

3.2.3.1 Heterogenisierung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Hydridotetracarbonylcobalt zersetzt sich oberhalb Temperaturen von -20°C . Für die Heterogenisierung mußte der Komplex daher stets in einer speziellen Vakuumapparatur (s. Exp. Teil) aus der ätherischen Lösung des $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ frisch hergestellt werden. Der Cobaltkomplex wurde in 20-30 %-igem Überschuß bezogen auf die Amingruppen des Trägers eingesetzt. Das vorgekühlte Aminosilicagel wurde bei -78°C zur Hexanlösung des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ gegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei -50°C , Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum bei max. -30°C erhielt man einen heterogenisierten, orange-roten Komplex mit einem Co-Gehalt von 7 %. Dies entspricht einer Umsetzung von nahezu 100 %. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive, breite Absorption bei 1900 cm^{-1} , die vom an das Amin gebundene Cobaltanion herrührt (Abb. 25).

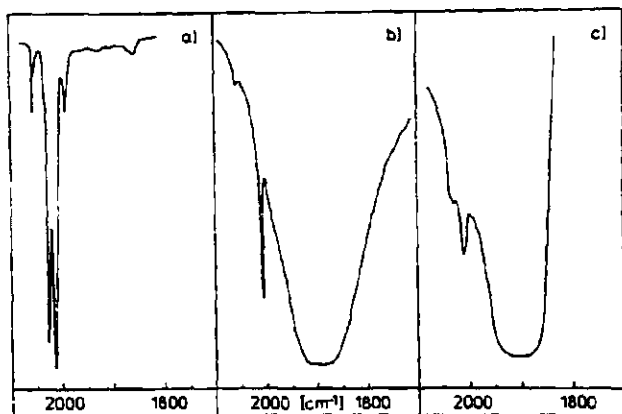
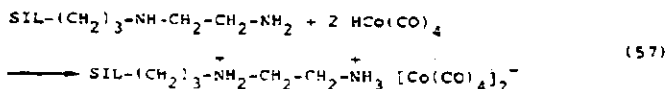


Abb. 25: Charakteristischer Bereich der IR-Spektren von
a) $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (Hexan); b) $[\text{HNEt}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (KBr);
c) $\text{SiL-N/HCo}(\text{CO})_4$ (KBr)

Der Vergleich mit dem Spektrum des HCo(CO)_4 in Hexan und des $[\text{HNEt}_3][\text{Co(CO)}_4]$ in KBr verdeutlicht die Salzbildung. Beide Spektren wurden bei tiefen Temperaturen unter Schutzgas aufgenommen, um Zersetzungsreaktionen zu unterdrücken.

Der heterogenisierte Cobaltkomplex decarbonylierte bei Temperaturen über -20°C spontan bis zur völligen Schwarzfärbung. Die Abwesenheit von Absorptionen im CO-Bereich des IR-Spektrums deutet auf vollständige Zersetzung bis zu feinverteiltem metallischen Cobalt auf dem Träger hin. Die Heterogenisierung auf dem zweizähligen Ligandensilicagel SIL-NN führte nur zu einem geringfügig gesteigerten Metallgehalt (7,1 %). Von einer zweifachen Belegung pro Ligand entsprechend Gl. 57 kann deshalb nicht ausgegangen werden.

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Systems SIL-N/ HCo(CO)_4 (Abb. 26). Das System wurde katalytisch nicht untersucht.



Die Umsetzung des HCo(CO)_4 mit $\text{SIL-(CH}_2)_2\text{-PPh}_2$ führte zu einem System mit nur 2,9 % Co. Die Absorption bei 1900 cm^{-1} ist schwach. Die intensive Bande bei 1980 cm^{-1} kann nicht eindeutig zugeordnet werden (Abb. 26).

Phosphinhaltige Ligandensysteme sind in vorangegangenen Arbeiten eingesetzt worden, hatten sich aber als katalytisch wenig aktiv erwiesen (s. Kap. 3.2)¹⁶³⁾. Das System SIL-P/ HCo(CO)_4 wurde deshalb ebenfalls nicht auf seine katalytischen Eigenschaften getestet.

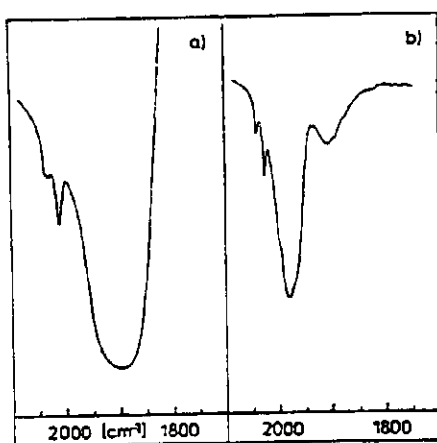
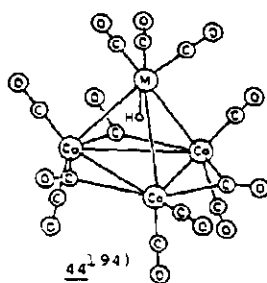


Abb. 26: Charakteristischer Bereich der IR-Spektren von
a) SIL-NN/HCo(CO)₄ (KBr)
b) SIL-P/HCo(CO)₄ (KBr)

3.2.3.2 Heterogenisierung von HFeCo₃(CO)₁₂

Die Fixierung des thermisch sehr stabilen Clusters HFeCo₃(CO)₁₂ (44) auf aminierte Silicagel konnte bei 30-40°C in Aceton vorgenommen werden.



