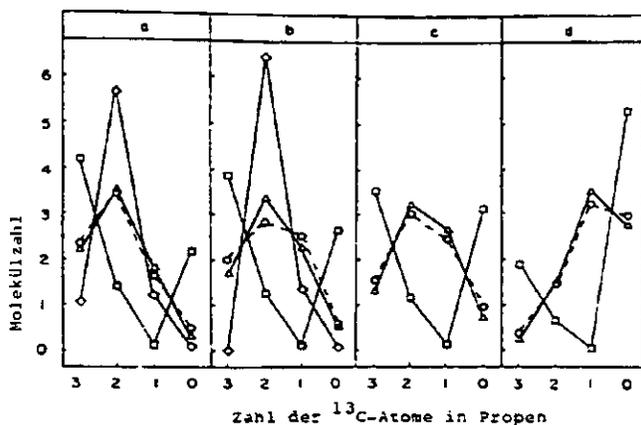


Abb. 11: Verteilung der markierten Propen-Moleküle, gebildet durch 90 % ^{13}C O + 10 % ^{12}C O, H_2 und $^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ (105).
 Gestrichelte Linie: experimenteller Befund;
 Rauten: berechnet nach Fichler-Schulz;
 Quadrate: berechnet nach Anderson-Emmett;
 Dreiecke: berechnet nach Fischer-Tropsch.

Henrici-Olivé und Olivé¹⁰⁶⁾ zweifeln diese Aussagen an und stellen fest, daß die Tracer-Ergebnisse auch mit ihrem CO-Insertionsmechanismus in Einklang zu bringen sind.

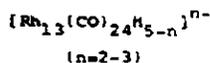
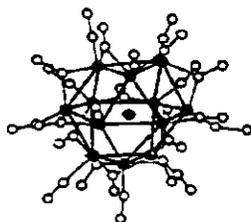
Zumindest die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte läßt sich allein aus dem Carbid-Mechanismus nicht herleiten. Die Vorschläge von Jacobs und Takeuchi, Kätzer sowie die Vorstellung eines CO-Einschubs als Terminationsschritt stellen eine Möglichkeit dar, Carben-Theorie und Bildung sauerstoffhaltiger Produkte miteinander zu vereinbaren. Gegen die häu-

fig vorgebrachten Vermutungen, der Kettenaufbau könne parallel nach verschiedenen Mechanismen ablaufen, spricht die Tatsache, daß die C-Zahlverteilung an reinen Cobalt- und Eisenkatalysatoren sehr genau der berechneten Schulz-Flory-Verteilung entspricht. Dies spricht für einen einheitlichen Aufbaumechanismus. Einige Abweichungen von der Schulz-Flory-Verteilung könnten durch Nebenreaktionen erklärt werden, die in den besprochenen Mechanismus-Vorschlägen nicht berücksichtigt sind. Der erhöhte Methan-Anteil ließe sich mit der Beobachtung erklären, daß carbidischer Kohlenstoff bevorzugt direkt zu Methan hydriert wird und dem Kettenaufbau entzogen ist⁸⁷⁾. Der geringe Ethylenanteil kann in der experimentell nachgewiesenen hohen Aktivität des Olefins begründet sein, wieder in den Kettenaufbau einbezogen zu werden⁹⁸⁾. Ebenso ist bekannt, daß Ethylen an der Katalysatoroberfläche wieder zu CH_2 -Einheiten zerfallen kann⁵¹⁾. Blanchard et al.¹⁰⁷⁾ konnten kürzlich zeigen, daß Methanol an Cobaltkatalysatoren unter Bildung von vorwiegend Propen zerfallen kann. Dies mag die Ursache für den geringen Methanol- und erhöhten Propenanteil in der FT-Synthese sein. Bei den Alkoholen stellt Ethanol das Hauptprodukt dar. Die Ergebnisse von Takeuchi und Katzer (s. Kap. 2.1.7.2) können hier als Erklärung angeführt werden.

