



DE85780226

**NTIS**<sup>®</sup>  
Information is our business.

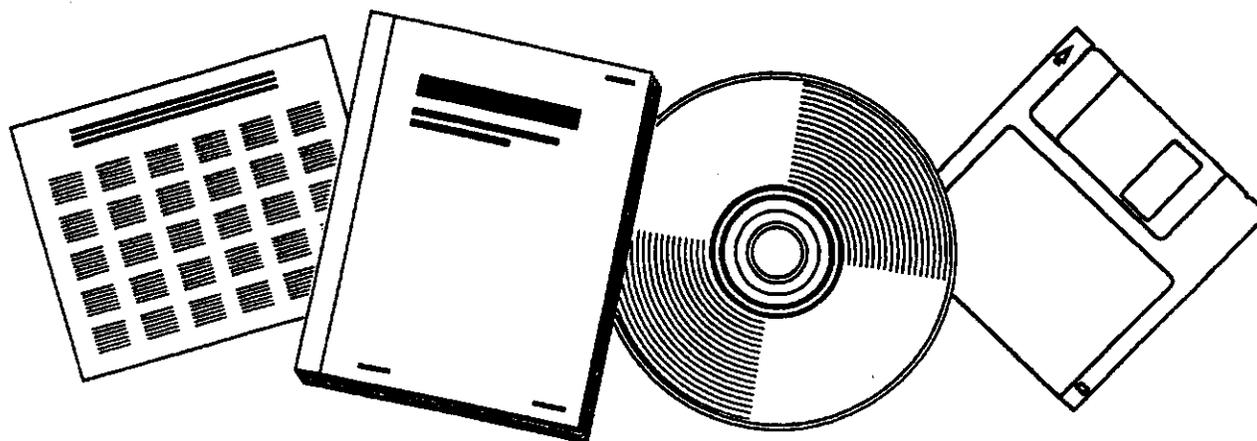
---

---

# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, SELECTIVITIES AND REACTOR TYPES IN FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS. VOL. 1

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

OCT 1984



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
National Technical Information Service

---

---

DNFB-PD-1--84-222

FI05 700226

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 84-222

Technologische Forschung und Entwicklung

Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten  
und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese

Band 1

von

Dr. Hans- Jürgen Hubert

Dr. Klaus Tillmetz

**MASTER**

Schering Aktiengesellschaft  
Werk Bergkamen

Werksleiter:  
Dr. Heinz Drescher

Projektleiter:  
Dr. Bodo Groß

Oktober 1984.

**NOTICE**

**REPRODUCTION OF THIS DOCUMENT IS PROHIBITED**

except as may be permitted in writing by the originator.

This document is intended to permit the broadest

possible dissemination.

**DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED**  
**FOREIGN SALES PROHIBITED**

## Berichtsblatt

|   |                                    |   |
|---|------------------------------------|---|
| 1. Berichtsnr.<br><b>BMFT-FB-T 84-222</b>   | 2. Berichtst. <b>Schlußbericht</b> |   |
| 3. Titel des Berichts<br><b>Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Band 1</b>  |                                    |   |
| 3. Autoren (Name, Vornamen)<br><b>Hubert, Hans-Jürgen<br/>Tillmetz, Klaus</b>   |                                    | 5. Abschlußdatum des Vortrags<br><b>Dezember 1982</b> |
| 8. Durchführende Institution (Name, Adresse)<br><br><b>Schering Aktiengesellschaft<br/>Berlin und Bergkamen<br/><br/>Müllerstraße 170-178, 1000 Berlin 65<br/>Waldstraß. 14                    4709 Bergkamen</b>   |                                    | 7. Veröffentlichungsdatum<br><b>Oktober 1984</b>      |
|   |                                    | 10. Förderungszeichen<br><b>03E1135A<br/>03C089</b>   |
|   |                                    | 11. Seitenzahl<br><b>174</b>                          |
|   |                                    | 12. Literaturzitate<br><b>10</b>                      |
|   |                                    | 14. Tabellen<br><b>45</b>                             |
| 11. Fördernde Institution (Name, Adresse)<br><br><b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)<br/>Postfach 200706<br/><br/>5300 Bonn 2</b>   |                                    | 15. Abbildungen<br><b>53</b>                          |
| 16. Zusätzliche Angaben<br><b>Folgebericht zu BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-223; 84-224</b>   |                                    |   |
| 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)   |                                    |   |
| 18. Kurzfassung<br><p>Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung neuer Katalysatoren, die mit hoher Selektivität Olefine bilden, und die Ermittlung des für diese Synthese geeignetsten Reaktortyps.</p> <p>Im ersten Band wird über Versuche berichtet, hohe <math>C_{2/4}</math>-Olefinausbeuten zu erzielen. Mit modifizierten Mn/Fe-Katalysatoren gelingt es, eine <math>C_{2/4}</math>-Olefinselktivität von 48 % und eine <math>C_{2/4}</math>-Olefinausbeute von <math>77 \frac{4}{3} / m^3</math> (Vn) zu erhalten. Durch Zeolithzusätze läßt sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in einem weiten Bereich variieren und damit den Erfordernissen des Marktes anpassen.</p> <p>Im zweiten Band wird gezeigt, daß neue Matrixkatalysatoren mit hoher Selektivität lineare Alpha-Olefine mittlerer Kettenlänge bilden. Die resultierende Produktpalette besteht zu 93 % aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen mit einem Olefingehalt von 78 %. Die Doppelbindungen sind zu 97 % endständig.</p> <p>Im dritten Band wird die Eignung unterschiedlicher Flüssigphasereaktoren für die selektive Olefinsynthese untersucht, wobei einem nahezu isothermen Reaktionsablauf große Bedeutung beigemessen wird. Geeignetster Reaktortyp ist die Blasensäule.</p> |                                    |   |
| 19. Schlagwörter<br><b>FT-Synthese, CO-Hydrierung, Olefinsynthese, Mn/Fe-Katalysatoren, Matrixkatalysatoren, FT-Zeolith-Katalysatoren, Flüssigphasereaktor, Festbettreaktor, Blasensäulenreaktor, Anfangsselectivität, Sorptionsmessungen, Relevanzbaumanalyse</b>  |                                    |   |
| 20.   | 21.                                | 22. Preis<br><b>DM 34,00 + MwSt.</b>                  |

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Karlsruher Institut für Technologie, 7514 Eggenstein Leopoldshafen 2

### Document Control Sheet

|  |                                   |   |
|--|-----------------------------------|---|
| 1. Report No.<br><b>BMFT-FB-T 84-222</b>   | 2. Type of Report<br>Final Report |   |
| 4. Report Title<br>Investigations on catalysts, selectivities and reactor types in Fischer-Tropsch-synthesis. Volume 1   |                                   |   |
| 3. Author(s) (Family Name, First Name(s))<br>Hubert, Hans-Jürgen<br>Tillmetz, Klaus  |                                   | 5. Final Project<br>December 1982       |
|  |                                   | 6. Publication Date<br>October 1984     |
| 8. Performing Organization (Name, Address)<br>Schering Aktiengesellschaft<br>Berlin und Bergkamen<br>Müllerstraße 170-178, 1000 Berlin 65<br>Waldstraße 14, 4709 Bergkamen   |                                   | 9. Originator's Report No.              |
|  |                                   | 10. Reference No.<br>03E1135A<br>03C089 |
|  |                                   | 11. No. of Pages<br>174                 |
|  |                                   | 12. No. of References<br>10             |
| 13. Sponsoring Agency (Name, Address)<br>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)<br>Postfach 200706<br>5300 Bonn 2  |                                   | 14. No. of Tables<br>45                 |
|  |                                   | 15. No. of Figures<br>53                |
| 16. Supplementary Notes<br>Report following BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-223; 84-224  |                                   |   |
| 17. Presented at (Title, Place, Date)  |                                   |   |
| 18. Abstract<br><p>The investigations were aimed to develop novel catalysts for production of olefins with high selectivities and to find reactor types most suitable for this synthesis.</p> <p>The first volume describes attempts to produce high olefin yields. With modified Mn/Fe-catalysts, a C<sub>2/4</sub>-olefin selectivity of 48 % of carbon fed and a C<sub>2/4</sub>-olefin yield of 77 g/m<sup>3</sup> syngas can be obtained. Product composition can be varied in a large range by zeolite addition and, therefore, can be fitted to the demands of market.</p> <p>In the second volume, it is shown that novel matrix catalysts produce with high selectivity linear alpha-olefins with medium range chain length. The product mix is composed of 93 % unbranched hydrocarbons with an olefin content of 78 %. Double bounds are located in 97 % in alpha position.</p> <p>The third volume describes studies on liquid phase reactors suited for selective olefin synthesis, considering the great importance of isothermal reaction conditions.</p> <p>Most suitable is the slurry phase bubble column.</p> |                                   |   |
| 19. Keywords<br>FT synthesis, CO hydrogenation, olefin synthesis, Mn/Fe-catalysts, matrix catalysts, FT zeolite catalysts, slurry phase reactors, fixed bed reactors, bubble column reactors, starting selectivity, decision tree  |                                   |   |
| 20.  | 21.                               | 22. Price<br>DM 34,00                   |