Durch Extraktion mit Pentan im Soxhlet-Extraktor unter Schutzgas wurde der Träger von nicht chemisch gebundenem Komplex gereinigt. Mit guter Reproduzierbarkeit gelangte man so zu einer Katalysatorvorstufe mit einem Metallgehalt von 6,0 % Co und 1,8 % Fe. Der heterogene Komplex ist tief-schwarz und bei Raumtemperatur stabil. Das IR-Spektrum zeigt im Vergleich zum hydridischen Cluster eine Verschiebung der Carbonylbanden zu kleineren Wellenzahlen. Dieser Effekt beruht auf der Erhöhung der negativen Ladung des Clusteranions im Salz, worauf durch verstärkte Rückbindung die C-O-Bindung geschwächt wird ($M \leftarrow C \equiv \overset{\ominus}{O}$). Das Literaturspektrum des Tetraethylammoniumsalzes¹⁹⁵⁾ stimmt, unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten, sowohl in der Lage als auch bezüglich der Verschiebung der Banden mit dem Spektrum des heterogenisierten Komplexes überein (Abb. 27). Als ein weiteres Indiz für die Heterogenisierung des Clusters unter Retention der Struktur kann die Rückgewinnung des hydridischen Komplexes vom beladenen Träger mit einer Ausbeute von 40 % gesehen werden. Dazu wurde das heterogene Komplexsalz einige Stunden mit heisser methanolischer KOH behandelt, die alkoholische Lösung eingedampft, mit Wasser aufgenommen und der Komplex mit HCl ausgefällt. Nach Aufarbeitung gemäß der Synthesvorschrift von Chini¹⁹⁵⁾ konnte das $HFeCo_3(CO)_{12}$ mit Hilfe von IR-, UV/VIS- und MS-Messungen eindeutig identifiziert werden.

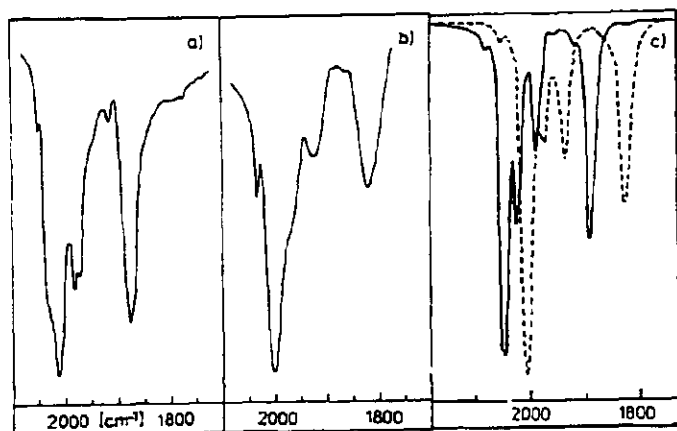


Abb. 27: Charakteristischer Bereich der IR-Spektren von

- a) $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr):
- b) $\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr):
- c) — : $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (CCl_4):
- : $[\text{NEt}_4][\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$ (Aceton) 195)

Vergleichende UV/VIS-Messungen von Komplex 44, dem Tetraethylammoniumsalz und dem System $\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ ergaben keine eindeutigen Aussagen. Komplex 44 konnte ebenfalls auf den Trägern SIL-NN und $\text{SIL}^{\text{N}}\text{-N}$ heterogenisiert werden. Die Elementaranalyse ergab für das System $\text{SIL-NN/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ einen Metallgehalt von 4,3 % Co und 1,3 % Fe, für das System $\text{SIL}^{\text{N}}\text{-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ 6,85 % Co und 1,6 % Fe.

3.2.3.3 Heterogenisierung von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$

Für die Präparation eines Katalysatoransatzes (30 ml) werden etwa 5 g eines Komplexes benötigt. Da die Reindarstellung von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ nach Literaturangaben nur durch Säulenchromatographie möglich ist, konnte von diesen Voraussetzungen nicht ausgegangen werden. Der Komplex wurde schließlich durch Ansäuern einer Lösung des Na-Salzes, das nach Hidai et al.¹⁹⁶⁾ hergestellt worden war, gewonnen. Die IR-Spektren deuteten auf eine nur unzureichende Umsetzung zum Hydrid hin. Entsprechend unspezifisch waren die Spektren des heterogenen Systems (Abb. 28). Zumindest die Verschiebung der Hauptbanden zu kleineren Wellenzahlen läßt auf eine Salzbildung schließen.

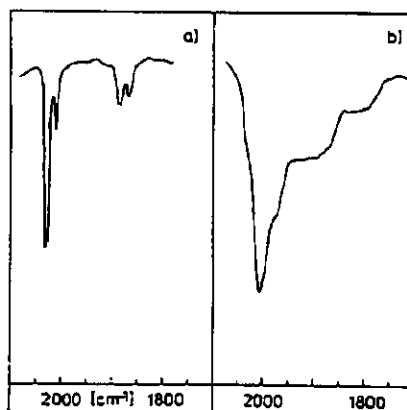


Abb. 28: Charakteristische Banden der IR-Spektren von

- a) $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ (Hexan);
- b) $\text{SiL-N/HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr)

Die Elementaranalyse (3,8 % Co, 0,9 % Ru) mit einem zu geringen Wert für den Ru-Gehalt läßt auf eine teilweise Zersetzung des Komplexes unter Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ schließen. Das Hydridocobaltcarbonyl könnte dann in Konkurrenz zum gemischten Cluster heterogenisiert worden sein.