2.2 Cluster in der Katalyse

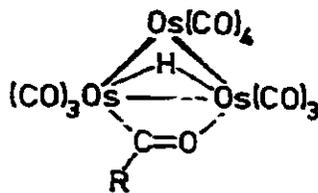
Bei der Diskussion der Vorschläge für einen Reaktionsmechanismus der CO-Hydrierung wurde deutlich, daß häufig von der Notwendigkeit benachbarter metallischer Zentren ausgegangen wird. Dieser Tatbestand ist zwar an der Oberfläche heterogener Metall-Katalysatoren erfüllt, andererseits ist aber die Oberflächenstruktur so wenig spezifisch, daß dies die Ursache für die geringe Selektivität solcher Systeme sein kann. Gerade auch das Vorhandensein einer Vielzahl unterschiedlicher metallischer Zentren mit vollkommen andersartiger Umgebung und Struktur macht es so schwierig, oberflächenanalytisch solche heterogenen Systeme zu untersuchen, um mechanistische Erkenntnisse sammeln zu können. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, bedienen sich Oberflächenanalytiker zum einen monokristalliner Metallfolien¹⁰⁸⁾, zum anderen bieten sich Übergangsmetallclusterkomplexe als Modellsubstanzen für mechanistische Untersuchungen an. Clusterkomplexe stellen ein Bindeglied zwischen monometallischen Komplexen und den Kristalliten der heterogenen Kontakte dar¹⁰⁹⁾:

- a) Die Geometrie größerer Clusteraggregate entspricht häufig der von Metallkristalliten und läßt sich aus der Theorie des Kristallwachstums herleiten.
- b) Mit wachsender Zahl von Metallatomen in einem Clustermolekül steigt die Wahrscheinlichkeit, ein Metallatom ohne Liganden vorzufinden (24).

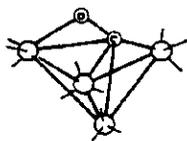


- c) Die Übertragung elektronischer Effekte über eine Metall-Metall-Bindung des Typs $L \rightarrow M-M \leftarrow CO$ ist bei Clusterkomplexen und kleinen Metallkristalliten möglich.
- d) Der Elektronenmangelcharakter von Kristalliten wird bei Clustern durch Liganden oder anionische Ladung aufgehoben.
- e) Der Enthalpieanteil der Metall-CO-Bindung in Carbonylclustern entspricht der Chemisorptionsenthalpie von CO auf einem Metall.
- f) Die Metall-Metall-Bindungsabstände in Clustern entsprechen in etwa denen in Kristalliten.

Tatsächlich konnten Clusterverbindungen isoliert werden, in denen Bindungsstrukturen auftreten, deren Existenz als intermediäre Komplexe bei der heterogenen Kohlenmonoxid-Hydrogenierung postuliert wird. So berichten Azam und Deeming¹¹¹⁾ von einem Osmiumcluster, in dem eine Carbonylfunktion einer Acylgruppe brückenartig zwischen zwei Osmiumatomen koordiniert ist (25):

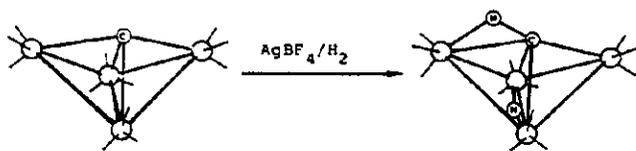


Ein ähnliches Strukturmerkmal haben Manassero et al.¹¹²⁾ bei einem Eisen-Butterflycluster aufgeklärt (26):



26

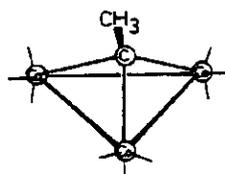
Die Synthese des carbidischen Eisen-Butterflyclusters 27 und dessen Hydrierung 28 gelangen Muetterties et al.¹¹³⁾:



27

28

Alkyliden-Cluster (29) sind schon seit längerem bekannt¹¹⁴⁾:



29

Während die Synthese solcher Clusterverbindungen als Modellsubstanzen für die Erforschung der CO-Hydrierung in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung erlebt hat¹¹⁵⁾, sind die Ergebnisse der katalytischen CO-Hydrierung an Clustern in homogener Phase bisher weniger erfolgreich. Die Berichte von Muetterties et al.¹¹⁶⁻¹¹⁷⁾ sowie Masters und van Doorn¹¹⁸⁾ über eine homogenkatalytische Reduktion von CO an Ru-, Os- und Ir-Clustern mußten von den Autoren dahingehend widerrufen werden, als daß es sich in diesen Fällen ebenfalls um Heterogenreaktionen an Zersetzungsprodukten gehandelt hatte^{*)}. Die Stabilität von Clustern ist vom CO-Partialdruck und der Temperatur abhängig. So macht die Union Carbide Corp.¹¹⁹⁾ höherkernige Rhodiumcarbonylcluster aufgrund von IR-spektroskopischen Untersuchungen für die katalytische Direktsynthese von Ethylenglykol aus CO/H₂ bei über 1000 bar verantwortlich¹²⁰⁾.