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Karlsruhe-Informationszentrum, D-7514 Eggenstein Leupoldshafen 2

Das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben ET 1135 A bzw. C 089 ist vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert, zunächst von der Projektleitung Energieforschung und später von der Projektleitung Rohstoffforschung an der Kernforschungsanlage Jülich GmbH betreut worden.

Wir danken

Herrn Dr. H. J. Stöcker  
Herrn Dr. R. Holighaus  
Herrn W. Bertram

von der Projektleitung Energieforschung

und

Herrn Dr. R. Neumann  
Herrn Dipl.-Ing. W. Faul  
Herrn Dr. U. Buller

von der Projektleitung Rohstoffforschung

für ihr großes Interesse und ihre Hilfe bei der Lösung von Sachfragen.

Die Arbeiten wurden in der Zeit vom 01. Februar 1979 bis zum 31. Dezember 1982 im Werk Bergkamen der Schering Aktiengesellschaft durchgeführt. Für die Testläufe konnten die im Rahmen des FE-Vorhabens ET 1056 B erstellten Versuchsanlagen genutzt werden.

Unsere Arbeiten wurden durch begleitende Untersuchungen am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe und am Lehrstuhl A für Verfahrenstechnik der Technischen Universität München unterstützt.

Wir danken

Herrn Professor Dr. H. Schulz  
Herrn Professor Dr. E. Blaß

und allen ihren Mitarbeitern für die gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Im Rahmen eines Vertrages mit der Union Carbide Corporation, Danbury, N.Y., deren Firmenleitung wir für die frühzeitige Überlassung neu entwickelter Zeolithtypen danken möchten, war es uns möglich, neuartige Mischkatalysatorsysteme zu erproben.

Unser besonderer Dank gilt dabei

**Herrn Dr. J. A. Rabo**

und seinen Mitarbeitern für eine hervorragende Kooperation und eine Vielzahl von anregenden Diskussionen.

Außerdem danken wir

**Frau Buschmann**

**Frau Hampel**

**Frau Hartwig**

für die umfangreichen Schreivarbeiten bei der Erstellung dieses Berichtes.

## Inhaltsverzeichnis

|         |  | Seite |
|---------|--|-------|
|         | Zusammenfassung  | 9     |
| 1       | Einleitung   | 13    |
| 2       | Aufgabenstellung   | 17    |
| 3       | Aufbau und Betrieb der FT-Versuchsanlage                         | 19    |
| 3.1     | Die FT-Versuchsanlage mit Festbettreaktoren                      | 19    |
| 3.2     | Die FT-Versuchsanlage mit Flüssigphasereaktor                    | 23    |
| 4       | Versuchsauswertung   | 27    |
| 4.1     | Die Zusammensetzung der Produktströme                            | 27    |
| 4.2     | Die Ermittlung von Umsatz, Ausbeute und Produktpalette           | 30    |
| 5       | Ergebnisse mit Mn/Fe-Katalysatoren                               | 36    |
| 5.1     | Katalysatorherstellung und Formierung                            | 36    |
| 5.1.1   | Kontinuierliche Fällung  | 37    |
| 5.1.2   | Temperung der Katalysatoren                                      | 41    |
| 5.1.3   | Aktivierung der Katalysatoren                                    | 41    |
| 5.2     | Katalysatorrestung   | 44    |
| 5.2.1   | Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Selektivität | 44    |
| 5.2.1.1 | Die Reaktionstemperatur  | 44    |
| 5.2.1.2 | Das CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis im Frischgas                   | 47    |
| 5.2.1.3 | Die Raumgeschwindigkeit  | 50    |
| 5.2.1.4 | Der Reaktionsdruck   | 53    |
| 5.2.2   | Der Einfluß des Reaktortyps                                      | 56    |
| 5.2.3   | Der Einfluß der Aktivierungsbedingungen                          | 59    |
| 5.2.4   | Katalysatoren mit thermischer Vorbehandlung                      | 64    |
| 5.2.5   | Katalysatoren mit unterschiedlichen Mangan/Eisen-Verhältnissen   | 67    |
| 5.2.6   | Kaliumhaltige Katalysatoren                                      | 70    |
| 5.2.6.1 | Dotierung der Flüssigphase mit Kaliumkarbonat                    | 76    |
| 5.2.7   | Katalysatoren mit Silberzusatz                                   | 81    |
| 5.2.8   | Katalysatoren mit Kupferzusatz                                   | 84    |
| 5.2.9   | Katalysatoren mit Zinkzusatz                                     | 87    |