3.2.3.4 Heterogenisierung von $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$

Es wurde der Versuch unternommen, $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ in situ als heterogenes Ammoniumsalz herzustellen. Entsprechend der Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und NEt_3 in Wasser¹⁹⁷⁾ sollte das $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+ [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ darzustellen sein. In der Tat deutete die intensive Rotfärbung des Trägers nach einigen Stunden Reaktionszeit bei 60°C auf die Bildung des Clusteranions hin.

Das IR-Spektrum ist wenig spezifisch, läßt sich aber mit den Spektren von $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$, $\text{SIL}-\text{NN}/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Abb. 23) und $\text{SIL}-\text{NH}/\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ (Abb. 24) vergleichen. Die Elementaranalyse ergab einen Eisengehalt von 1,8 %.



Abb. 29: Charakteristische Banden des IR-Spektrums von
 $\text{SIL/NH}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ (KBr)

3.3 Katalytische Umsetzungen von CO/H_2

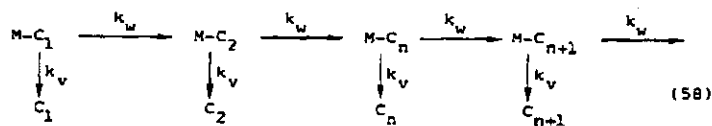
In den in Kap. 3.1 beschriebenen Syntheseanlagen wurden Katalysatorvorstufen, wie sie in Kap. 3.2 beschrieben sind, auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Die Aktivierung erfolgte bei Normaldruck und 200°C im Wasserstoffstrom mit einer Raumgeschwindigkeit von 1000 h^{-1} . Die oberflächengebundenen Metallcarbonyle zersetzten sich dabei zu metallischen Einheiten hoher Dispersion und kleiner Teilchengröße (s. Kap. 3.4). Die Aktivierung im Wasserstoffstrom hatte sich im Vergleich zur rein thermischen bzw. photochemischen Zersetzung als die geeignetste erwiesen. In der Gasphase konnten während der Aktivierung Paraffinkohlenwasserstoffe der C-Zahlen C_1 - C_6 nachgewiesen werden. Die Verteilung entsprach derjenigen von Schulz-Flory. Das CO/H_2 -Verhältnis von 1:1 wurde bei allen Versuchen konstant gehalten. Mit zwei Ausnahmen wurden die Synthesen bei 240°C und einer Raumgeschwindigkeit von 500 h^{-1} durchgeführt. Außer bei den Standzeitversuchen wurden stets frische Katalysatoren verwendet. Mit der Produktabnahme wurde in der Regel 1-2 h nach Erreichen der Solltemperatur begonnen. Die Voraussetzungen für stationäre Bedingungen im Reaktor waren dann erfüllt. Größere Abweichungen von dieser Regel sind in den Tabellen aufgeführt. Die Dauer eines Versuchs betrug 2 h bei den Normaldruck- und 3 h bei den Versuchen unter erhöhtem Druck. Das Volumen der Katalysatorschüttung wurde mit 30 ml konstant gehalten. Die Analyse der Gas- und Flüssigphasen erfolgte gaschromatographisch. Die quantitative Auswertung der Rohdaten wurde mit Hilfe von selbst entwickelten Basicprogrammen auf einem Kleincomputer vorgenommen. Aus der Fülle der Daten sind jeweils die wichtigsten Werte tabellarisch für jedes Katalysatorsystem zusammengefaßt worden (zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit).

Die in Kap. 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Systeme waren mit Umsätzen um 1 % bei Normaldruck so wenig aktiv, daß auf eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird.

3.3.1 Die Produktverteilung

Eine charakteristische Größe bei Oligomerisations- und Polymerisationsreaktionen ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, bei den Synthesegaschemikern mit dem α -Wert, in der Olefinchemie mit dem β -Wert ausgedrückt. In der Literatur ist einige Verwirrung über die Beziehungen zwischen den Ansätzen von G.V. Schulz, P.J. Flory und anderen Polymerchemikern festzustellen. Deshalb sei an dieser Stelle etwas ausführlicher auf die verschiedenen Ansätze und deren gemeinsamer Basis eingegangen.

Die FT-Synthese kann als reduktive Oligomerisation von CO vom theoretischen Ansatz wie eine Olefinpolymerisation betrachtet werden. Im Gegensatz zu dieser erzeugt der FT-Kontakt sich sein Monomer in situ selbst. Der Kettenaufbau erfolgt in C_1 -Schritten. Wie im Falle der Olefinpolymerisation stehen Kettenwachstum und Verdrängung in Wechselwirkung zueinander. Das Verhältnis beider Größen bestimmt die Produktverteilung. Der Kettenaufbau kann wie folgt dargestellt werden:



Geht man von der Annahme aus, daß die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Kettenlänge sind, was für mittlere und längere Ketten durchaus zutrifft, so ist der Wert

für die Wachstumswahrscheinlichkeit α eine Konstante. α ist definiert als das Verhältnis von Wachstumsrate r_w zu der Summe von Wachstumsrate und Verdrängungs- oder Abbruchrate r_v ¹⁹⁸⁻²⁰⁰:

$$\alpha = \frac{r_w}{r_w + r_v} \quad (59)$$

α ist so definiert, daß keine Übertragungsreaktionen ablaufen. Einige Autoren definieren α als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ²⁰¹⁻²⁰³:

$$\alpha = \frac{k_w}{k_w + k_v} \quad (60)$$

α kann einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen. Die Konzentrationen der C-Zahlfraktionen folgen demnach dem Gesetz einer geometrischen Reihe mit:

$$\frac{C_{n+1}}{C_n} = \alpha \quad (61)$$

P.J. Flory leitete so für den Massenbruch m_n der Produkte der C-Zahl n folgende Gleichung her ²⁰⁴⁻²⁰⁷:

$$m_n = (1-\alpha)^2 \cdot n \cdot \alpha^{n-1} ; \quad \sum m_n = 1 \quad (62)$$

G.V. Schulz geht im Prinzip von einem gleichen Ansatz aus. Als Polymerchemiker konzentriert er sich aber auf die α -Werte $> 0,5$. Bei diesem Spezialfall kann $(1-\alpha)^2 = \ln^2 \alpha$ und $\alpha^{n-1} = \alpha^n$ gesetzt werden. Seine Gleichung für die Massenverteilung lautet dann ²⁰⁸⁻²⁰⁹:

$$m_n = \ln^2 \alpha \cdot n \cdot \alpha^n \quad (63)$$

Faßt man nun m_n und n zusammen und logarithmiert, so erhält man für die Gleichungen (62) und (63) folgende Ausdrücke:

$$\ln \frac{m_n}{n} = 2 \ln(1-\alpha) + (n-1) \ln \alpha \quad (64)$$

und

$$\ln \frac{m_n}{n} = \ln(\ln^2 \alpha) + n \ln \alpha \quad (65)$$

In beiden Fällen kann α graphisch aus der Steigung ermittelt werden, wenn $\ln m_n/n$ gegen n aufgetragen wird. Technische Katalysatoren gehorchen den Gesetzen der Schulz-Flory-Verteilung (SF-Verteilung) recht genau, wie aus Abb. 30 ersichtlich:

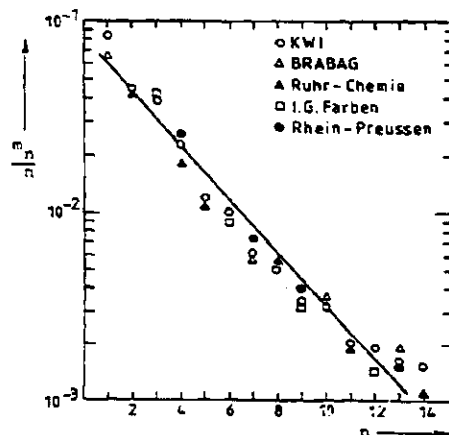


Abb. 30: Kohlenwasserstoffverteilung mit kommerzieller Eisen-Katalysatoren (Schwarzheide-Test)²¹⁰⁾

Vor allem Eisen-Katalysatoren weichen in den Werten für die C_1 - und C_2 -Fraktion stark von der SF-Verteilung ab. Dies liegt in der vom Kettenwachstum abweichenden Bildungsrate für Methan und der Möglichkeit des Ethylens, wieder in die Reaktion einzugreifen, begründet. Ethylen kann an der Metalloberfläche erneut koordinieren und sowohl in die wachsende Kette mit eingebaut, als auch wieder zerfallen und zu Methan hydriert werden²¹¹).

Die Konsequenz aus den Gleichungen für die SF-Verteilung lautet:

Die Produktverteilung für einen bestimmten α -Wert ist festgelegt, wenn die Reaktion den Gesetzen des Kettenaufbaus folgt. Mit anderen Worten kann die FT-Reaktion durch Variation des α -Wertes auf eine C-Zahl oder C-Fraktion hin optimiert werden. Andererseits werden hier auch die Grenzen für eine Selektivitätsverbesserung gesetzt. Außer für C_1 -Produkte wie Methan oder Methanol, deren Synthese einen Sonderfall der FT-Synthese ($\alpha \ll 1$) darstellt, ist die selektive Herstellung nur eines Produktes nicht möglich. In Abb. 31 wird der theoretisch mögliche Massenanteil wirtschaftlich interessanter Fraktionen gegen den Polymerisationsgrad ($DP = (1-\alpha)^{-1}$) aufgetragen.

Benzin kann nur mit einer Ausbeute von knapp 50 % und C_2 -Produkte mit max. 30 % hergestellt werden. Der α -Wert für eine Benzin-Synthese müßte bei etwa 0,75 liegen, dem tatsächlichen Wert der kommerziellen FT-Synthesen (Abb. 32). Zur Synthese von C_2 -Produkten müßte der α -Wert auf 0,33 sinken. Produkte im C-Zahlbereich von C_2 - C_4 sind bei einer Wachstumswahrscheinlichkeit von 0,46 mit maximaler Ausbeute herzustellen (Abb. 33).