Der Versuch, gemischtmetallische Cluster der Elemente Fe, Co, Ru und Os mit CO unter milden Bedingungen (1 bar CO, 0-80°C) reagieren zu lassen, führte in allen Fällen zur Fragmentierung in monomere und trimere Einheiten¹²¹⁾. Versuche zur Methanol-Homologisierung mit Clusterverbindungen erbrachten ebenfalls keine eindeutigen Erkenntnisse über den Erhalt der Clusterstruktur¹²²⁾.

Vielversprechender sind die Bemühungen, durch gezielte Zersetzung trägerfixierter Carbonylcluster heterogene Katalysatoren herzustellen. In einigen Fällen konnte eine Selektivitätsverbesserung gegenüber den entsprechenden Kontakten, die konventionell durch Tränkung mit Metallsalzen dargestellt worden waren, beobachtet werden. Bereits erwähnt wurden die Arbeiten von Ichikawa⁴⁰⁻⁴⁴⁾ mit Rhodiumclustern auf oxidischen Trägern. Die Zersetzung wurde durch

*) Sheffield-Meeting, England (1979)

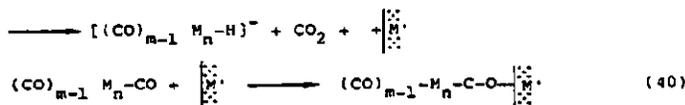
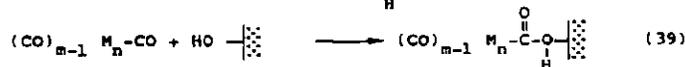
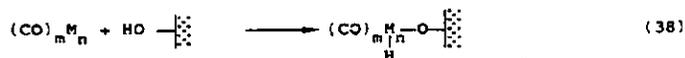
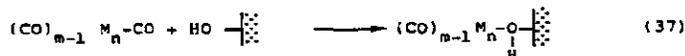
Pyrolyse in Vakuum oder in H_2 -Atmosphäre erreicht. Die Selektivität solcher Kontakte war stark trägerabhängig. Auf La_2O_3 differierte der Ethanolanteil in einem Bereich zwischen 29 und 61 % aufgrund des verwendeten Clusterkomplexes. Mit zunehmender Größe des Clusters sank der Ethanolgehalt. In allen Fällen lag er aber über dem, der mit einem konventionellen Rh-Kontakt erhalten werden konnte (17 %). Ebenfalls wurde schon über die Arbeiten von Ballivet-Tkatchenko und Tkatchenko⁶⁰⁻⁶¹, Nijs et al.⁵⁷⁻⁵⁹ sowie Basset et al.⁴⁸⁻⁵² berichtet. Fe/Ru-Katalysatoren hoher Metalldispersion erhielten Guzzi et al.¹²³ durch Präparierung von Silica mit $H_2FeRu_3(CO)_{13}$ bzw. $Fe_2Ru(CO)_{12}$ über die Darstellung heterogener Kontakte durch Zersetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ auf Trägern berichten Kaesz et al.¹²⁴ und Goodwin¹²⁵.

2.3 Heterogenisierung homogener Übergangsmetallkomplexe

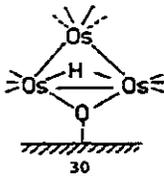
Die einfachste Methode zur Immobilisierung metallorganischer Komplexe ist das Imprägnieren von Trägermaterialien mit organischen Lösungen solcher Verbindungen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittel erhält man heterogene Trägerkatalysatoren, deren struktureller Aufbau nur schwer zu charakterisieren ist. Bei Carbonylkomplexen erreicht man durch diese Methode bei erhöhter Temperatur im überwiegenden Maße eine unkontrollierte Zersetzung der Komplexe und Aggregation zu Metallkristalliten an der Oberflächen und in den Poren des Trägers. Chemisorptionsvorgänge zwischen Komplex und Trägeroberfläche werden nur in untergeordnetem Maße stattfinden. Gegenüber konventionell aus Metallsalzen hergestellten Kontakten sind Selektivitätsverbesserungen durch diese Systeme auch kaum zu erwarten¹²⁶.

