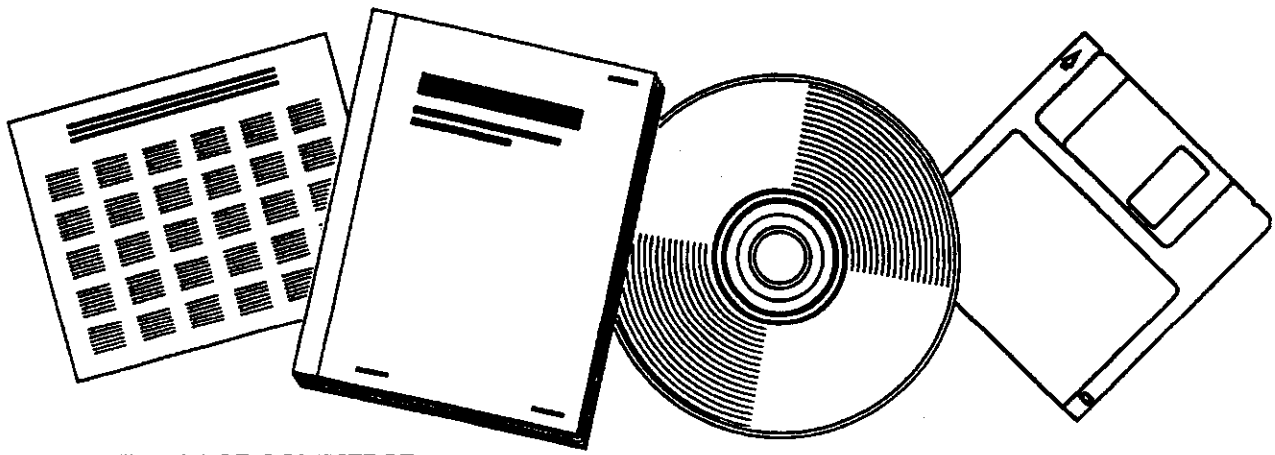
DE84770473

NTIS®
Information is our business.

USE OF NOVEL CATALYSTS FOUNDED ON BASIC-FIXED HYDRIDE-CARBONYL COMPLEXED FOR THE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

TECHNISCHE HOCHSCHULE AACHEN (GERMANY, F.R.).
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTAET

04 JUL 1983



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
National Technical Information Service

NOTICE

PORTIONS OF THIS REPORT ARE ILLEGIBLE. It has been reproduced from the best available copy to permit the broadest possible availability.

ZUR FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE MIT NEUARTIGEN KATALYSATOREN AUF DER GRUNDLAGE BASISCH FIXIERTER HYDRIDOCARBONYLKOMPLEXE

NP--4770473

DE84 770473

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rainer Hemmerich
aus Essen

MASTER

Referent: Professor Dr. Wilhelm Keim
Korreferent: Professor Dr.-Ing.Dr.h.c.mult. Helmut Zahn

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1983

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

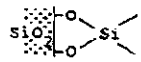
		Seite
1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2.	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	Die Fischer-Tropsch-Synthese	4
2.1.1	Geschichtliche Entwicklung	4
2.1.2	Heutige technische Anwendung	6
2.1.3	Neue Entwicklungen	8
2.1.4	Stöchiometrie	13
2.1.5	Thermodynamik	16
2.1.6	Kinetik	18
2.1.7	Mechanismus	19
2.1.7.1	Die dissoziative Spaltung von CO	20
2.1.7.2	Der modifizierte Carbid-Mechanismus	23
2.1.7.3	Der Hydroxycarben-Mechanismus	25
2.1.7.4	Der CO-Insertionsmechanismus	28
2.1.7.5	Schlußfolgerungen	30
2.2	Cluster in der Katalyse	33
2.3	Heterogenisierung homogener Übergangsmetall-komplexe	37
3.	VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	44
3.1	Beschreibung der kontinuierlich arbeitenden Anlagen zur Fischer-Tropsch-Synthese	44
3.1.1	Normaldruckapparatur	44
3.1.2	Anlage zur Synthese bei Drücken bis 80 bar Gesamtdruck	49
3.1.2.1	Auslegung der Anlage	49
3.1.2.2	Armaturen und Druckbehälter	55
3.1.2.3	Der Reaktor	56
3.1.2.4	Gasentspannungseinrichtung	59
3.1.2.5	Produktabtrennung	61
3.1.2.6	Meß-, Registrier- und Regeleinrichtungen	62
3.1.2.6.1	Temperaturregelung	62
3.1.2.6.2	Druckregelung und Massenstrommessung	64