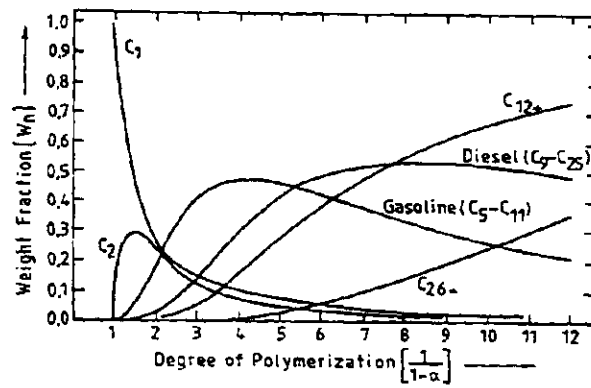


Abb. 31: Selektivitätsbegrenzungen der FT-Synthese²¹⁰⁾

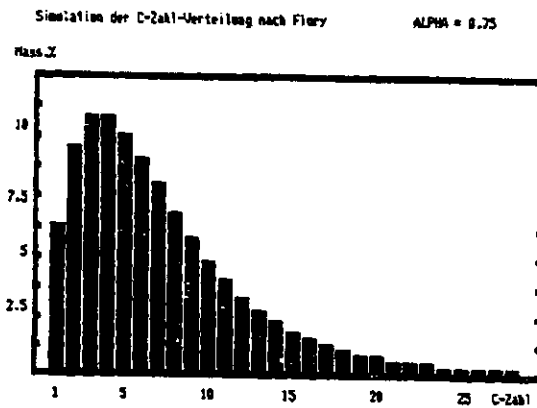


Abb. 32: Simulation der Benzin-Synthese

Die Synthese von Polymethylen ist ebenfalls ein Spezialfall der FT-Synthese mit einem α -Wert von nahezu 1.

Simulation der C-Zahl-Verteilung nach Flory $\text{ALPHA} = 1.46$

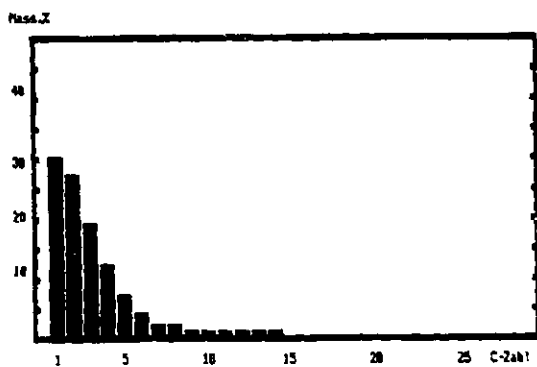


Abb. 33: Simulation der optimalen Synthese von C₂-C₄-Produkten

Das Verhältnis von Abbaurrate r_v zur Wachstumsrate r_w ist in der Olefinchemie als β -Wert bekannt:

$$\beta = \frac{r_v}{r_w} \quad (66)$$

Es kann nun eine Massenverteilungsfunktion aufgestellt werden, die folgenden Ausdruck hat²¹²⁾:

$$m_p = \frac{\beta^2}{1 + 2\beta} \cdot \frac{(p+1)}{(1+\beta)^p} \quad (67)$$

P entspricht dem n in den Gleichungen (61)-(65). Diese Funktion hat ein Maximum:

$$P_{\max} = \frac{2}{B(2+B)} \quad (68)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{p}$ ist:

$$\bar{p} = \frac{1+2B}{B} \quad (69)$$

Aufgrund der Definitionen von α und B besteht die Beziehung:

$$\alpha = \frac{1}{1+B} \quad \text{bzw.} \quad B = \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (70)$$

Für den Fall eines sehr kleinen B-Wertes - oder α -Wertes nahe 1 -, also für den Fall der Synthese von Hochpolymeren, gehen die Beziehungen (67)-(69) in folgende Gleichungen über:

$$m_p = \frac{B^2 P}{(1+B)P} \quad (71)$$

$$P_{\max} = \bar{p} = \frac{1}{B} \quad (72)$$

Für den gleichen Sonderfall beschreibt G.V. Schulz²⁰⁸⁻²⁰⁹ den α -Wert mit:

$$\alpha = 1 - \frac{r_v}{r_w} \quad \left(\frac{r_v}{r_w} \ll 1 \right) \quad (73)$$

Da nach Gleichung (66) $r_v:r_w$ dem B-Wert entspricht, ergibt sich für diesen Sonderfall die einfache Beziehung:

$$\alpha = 1-B \quad \text{bzw.} \quad B = 1-\alpha \quad (B \ll 1) \quad (74)$$

Gleichung (72) läßt sich also wie folgt erweitern:

$$\bar{p} = \frac{1}{B} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (75)$$

Somit entspricht $\bar{p}$ dem Polymerisationsgrad DP von Flory²⁰⁶⁾, wie er auch in Abb. 32 verwendet worden ist. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden die α -Werte jeweils für die Kohlenwasserstofffraktion und die Fraktion der sauerstoffhaltigen Produkte ermittelt. Im Rahmen des rechnergestützten Analysenauswertungsprogramms geschah dies sowohl nach dem Ansatz von Schulz als auch von Flory. Die in den Tabellen aufgeführten Werte sind mit Hilfe der linearen Regression ab C_3 berechnet. Neben der graphischen Darstellung der Selektivitäten in Abhängigkeit von der C-Zahl als Blockdiagramm wird die Produktverteilung teilweise auch als 'Schulz-Flory-Plot' gezeigt. Ein Beispiel für eine gute Übereinstimmung in der Verteilung der Kohlenwasserstoffe (KW) und der sauerstoffhaltigen Produkte (O-Prod.) ist in Abb. 34 zu sehen. m_n steht für die Fraktion mit der C-Zahl n .