In den letzten Jahren ist deshalb verstärkte Aufmerksamkeit dem gezielten chemisorptiven Auftragen von metallorganischen Komplexen, besonders Carbonylen, gewidmet worden. Chemisorption kann eine Reihe von chemischen Reaktionen zur Folge haben:

- Substitution einer Carbonylgruppe durch eine Oberflächenhydroxylfunktion (Gl. 37):
- Oxidative Addition einer Hydroxylgruppe (Gl. 38):
- Nucleophiler Angriff auf das C-Atom der Carbonylgruppe (Gl. 39):
- Lewisäure-Wechselwirkung mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe (vor allem bei Brückenfunktionen) (Gl. 40).



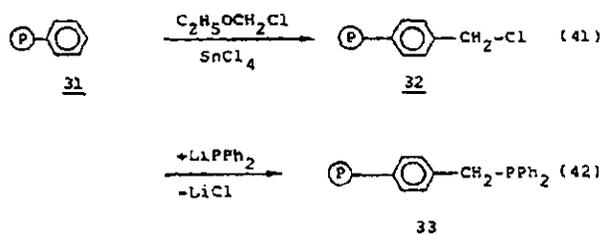
Für die Reaktion (37) gibt es bisher keine eindeutigen Beweise. Basset, Ugo et al.^{6,127-129}, Deeba und Gates¹³⁰ sowie Knözinger et al.¹³¹⁻¹³² konnten mit Hilfe der IR- und EXAFS-Spektroskopie zeigen, daß $\text{Os}_3(\text{CO})_{13}$ mit Silicagel an der Oberfläche zu der Spezies 30 abreagiert.



Diese Reaktion erreichten sie durch physisorptives Auftragen des Clusters auf den Träger bei Raumtemperatur und nachfolgendes Erhitzen auf 150°C. Ähnliche Reaktionen konnten mit $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_5(\text{CO})_{16}$ beobachtet werden^{133,134}. Evans und Gracey¹³⁵⁻¹³⁶ erzielten mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ebenfalls Reaktionen nach Schema (39).

Zu Gleichung (39) ist möglicherweise die schon erwähnte Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit MgO und $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Bildung von $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ zu zählen¹³⁷. Die in Kapitel 2.1.3 aufgeführte Immobilisierung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Zeolithen⁶⁰⁻⁶¹ kann als Beispiel für Reaktion (40) angesehen werden. Die besonders starken Wechselwirkungen zwischen Träger und Metall (strong metal support interaction, smsi) werden vor allem bei der Verwendung von TiO_2 als Träger ausgenutzt¹³⁸⁻¹⁴⁰.

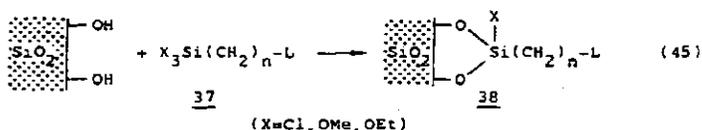
Generell haben Metallcarbonyle in niedrigen Oxidationsstufen eine geringe Affinität zu Sauerstoff-Donatoren. Die Funktionalisierung von Trägern mit weichen Donorliganden ist eine Möglichkeit, Carbonylkomplexe, insbesondere Cluster, unter Erhaltung der strukturellen Eigenschaften zu fixieren. Die am häufigsten angewandte Methode ist die des Austauschens einer Carbonylgruppe durch einen trägerfixierten Liganden, wobei Phosphinen eine besondere Bedeutung zukommt. Als Trägermaterialien kommen sowohl Träger auf organischer wie auf anorganischer Basis zur Anwendung. Die bisher weitaus meisten Arbeiten zur Heterogenisierung basieren auf der Verwendung einer organischen Matrix zur Ligandenfixierung. Aus der Fülle der Variationen soll ein typisches Beispiel herausgegriffen werden, um das Prinzip zu verdeutlichen (41,42):



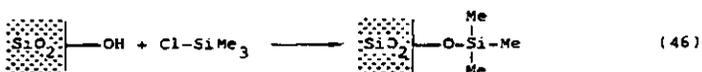
Mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol 31 wird zum 'Merrifield-Harz' 32 umgesetzt¹⁴¹⁾. Die Funktionalisierung erfolgt durch Reaktion mit Alkalimetallsalzen von Liganden.