		Seite
3.2	Darstellung und Charakterisierung heterogenisierter Übergangsmetallcarbonyle als Vorstufen für Fischer-Tropsch-Katalysatoren	65
3.2.1	Heterogenisierung neutraler Clustercarbonyle an aminmodifiziertem Silicagel	67
3.2.2	Heterogenisierung von Clustercarbonylsalzen an hydrohalogenierten Aminosilicagelen	70
3.2.3	Heterogenisierung hydridischer Carbonyle an aminmodifizierten Silicagelen	72
3.2.3.1	Heterogenisierung von $HCo(CO)_4$	73
3.2.3.2	Heterogenisierung von $HFeCo_3(CO)_{12}$	75
3.2.3.3	Heterogenisierung von $HRuCo_3(CO)_{12}$	78
3.2.3.4	Heterogenisierung von $H_2Fe_3(CO)_{11}$	79
3.3	Katalytische Umsetzungen von CO/H_2	81
3.3.1	Die Produktverteilung	82
3.3.2	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/$HCo(CO)_4$	90
3.3.3	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/$HRuCo_3(CO)_{12}$	96
3.3.4	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/$HFeCo_3(CO)_{12}$	101
3.3.5	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-NN/$HFeCo_3(CO)_{12}$	110
3.3.6	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL*-N/$HFeCo_3(CO)_{12}$	113
3.3.7	Fischer-Tropsch-Versuche mit dem System SIL-N/$H_2Fe_3(CO)_{11}$	118
3.3.8	Zusammenfassende Diskussion der katalytischen Versuche	119
3.4	Oberflächenanalytische Untersuchungen	120
4.	ZUSAMMENFASSUNG	126
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	128
5.1	Analytik	128
5.1.1	Gaschromatographische Analysen	128
5.1.1.1	Gaschromatographische Analysen der Gasphase	128

		Seite
5.1.1.2	Gaschromatographische Analyse der organischen Flüssigphase	130
5.1.1.3	Gaschromatographische Analyse der wäßrigen Flüssigphase	130
5.1.1.4	Auswertung der Gaschromatogramme	131
5.1.	GC/MS-Analysen	135
5.1.3	Massenspektrometrische Analysen	136
5.1.4	Infrarotaufnahmen	136
5.1.5	UV/VIS-Aufnahmen	137
5.1.6	BET-Messungen	137
5.1.7	Roentgenphotoelektronenspektroskopische Messungen	137
5.1.8	Roentgendiffraktometrische Messungen	137
5.1.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	138
5.1.10	Energiedispersive Mikroroentgenanalysen	138
5.1.11	Metallbestimmungen	138
5.2	Allgemeine Arbeitstechnik	139
5.3	Ausgangsverbindungen	139
5.3.1	Lösungsmittel	139
5.3.2	Gase	139
5.3.3	Benötigte Chemikalien	140
5.4	Darstellung der Übergangsmetallcarbonyle	140
5.4.1	Darstellung von $Co_2(CO)_8$	140
5.4.2	Darstellung von $Co_4(CO)_{12}$	141
5.4.3	Darstellung von $Fe_3(CO)_{12}$	141
5.4.4	Darstellung von $[HNEt_3][HFe_3(CO)_{11}]$	142
5.4.5	Darstellung von $HCo(CO)_4$	142
5.4.6	Darstellung von $HFeCo_3(CO)_{12}$	144
5.4.7	Darstellung von $HRuCo_3(CO)_{12}$	144
5.5	Darstellung der Träger	145
5.5.1	Darstellung von $SIL-(CH_2)_3-NH_2$	145
5.5.2	Darstellung von $SIL^*-(CH_2)_3-NH_2$	146
5.5.3	Darstellung von $SIL-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$	146
5.5.4	Darstellung von $SIL-(CH_2)_3-NH_3Cl$	147
5.5.5	Darstellung von $SIL-(CH_2)_3-NH_3Br$	147