|          | Seite   |     |
|----------|---|-----|
| 5.2.10   | Katalysatoren mit Magnesiumzusatz                                 | 90  |
| 5.2.11   | Katalysatoren mit Aerosil als Träger                              | 93  |
| 5.2.12   | Katalysatorstandfestigkeit  | 98  |
| 5.2.12.1 | Standfestigkeit bei wasserstoffreichen Gasen                      | 98  |
| 5.2.12.2 | Standfestigkeit bei kohlenoxidreichen Gasen                       | 103 |
| 5.2.13   | Maximale C <sub>2/4</sub> -Olefinselektivitäten                   | 108 |
| 6        | Ergebnisse mit FT-Zeolith-Mischkatalysatoren                      | 111 |
| 6.1      | Katalysatoren mit Eisen als syntheseaktiver Komponente            | 111 |
| 6.1.1    | Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp A                          | 112 |
| 6.1.2    | Eisen-Katalysatoren mit den Zeolithtypen B und D                  | 115 |
| 6.1.3    | Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp C                          | 118 |
| 6.1.4    | Eisen-Katalysatoren mit den Zeolithtypen L und N                  | 121 |
| 6.1.5    | Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp M                          | 124 |
| 6.1.6    | Vergleich der Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren                    | 134 |
| 6.2      | Katalysatoren mit Mangan und Eisen als syntheseaktiver Komponente | 137 |
| 6.2.1    | Mn/Fe-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp A                          | 137 |
| 6.2.2    | Mn/Fe-Katalysatoren mit den Zeolithtypen D und G                  | 140 |
| 6.2.3    | Mn/Fe-Katalysatoren mit den Zeolithtypen H und I                  | 140 |
| 6.2.4    | Mn/Fe-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp O                          | 146 |
| 6.2.5    | Vergleich der Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren                    | 152 |
| 6.3      | Katalysatoren mit Kobalt als syntheseaktiver Komponente           | 155 |
| 6.3.1    | Kobalt-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp L                         | 155 |
| 6.3.2    | Kobalt-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp M                         | 158 |
| 6.3.3    | Kobalt-Katalysatoren mit den Zeolithtypen P und K                 | 161 |
| 6.3.4    | Vergleich der Kobalt-Zeolith-Katalysatoren                        | 164 |
| 7        | Das EDV-Programm FT 850   | 167 |

## Zusammenfassung

Synthesegas ist ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie, dessen Bedeutung in Zukunft noch steigen wird. Durch die FT-Synthese läßt sich daraus ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlicher Kettenlänge herstellen.

Ziel unserer Arbeiten war es, diese Synthese so zu modifizieren, daß mit hoher Selektivität entweder kurzkettige oder mittelkettige, endständige, unverzweigte Olefine gebildet werden. Diese Olefine sind wichtige Ausgangsstoffe für organisch-chemische Produkte.

Die Versuche zur Verbesserung der  $C_{2/4}$ -Olefin-Selektivität wurden in Anlagen mit Festbett- und Flüssigphasereaktoren durchgeführt. Aus der Zusammensetzung der in den Reaktor ein- und austretenden Gase wurden mit Hilfe einer DV-Anlage der erzielte Umsatz, die gebildete Produktpalette und die erreichte Olefinausbeute berechnet.

Untersucht wurden in beiden Reaktortypen Mn/Fe-Fällungskatalysatoren eigener Herstellung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Variiert wurden die Temperatur und der Druck, das  $CO/H_2$ -Verhältnis und die Raumgeschwindigkeit. Die Katalysatoren unterschieden sich im Mn/Fe-Verhältnis und waren teilweise alkalisiert.