Während der letzten zehn Jahre wurde die Variationsbreite dieser Methode in einer Reihe von Übersichtsartikeln¹⁴²⁻¹⁴⁹⁾ eindrucksvoll dargelegt. Weitere Zusammenstellungen sind in den Dissertationen von P. Buschmeyer¹⁵⁰⁾ und H. Schulz¹⁵¹⁾ zu finden.

Ein Vorteil organischer Trägermaterialien ist die nahezu chemische Neutralität des polymeren Grundkörpers. Ebenso von Vorteil ist die mögliche hohe Belegung mit funktionellen Gruppen. Die Nachteile liegen in der geringen mechanischen und thermischen (max. 160°C) Stabilität. Diffusionseffekte können eine große Rolle spielen, wenn die Porosität des Polymerkörpers durch geeignete Lösungsmittel nicht erhöht werden kann. Träger auf organischer Polymerbasis eignen sich daher bevorzugt für Flüssigphasenreaktionen (Hydrierungen, Hydroformylierung). Durch die hohe Flexibilität der Liganden an Grundkörper können Metallkomplexe zwar besonders fest gebunden, andererseits aber auch freie Koordinationsstellen blockiert und somit



Die bevorzugte Verwendung von Alkylsilanen als Brücke zwischen Silicagel und Ligandenfunktion liegt darin begründet, daß die resultierende -Si-O-Si-C-Bindung wesentlich stabiler gegen Hydrolyse und thermischer Einwirkung ist als z.B. -Si-O-C- oder -Si-N-C-Bindungen. Das durch Gerüsterweiterung mit dem Ligandensilan erhaltene Silicagel weist noch freie Hydroxylgruppen an der Oberfläche auf. Um unerwünschte Nebenreaktionen mit den OH-Gruppen zu verhindern, können diese durch Reaktion mit Chlortrimethylsilan blockiert werden (Gl. 46).



Die Darstellung solcher Träger wird ausführlich von Allum et al.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷, Capka et al.¹⁵⁸ und Kuznetsov et al.¹⁵⁹ beschrieben. Einige Verfahren zur Heterogenisierung auf diesem Wege sind inzwischen von Exxon¹⁶⁰ und der Mobil Oil Corp.¹⁶¹⁻¹⁶² patentiert.

Durch Variation des Silicagels (Porenvolumen, innere Oberfläche, Korngröße), des Silans (C-Kettenlänge zwischen Si- und Donoratom) und der Ligandenfunktion ist eine sehr große Variationsbreite der darzustellenden Träger gegeben.

Die Behandlung von Silicaten mit Ligandensilanen ist auch eine gängige Methode zur Herstellung von Trennphasen mit besonderen Eigenschaften für die Chromatographie geworden. Die Fixierung von Carbonylkomplexen geschieht auch im Falle von anorganischen Trägern überwiegend über Phosphinliganden. So ist die Heterogenisierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹⁵⁹.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁶³, $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ¹⁶⁴⁻¹⁶⁵, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁶⁵, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ¹⁶⁶⁻¹⁷², $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹⁷³, $\text{HAuOs}_3(\text{CO})_{11}$ ¹⁶⁴ sowie $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ aus der Literatur bekannt. Knözinger und Mitarbeiter berichten¹⁶⁷⁻¹⁷⁰, daß $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ auf dem Träger in monometallische Einheiten zerfällt, die Clusterstruktur also nicht erhalten bleibt. Sie verwendeten auch aminmodifizierte Silicagele und konnten dort die gleichen Effekte beobachten. In H_2 -Atmosphäre bei ca. 100°C fand eine Aggregation zu Rh-Kristalliten in der Größe von 1,2 bis 1,7 nm statt. Die Kristallitbildung verlief beim phosphinmodifizierten Träger etwas schneller.

Ein Vergleich der Vor- und Nachteile der Heterogenisierung auf der Basis von organischen und anorganischen Trägern und eine Zusammenstellung der bisher heterogenisierten Metallkomplexe ist in verschiedenen Übersichtsartikeln vorgenommen worden¹⁷⁷⁻¹⁸².

- 3 VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION
- 3.1 BESCHREIBUNG DER KONTINUIERLICH ARBEITENDEN
 ANLAGEN ZUR FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE
- 3.1.1 Normaldruckkapparat

Für Versuche unter Normaldruckbedingungen und die Aktivierung der Katalysatorvorstufen im Wasserstoffstrom wurde eine Glasapparatur (Abb. 12) erstellt.