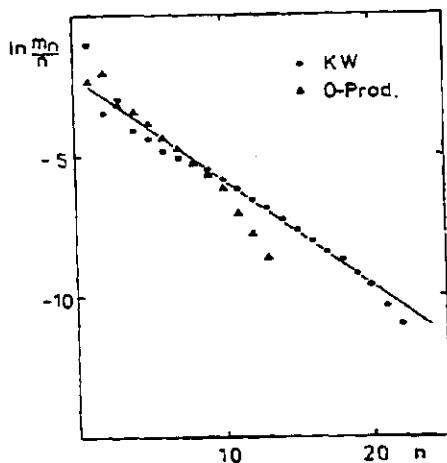


Abb. 34: Schulz-Flory-Plot des Systems $\text{SiL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$:
40 bar, 240°C , 500 h^{-1} , frischer Kontakt

3.3.2 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/ $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Das reine Cobalt-System zeigt ein sehr unterschiedliches Verhalten bei Normaldruck und bei erhöhtem Druck (Tab. 3). Unter Normaldruckbedingungen werden vorwiegend Kohlenwasserstoffe im C-Zahlbereich C_3 - C_8 mit einem Olefinanteil von 79 % gebildet (ca. 50 %). Abgesehen vom Methanwert liegt das Produktmaximum bei C_5 (Abb. 36).

Mit einer Druckerhöhung auf 20 bar wird die Aktivität des Systems drastisch gesteigert. Bei einem CO-Umsatz von 48 % fällt die Kohlenwasserstoffverteilung breiter aus. Erstaunlich ist allerdings der für einen Cobalt-Kontakt hohe CO_2 -Anteil, der bei allen Druckversuchen um 50 % lag.

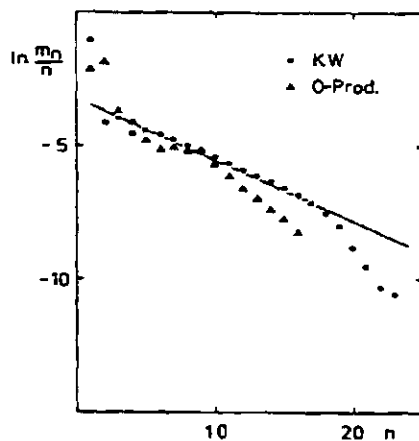


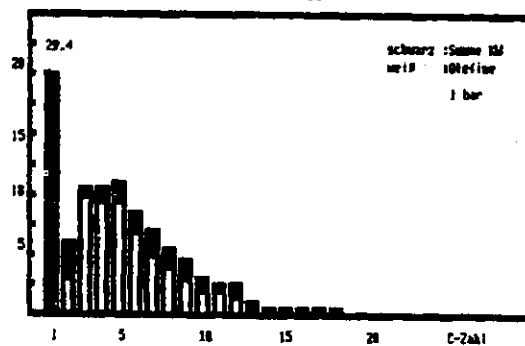
Abb. 35: Schulz-Flory-Plot des Systems SIL-N/ $\text{HCo}(\text{CO})_4$;
20 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Tabelle 3: Synthesedaten mit dem System SiL-N/HCo(CO)₄

P	a	U _{CO}	S _{CO₂}	RZA gesamt (g l ⁻¹ h ⁻¹)	1. S (Mass %), I(O-Prod.·KN) = 100 %		O-Prod.	FLOH			
					2. RZA (g l ⁻¹ h ⁻¹)	2. O-Prod. (%)					
(bar)					KN	Olef.	verz. KN	CH ₄	C ₂ -C ₄	O-Prod.	FLOH
1	0,6				96,0	47,2	4,7	20,5	19,7	3,2	1,7
	0,4		7,5	16,1	15,5	7,5	0,8	4,6	3,1	0,5	0,3
20 ^{a)}	0,69		48,1	51,9	96,3	35,5	1,9	32,8	7,9	3,7	1,2
	0,69				31,9	11,3	0,6	10,5	2,5	1,2	0,4
40 ^{a)}	0,71				92,6	30,8	2,1	35,3	5,7	7,4	1,2
	0,67		43,9	49,7	40,6	12,5	0,9	14,3	2,3	3,0	0,5
60	0,66				84,1	25,4	0,1	37,9	7,7	15,9	2,6
	0,69		49,3	53,1	33,0	8,4	0,05	12,5	2,5	5,3	0,8

T = 240°C; RG = 500 h⁻¹; a) erste Produktabnahme erst nach 3 h wegen instationärer Bedingungen
(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.20



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.20

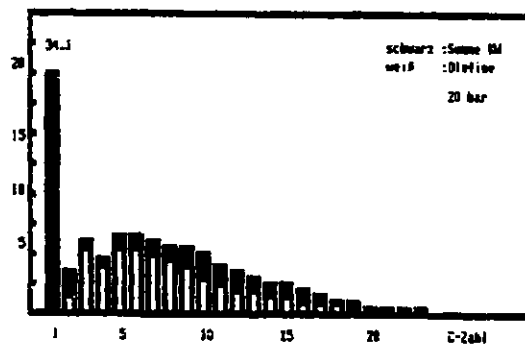
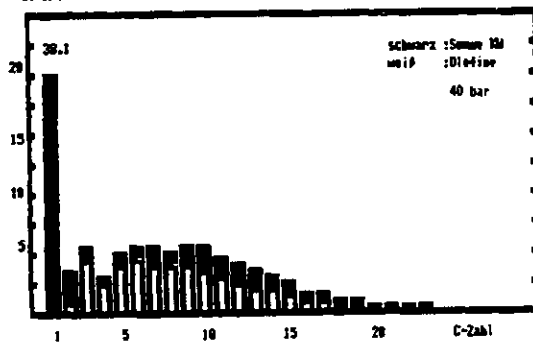