Untersucht wurde auch die Wirkung von Silber-, Kupfer-, Zink-, Magnesium und Aerosilzusätzen. Auch unter extremen Bedingungen - Temperaturen bis 350 °C und  $CO/H_2$ -Verhältnissen bis 1,3 - waren nach mehreren Wochen Laufzeit Umsatz und Produktpalette nahezu unverändert.

Die höchsten  $C_{2/4}$ -Olefin-Selektivitäten lagen bei 48 %, die höchsten  $C_{2/4}$ -Olefinausbeuten bei 77 g Olefin pro  $Nm^3$  eingesetzten  $H_2$  und CO. Der dabei benutzte Katalysator war sehr manganreich und leicht alkalisiert. Die Umsetzung wurde bei 11 bar und 310 °C durchgeführt. Die maximale Selektivität

wurde mit wasserstoffreichem Gas erreicht. Mit kohlenoxidreichem Gas wurde trotz leicht verminderter Selektivität durch höheren Umsatz die bessere Ausbeute erzielt.

Von der Firma Union Carbide Corporation sind uns fünfzehn durch Buchstaben gekennzeichnete und zum Teil neu entwickelte Zeolithtypen von unterschiedlicher Struktur und Acidität zur Verfügung gestellt worden. In die Matrixstruktur der Zeolithe wurden syntheseaktive Metalle eingebettet. Nach der Metallart sind Eisen-, Mangan/Eisen- und Kobalt-Zeolithkatalysatoren zu unterscheiden. Diese neuartigen Mischkatalysatoren wurden in Festbettreaktoren getestet.

Unter dem Einfluß der Zeolithe können sehr unterschiedlich zusammengesetzte Reaktionsprodukte entstehen. In Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung werden unter gleichen Reaktionsbedingungen extrem kurzkettige oder auch wesentlich langkettigere Produktpaletten gebildet, die hohe oder sehr niedrige Olefingehalte aufweisen können, deren Olefindoppelbindungen in hohem Maße oder kaum endständig sind und deren Kohlenstoffkette linear oder stark verzweigt sein kann.

Die große Produktflexibilität dieses neuen Katalysatortyps ermöglicht in einem weiten Bereich eine Anpassung der Produktion an Wünsche des Marktes.

Am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe wurde unter Leitung von Herrn Prof. H. Schulz versucht, Produktpaletten zu erhalten, die überwiegend aus endständigen unverzweigten Olefinen bestehen. In den Festbettreaktor eingesetzt wurden alkalisierte Eisenfällungskatalysatoren, die Zusätze von Oxiden der Metalle Molybdän, Chrom, Vanadin, Titan, Mangan oder Zirkon enthielten. Die FT-Synthese ist bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt worden.

Für die Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde eine neue Probenahmetechnik entwickelt, bei der dem 200 °C heißen Restgasstrom eine repräsentative Gesamtprobe entnommen wurde, die alle gasförmigen und kondensierbaren Anteile umfaßte. Zur

Trennung von Kohlenwasserstoffen des Bereiches  $C_1$  bis  $C_{25}$  wurde eine kapillarchromatographische Methode erarbeitet.

Die günstigen Ergebnisse wurden mit alkalisierten Eisen- Mangan-oxid-Matrix-Katalysatoren erreicht, die Mangan und Eisen im Verhältnis 10 : 1 enthielten. Das Reaktionsprodukt bestand zu 93 % aus linearen Kohlenwasserstoffen mit einem Olefingehalt von 78 %. Von den Olefinen besaßen 97 % eine endständige Doppelbindung. Diese modifizierte FT-Synthese ermöglicht in einem einstufigen Verfahren mit hoher Selektivität die Herstellung unverzweigter Alpha-Olefine.

Die Arbeiten wurden ergänzt durch Untersuchungen über die Anfangsselektivität bei der Synthese und durch Sorptionsmessungen und hydrierende Propanolumsetzungen an unterschiedlich zusammengesetzten FT-Katalysatoren.

Überhitzungen im Reaktor führen zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Methanbildung, Isomerisierung und Hydrierung der Olefinbindungen, Verzweigung der Kohlenstoffketten und Abscheidung von Kohlenstoff. Voraussetzung für eine selektive FT-Synthese ist eine problemlose Abführung der Reaktionswärme. Diese Bedingung erfüllen Flüssigphasereaktoren.