Abb. 12: Normaldruckkapparat für die FT-Synthese
(Gesamtansicht)

Über einen Dreiweghahn (1VD1) kann alternativ Synthesegas oder Wasserstoff eingespeist werden. Ein Schwebekörperdurchflußmesser mit Differenzdruckregler (1FIC) und Nadelventil (1VN) der Firma Fischer und Porter gewährleistet einen konstanten Durchfluß. Über ein zweites Nadelventil (1VD2) kann dem System Inertgas zugeführt werden. Der Reaktor (2C) besteht aus einem 50 cm langen Doppelmantelglasrohr aus Bor-silicatglas. Der Innendurchmesser des Reaktionsrohres beträgt ca. 15 mm. Die elektrische Mantelheizung (2Q) wird über ein zwischen äußerem und innerem Glasrohr angebrachtes Doppelmantelthermoelement (NiCr-Ni) mittels eines PID-Reglers der Firma Eurotherm (Typenreihe 070) gesteuert. Die Temperaturmessung im Katalysatorbett ist über ein zweites Thermoelement (2TIR) möglich, das durch ein axial im Reaktionsrohr angeordnetes Rohr zum entsprechenden Meßpunkt geschoben werden kann. Die Temperaturdaten beider Elemente werden mit einem Zweikanalschreiber (Kipp & Zonen, Modell BD41) registriert. In den auf -196°C gekühlten Fällen 3KF2 und 3KF3 werden alle Flüssigprodukte und bei dieser Temperatur kondensierbaren Gase während der Reaktion aufgefangen. Die Form der Falle 3KF2 soll ein Verstopfen verhindern. Beim Auftauen sammelt sich die Flüssigphase im Finger und kann über eine Kanüle entnommen werden. Um vollständiges Ausfrieren aller kondensierbaren Gase zu gewährleisten, wurde die innere Oberfläche der Falle 3KF3 durch Glaskugeln vergrößert. Eventuelles Verstopfen der Fallen kann durch den Druckanstieg im System am Manometer 2PI abgelesen werden. Eine Beschädigung der Anlage aufgrund eines solchen Vorfalles wird durch das Überströmventil 2VR (Ansprechdruck 0,6 bar) verhindert. Die beim Auftauen der Kühlfallen wieder in die Gasphase übergehenden Produkte werden in einer Gasbürette mit Sperrflüssigkeit und Niveauausgleich (3GB) gesammelt, gemessen und durch eine Gasmaus (3GM2) abgelassen. Die nicht kondensierbaren Gase (CO und H_2) werden durch eine weitere Gasmaus (3GM1) geleitet. Das Volumen wird mittels einer Gasuhr (3GU) bestimmt.



Abb. 13: Normaldruckapparatur für die FT-Synthese
(Teilansicht)

Während instationärer Bedingungen können die Reaktionsprodukte über einen Bypass in einer weiteren Falle (3KF1) gesammelt werden. Alle Verbindungen der Glasapparatur werden fettfrei mit Schraubverschlüssen vorgenommen. Über eine Membranpumpe (2P) kann während der Reaktion eine beliebige Flüssigkeit als Coreaktant zugespeist werden. Diese Apparatur gewährleistet das Auffangen und Analysieren auch geringer Produktmengen.

Legende zu Abb. 14:

1 Gasversorgung

1VDM1-3 Druckminderventil
1VD1-2 Dreiweghahn
1VN Nadelventil
1FTC Schwebekörperdurchflußmesser mit Differenz-
druckregler

2 Reaktorteil

2P Flüssigkeitsdosierpumpe
2C Glasrohrreaktor
2Q elektrische Mantelheizung (Widerstand)
2TIR NiCr-Ni-Thermoelement mit Registrierung
2TIRC NiCr-Ni-Thermoelement mit Registrierung und
Regelung
2VD Dreiweghahn
2PI Manometer
2VR Rückschlagventil, als Überströmventil fungierend

3 Produktentnahme

3VH1-11 Absperrhahn
3VD1-2 Dreiweghahn
3KFL-3 Kühlfalle
3GM1-2 Gasmaus
3GB Gasbürette mit Niveaueausgleich
3M U-Rohr-Manometer
3BZ Blasenzähler
3GU Gasuhr