Abb. 36: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
SIL-H/BCo(CO)₄: 1 und 20 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Klass. 20)



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Klass. 20)

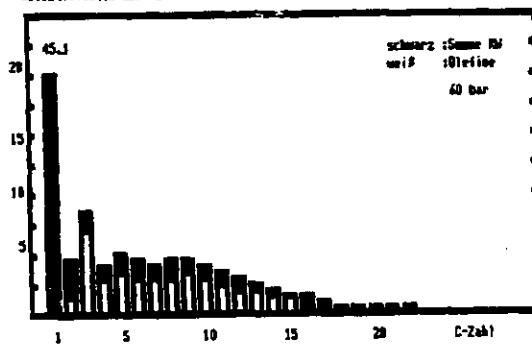


Abb. 37: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
 $\text{SiL-N/HC}(\text{CO})_4$; 40 und 60 bar, 240°C , 500 h^{-1}

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte (Abb. 35) weist bei 20 bar eine gute Übereinstimmung auf, möglicherweise ein Hinweis für einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus. Die Wahrscheinlichkeit gleicher α -Werte bei unterschiedlichen Mechanismen ist sehr gering. Der 'Knick' im oberen C-Zahlbereich kann auf Diffusionseffekte zurückzuführen sein, die den Aufbau längerer Ketten unterdrücken.

Mit einer Raumzeitausbeute von 40,6 g/lh, dies entspricht einer Ausbeute von 81,2 g/Nm³ CO/H₂, war dieser Kontakt bei 40 bar und 240°C das aktivste aller in diesem Rahmen besprochenen Systeme. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe ist breit und wenig selektiv (Abb. 37).

Wie bei Cobalt-Kontakten zu erwarten, zeigt auch dieses System wenig Neigung zur Bildung sauerstoffhaltiger, organischer Produkte. Erst bei einem Synthesegasdruck von 60 bar treten nennenswerte Mengen an Alkoholen und Aldehyden auf. Letztere sind recht stark vertreten (Abb. 38).

Das deutliche Minimum bei C₃ und der relativ hohe Anteil an höheren Produkten, vor allem Aldehyden, könnte mit einem Vorschlag von S. Rösch²¹³⁾ erklärt werden.

Rösch berichtet in seiner Dissertation aus dem Jahre 1980 über die Selektivitätsbeziehungen bei der FT-Synthese an Cobalt-Fällungskatalysatoren.

Seiner Ansicht nach bilden Co-Katalysatoren bei höheren Drücken katalytische Zentren zur Olefin-Hydroformylierung aus. In einer Sekundärreaktion entstehen die höheren Aldehyde und Alkohole aus den primär gebildeten α -Olefinen. Der geringe Propanolanteil wäre eine Folge der niedrigen Ethylenkonzentration.

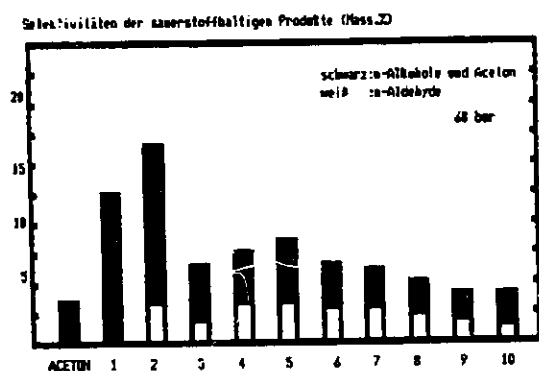


Abb. 38: Verteilung der sauerstoffhaltigen Produkte:
SIL-N/HCo(CO)₄: 60 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Bei allen Versuchen ist der sehr hohe Methangehalt des Produktgemisches auffällig, eine Tatsache, die für alle in dieser Arbeit besprochenen cobalthaltigen Kontakte zutrifft. Dies kann auf die relativ hohe Reaktionstemperatur zurückgeführt werden. Dazu ist zu berücksichtigen, daß keiner dieser Katalysatoren mit energetischen Promotoren behandelt ist, mit denen der Methananteil unterdrückt werden kann.

3.3.3 Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System
 $\text{SiL-N/HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$

Dieser Katalysator zeigt einige Merkmale, die für ein rutheniumhaltiges System charakteristisch sind. Neben einer sehr hohen Methanselektivität ist die bei steigendem Druck (20-40 bar) breiter werdende Kohlenwasserstoffverteilung zu beobachten (Abb. 39 und 40). Dies unterstreicht die Eigenschaft des Rutheniums, neben Methan bei höheren Drücken die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe bis zu Polymeren zu katalysieren.

Weiterhin kennzeichnend ist die insgesamt geringe Aktivität des Systems bei schwacher Neigung zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte (Tab. 4). Erst bei 60 bar werden größere Mengen Alkohole mit hoher Ethanolselektivität gebildet.

Abb. 41 verdeutlicht den stark aus dem Rahmen fallenden Methan-Anteil.