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl A für Verfahrenstechnik der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn Prof. E. Bläß wurde der geeignetste Typ des Dreiphasenreaktors ermittelt. Ausgangspunkt waren charakteristische Daten und relevante Prozeßkenngrößen von bereits erprobten FT-Reaktoren. Unter Berücksichtigung experimenteller Ergebnisse bei der Herstellung niederer Olefine wurden als Standardbedingungen für die verfahrenstechnische Bewertung und konstruktive Auslegung der Reaktoren festgelegt:

- die Reaktionsbedingungen,
- die Zusammensetzung von Ein- und Austrittsgas,
- die Eigenschaften von Katalysator und Flüssigphase,
- die Kapazität der Anlage.

Gegenstand vertiefter Untersuchungen waren Sprühkolonnen, Trickle-Flow-Füllkörpersäulen, Rieselrohr- und Sumpfreaktoren sowie Blasensäulen. Die einzelnen Untersuchungsergebnisse wurden bewertet, wobei dem Wärmetransport eine große Bedeutung zugemessen wurde.

Als Ergebnis der Untersuchung wurde gefunden, daß für die selektive Olefinsynthese die Blasensäule der geeignetste Reaktortyp ist.

## 1 Einleitung

Ende der vierziger Jahre begann die Umstellung der chemischen Industrie vom Rohstoff Kohle, dem damals wichtigsten Grundstoff für organisch-chemische Produkte, auf den Rohstoff Erdöl, aus dem heute über 90 % aller Produkte der organischen Chemie erzeugt werden.

Die Reserven an leicht zu förderndem Rohöl werden in einigen Jahrzehnten erschöpft sein. Neue Funde von nennenswertem Umfang sind nur in schwer zu erschließenden Gebieten zu erwarten. Die zukünftige Förderung wird, ebenso wie die Aufarbeitung von Ölschiefen und Ölsanden, hohe Kosten erfordern und erhebliche Preissteigerungen für Erdölprodukte zur Folge haben.

Die Reserven an abbaubarer Kohle werden hingegen noch mehrere Jahrhunderte reichen. Mit der Entdeckung weiterer großer Vorkommen ist zu rechnen. Die Kohle kann langfristig als sichere Rohstoffbasis angesehen werden.

Durch Vergasung läßt sich aus der Kohle Synthesegas, ein bedeutender Chemierohstoff, gewinnen. Gegenwärtig wird intensiv an der Weiterentwicklung von Kohle-Vergasungsverfahren gearbeitet. Ein besonderes Interesse verdienen dabei Verfahren, bei denen durch Einkopplung von nuklearer Prozeßwärme aus Hochtemperatur-Kernreaktoren (HTR) Kohle eingespart werden kann /1/. Eine solche HTR-Demonstrationsanlage, die Prozeßwärme zur Verfügung stellen soll, wird zur Zeit in der Bundesrepublik angefahren.

Neben der gegenwärtigen Verwendung als Rohstoff für die Methanol- und Ammoniakgewinnung bietet sich Synthesegas als Ausgangsprodukt für eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Grundstoffen für die chemische Industrie an. Für die Chemie bedeutsame Produkte der FT-Palette sind insbesondere Olefine.

Die kurzkettigen Olefine - Ethen, Propen und Buten - machen mengenmäßig den größten Anteil an diesen Grundchemikalien aus. Die Weltproduktion an Ethen allein kann auf 30 bis 35 Mio t/a geschätzt werden. Den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Olefinen kam bisher eine

etwas geringere Bedeutung zu, doch verlagert sich gegenwärtig das Interesse zu diesen Olefinen hin. Ihre Hauptanwendung finden diese Olefine als Monomere, Comonomere und Vorprodukte bei der Produktion von Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylether, Polyvinylacetat, Polystyrol, Polytetrafluorethen, Polyacrylsäurederivaten. Neben vielfältigen anderen Anwendungen werden sie außerdem zur Erzeugung von mittleren Olefinen, Alkoholen, Fettalkoholen, Aminen und deren Folgeprodukten eingesetzt.

Mittelkettige, endständige und unverzweigte Olefine sind wertvolle Rohstoffe für die chemische Industrie. Sie werden u. a. für die Herstellung von Weichmacheralkoholen, Tensiden, Flotationsmitteln und Korrosionsschutzmitteln benötigt. Allein für Tenside besteht weltweit ein jährlicher Bedarf an diesen Olefinen von ca. 0,8 bis 1,2 Mio t.