		Seite
5.5.6	Darstellung von SIL-$(CH_2)_3$-NH_3I	148
5.5.7	Darstellung von SIL-$(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$	148
5.6	Heterogenisierung	149
5.6.1	Heterogenisierung von $Co_4(CO)_{12}$	149
5.6.2	Heterogenisierung von $Fe_3(CO)_{12}$	149
5.6.3	Heterogenisierung von $[HNEt_3][HFe_3(CO)_{11}]$	150
5.6.4	Heterogenisierung von $HCo(CO)_4$	151
5.6.5	Heterogenisierung von $HFeCo_3(CO)_{12}$	152
5.6.6	Heterogenisierung von $HRuCo_3(CO)_{12}$	153
5.6.7	Heterogenisierung von '$H_2Fe_3(CO)_{11}$'	153
5.7	Isolierung von $HFeCo_3(CO)_{12}$ vom Träger	154
5.8	Durchführung der katalytischen Versuche bei Normaldruck	155
5.9	Durchführung der katalytischen Versuche bei Drücken bis 60 bar	155
6.	ANHANG	157
6.1	Gaschromatogramme	157
6.2	Massenspektren	160
6.3	Infrarotspektren	161
6.4	UV/VIS-Spektren	163
6.5	XPS-Spektren	163
6.6	Roentgendiffraktogramm	164
6.7	BET-Isotherme	165
6.8	Energiedispersive Roentgenanalysen	167
7.	LITERATURVERZEICHNIS	172

ABKÜRZUNGEN

FT	Fischer-Tropsch
SF	Schulz-Flory
Me	Methyl-
Et	Ethyl-
OMe	Methoxy-
OEt	Ethoxy-
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
acac	Acetylacetonat
SIL, SIL*	Silicagel-Matrix 
SIL-N	SIL-$(CH_2)_3$-NH_2
SIL*-N	SIL-$(CH_2)_3$-NH_2, Silicagel mit größeren Poren und verminderter Oberfläche (s. Kap. 3.2)
SIL-NN	SIL-$(CH_2)_3$-NH-CH_2-CH_2-NH_2
SIL-P	SIL-$(CH_2)_2$-$P(C_6H_5)_2$
KW	Kohlenwasserstoffe
Olef.	Olefine
verzw.KW	verzweigte Kohlenwasserstoffe
C_2-$C_4^=$	Olefine der C-Zahlen C_2-C_4
O-Prod.	sauerstoffhaltige, organische Produkte

BEGRIFFSERLÄUTERUNGEN

RG : Raumgeschwindigkeit, definiert als Quotient aus dem Volumenstrom ($\dot{V}_{CO/H_2}$) des Synthesegases bei Normalbedingungen und dem Katalysatorvolumen (V_{Kat})

$$RG = \frac{\dot{V}_{CO/H_2}}{V_{Kat}}$$

α : Wachstumswahrscheinlichkeit, siehe Kap. 3.3.1

U_{CO} : Umsatz in %, definiert als Quotient aus der Menge des verbrauchten CO ($n(CO)_v$) und der Menge des eingesetzten CO ($n(CO)_e$)

$$U_{CO} = \frac{n(CO)_v}{n(CO)_e} \cdot 100$$

S_{CO_2} : CO_2-Selektivität in %, definiert als Quotient aus der Masse des gebildeten CO_2 (m_{CO_2}) und der Summe der Massen aller organischen Produkte p einschließlich CO_2 (Σm_p)

$$S_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{\Sigma m_p} \cdot 100$$

RZA : Raumzeitausbeute, definiert als Masse eines Produktes (m_p), bezogen auf Katalysatorvolumen (V_{Kat}) und Zeit (t)

$$RZA = \frac{m_p}{V_{Kat} \cdot t}$$

RZA gesamt : Summe der Raumzeitausbeuten der Kohlenwasserstoffe und der sauerstoffhaltigen Produkte

S : Selektivität in %, Quotient aus der Masse eines Produktes oder Produktgruppe (m_p) und der Summe der Massen aller organischen Produkte (Kohlenwasserstoffe + sauerstoffhaltige Verbindungen) (Σm_p)

$$S = \frac{m_p}{\Sigma m_p} \cdot 100$$