Eine positive synergistische Wirkung durch Dotierung mit Ru kann nicht beobachtet werden.

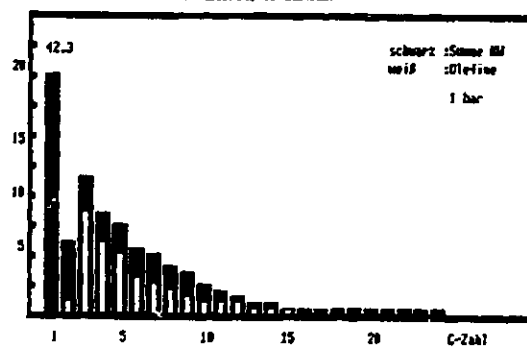
Tabelle 4: Synthesedaten mit dem System $\text{SiH}_3\text{N}/\text{IRuCo}_3(\text{CO})_2$

P (bar)	α 1. KW 2. O-Prod. (%)	U_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	RZA gesamt ($\text{g l}^{-1} \text{h}^{-1}$)	1. S (Mass %), $\Sigma(\text{O-Prod.} \cdot \text{KW}) = 100 \%$ 2. RZA ($\text{g l}^{-1} \text{h}^{-1}$)					O-Prod. EtOH
					KW	Olef.	verzW.KW	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	
1	0,63 0,48	-5	15,9	10,1	91,5 9,2	26,9 2,7	5,6 0,6	38,7 3,9	13,4 1,3	8,5 0,9
20	0,7 0,47	22,2	24,8	20,6	95,8 19,7	28,4 5,9	0,8 0,17	32,3 6,7	8,8 1,8	4,2 0,9
40	0,71 0,59	27,5	17,8	24,7	94,2 23,3	24,1 6,0	1,9 0,5	36,2 8,9	8,6 2,1	5,8 1,4
60	0,72 0,36	34,6	25,5	14,0	82,0 12,1	19,3 4,9	2,2 0,3	31,1 4,6	4,0 0,6	18,0 2,7

$T = 240^\circ\text{C}$, $R_G = 500 \text{ h}^{-1}$

(zur Definition der Abkürzungen und Begriffe siehe Erläuterungen zu Beginn der Arbeit)

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.20



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe Class.20

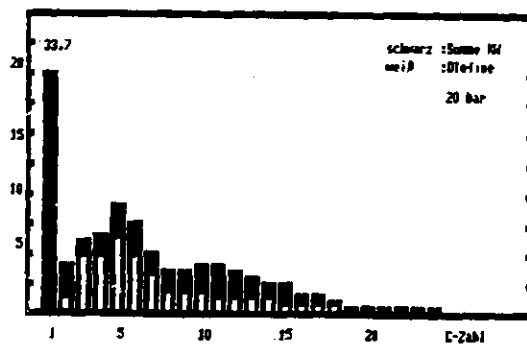
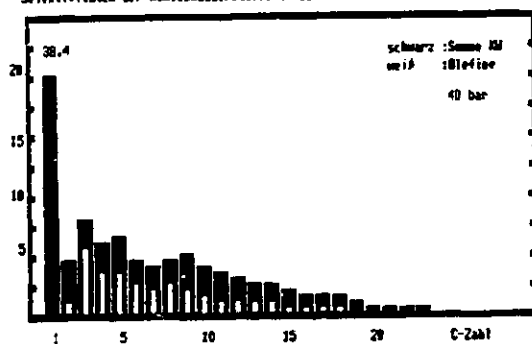


Abb. 39: Verteilung der Kohlenwasserstoffe:
 $\text{SiL-N/HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$; 1 und 20 bar, 240°C, 500 h⁻¹

Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)



Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe (Glas.2)

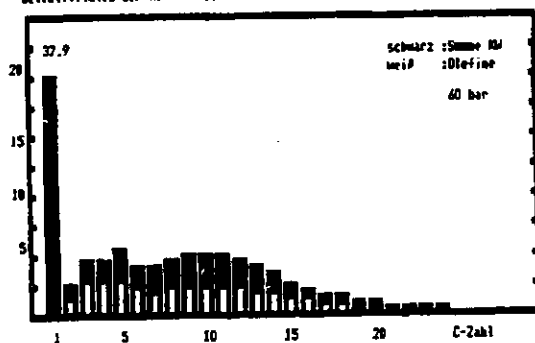


Abb. 40: Verteilung der Kohlenwasserstoffe;
 $\text{SiL-NiHRuCo}_3(\text{CO})_{12}$: 40 und 60 bar, 240°C, 500 h⁻¹

- 100 -

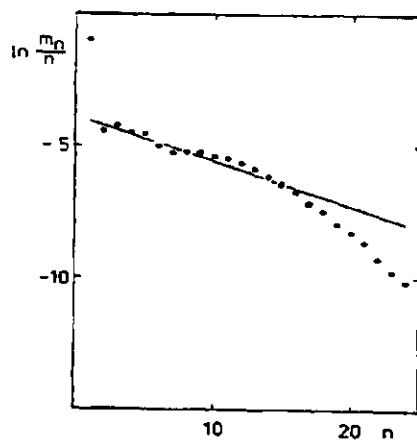


Abb. 41: Schulz-Flory-Plot des Systems SIL-N/HRuCo₃(CO)₁₂:
60 bar, 240°C, 500 h⁻¹