Heute durchgeführte Verfahren /2/ zur Herstellung niederer Olefine sind die thermische Spaltung von Naphtha, von aus feuchtem Erdgas gewonnenem Ethan, Propan und Butan sowie von Gasöl. Die direkte Spaltung von schweren Rohölfraktionen bzw. des Rohöls selbst hat bisher keine größere Bedeutung erlangt.

Das Produktspektrum hängt von den Crackbedingungen, hauptsächlich von der Temperatur und der Verweilzeit, ab. Es kann, besonders soweit es die  $C_3$ - und  $C_4$ -Olefine angeht, jedoch nur wenig beeinflusst werden. So gelingt es z. B. bisher nicht, neben Ethen annähernd äquivalente Mengen an Propen und Butenen, wie es möglicherweise in der Zukunft erforderlich wird, zu erzeugen.

Die Herstellung von mittleren, endständigen und möglichst unverzweigten Olefinen wird technisch mit zwei verschiedenen Verfahrensarten durchgeführt /3/:

Die Oligomerisierung von niederen Olefinen, vorzugsweise Ethen, liefert bei den üblichen Hochdruckverfahren 85 bis 90 % unverzweigte 1-Olefine mit einer breiten Schulz-Flory-Verteilung. Durch geeignete Maßnahmen kann eine schmalere Poisson-Verteilung erzielt werden, doch steigt dann der Verzweigungs-

grad auf ca. 20 % an. Das Niederdruckverfahren liefert unverzweigte 1-Olefine mit einer Reinheit von 99 %, es wird ebenfalls eine breite C-Zahl-Verteilung erhalten.

Die thermische Spaltung von Wachsen erfordert in einer aufwendigen Vorstufe das Aufkonzentrieren der Eingangsströme auf einen n-Paraffingehalt von über 95 %. Der Bedarf an Wachsen ausreichender Qualität kann aus Erdöl nicht gedeckt werden.

Alternative, vom Synthesegas ausgehende zweistufige Verfahrensentwicklungen mit Methanol als Zwischenprodukt sind

die Umwandlung von Methanol zu kurzkettigen Olefinen an Zeolithkatalysatoren (BASF, Hoechst) /1/

und die Homologisierung von Methanol mit Synthesegas an Übergangsmetallkatalysatoren zu Alkoholen, die durch Dehydratisierung in Olefine überführt werden können (Ruhrchemie, UK Wesseling) /1/.

Die Forschungsvorhaben werden zum Teil vom BMFT gefördert. Aussagen über ihre Wirtschaftlichkeit sind heute noch nicht möglich.

Ein Weg zur einstufigen Olefingewinnung aus Synthesegas ist die modifizierte FT-Synthese.

In vorangegangenen Forschungsvorhaben /4/ bis /10/ konnte gezeigt werden, daß sich mit neuen Katalysatoren die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen gegenüber den konventionellen Verfahren erheblich steigern läßt. Über die Herstellung von mittleren, unverzweigten und endständigen Olefinen mit hoher Selektivität ist bisher wenig bekannt worden.

---

/1/ Chemie u. Fortschritt, VCI-Schriftenreihe 1 (1981),  
Rohstoffsicherung durch Kohleveredelung

- /2/ D. Glietenberg, H. Smolen u. W. Schramm,  
Ethylen,  
in: Ullmanns Encycl. d. techn. Chem., 4. Aufl., Band 8  
Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 158
- /3/ K. Griesbaum, H. Stetter, H. Weber, W. Schroeter,  
G. Heimlich, D. Garbe, H. Nordt u. G. Collin,  
Kohlenwasserstoffe,  
in: Ullmanns Enzycl. d. techn. Chem., 4. Aufl., Band 14,  
Verlag Chemie, Weinheim, 1977, S. 653
- /4/ H.J. Hubert, Bau und Betrieb einer Fischer-Tropsch-Labor-  
anlage mit Flüssigphasereaktor, Forschungsbericht BMFT-  
FB-T 80 - 033, Fach-Inform. Zentrum, Karlsruhe (1980)
- /5/ H. Schulz, Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei  
der Fischer-Tropsch-Synthese, Forschungsbericht BMFT-  
FB-T 80-124, Fach-Inform. Zentrum, Karlsruhe (1980)
- /6/ B. Büssemeier und C.D. Frohning, Entwicklung von Kataly-  
satoren für das Fischer-Tropsch-Verfahren, Forschungs-  
bericht BMFT-FB-T 81-110, Fach-Inform. Zentrum, Karlsruhe  
(1981)
- /7/ M. Ralek, Grundlagenforschung zur selektiven Führung der  
Fischer Tropsch-Synthese, Forschungsbericht BMFT-FB-T  
81-144, Fach-Inform. Zentrum Karlsruhe (1981)
- /8/ M. Ritschel, Grundlagenforschung an Katalysatoren für  
die Kohlenoxid-Hydrierung, Forschungsbericht BMFT-FB-  
T 80-034, Fach-Inform. Zentrum Karlsruhe (1980)
- /9/ M. Ritschel, H.W. Buschmann und W. Vielstich, Grundlagen  
forschung zur Fischer-Tropsch-Synthese, Forschungsbericht  
BMFT-FB-T 82-090, Fach-Infor. Zentrum Karlsruhe (1982)
- /10/ J. Gaube, G. Hochstadt, B. Schliebs und G. Sudheimer,  
Kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen zur  
Fischer-Tropsch-Synthese von 1-Alkanen ( $C_4 - C_{20}$ ),  
Forschungsbericht BMFT-FB-T 82-148, Fach-Inform. Zentrum  
Karlsruhe (1982)

## Aufgabenstellung

Ziel unseres Forschungsvorhabens war es, durch Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren die Grundlagen für die Entwicklung modifizierter FT-Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Synthesegas zu finden.

Schwerpunkt der Arbeiten bei Schering war die Suche nach Katalysatoren, die mit hoher Selektivität  $C_{2/4}$ -Olefine erzeugen. Als Basismetalle dieser Katalysatoren waren Mangan und Eisen vorgesehen, da - wie Voruntersuchungen gezeigt haben - mit dieser Metallkombination bei hohen Synthesegasumsätzen hohe Selektivitäten an endständigen unverzweigten Olefinen erreicht werden können. Es war zu untersuchen, in welchem Umfang durch Variation des Verhältnisses der Basismetalle, durch Zugabe von Promotoren und Trägersubstanzen, durch Veränderung der Herstellungs- und Aktivierungsbedingungen und durch Variation der Synthesebedingungen - wie Temperatur, Druck,  $CO/H_2$ -Verhältnis im Frischgas und Raumgeschwindigkeit - der Umsatz und die Zusammensetzung der Produktpalette verändert werden können. Es war auch zu prüfen, ob die Ergebnisse vom gewählten Reaktortyp - Festbett- oder Flüssigphasenreaktor - abhängen.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Union Carbide Corporation (UCC), Danbury, N.Y., waren neuartige Mischkatalysatoren zu erproben, bei denen syntheseaktive Metalle in die Matrix von Zeolithkristallen eingelagert waren. Es war zu untersuchen, in welchem Maße die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes durch die Wirkung ausgewählter Zeolithtypen mit unterschiedlicher Struktur und Acidität verändert werden kann.

Im Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe waren unter Leitung von Herrn Prof. H. Schulz ergänzende Arbeiten durchzuführen. Zu untersuchen waren insbesondere die Variationen in der Zusammensetzung der  $C_{5+}$ -Produkte. Durch Einsatz neuer Katalysatoren und durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen sollte versucht werden, Produktpaletten mit hohen Gehalten an unverzweigten endständigen Olefinen mittlerer Kettenlänge zu erhalten.

Voraussetzung für die Arbeiten war die Entwicklung neuer Methoden für die kapillargaschromatographische Analyse komplex zusammengesetzter Kohlenwasserstoffgemische eines weiten C-Zahl-Bereiches und für die Bestimmung der Anfangs-selektivitäten.

Über die erzielten Ergebnisse wird in einem Ergänzungsband mit dem Titel "Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch-Synthese" berichtet.

Für die Zusammensetzung der Produktpalette ist die Temperaturkonstanz im Reaktor von großer Bedeutung. Überhitzungen führen verstärkt zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Methanbildung, Doppelbindungsisomerisierung, Olefinhydrierung, Kettenverzweigung und Kohlenstoffabscheidung. Auf Grund seiner guten Wärmeabführung ist der Flüssigphasereaktor für die Durchführung selektiver FT-Synthesen besonders geeignet.

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl A für Verfahrenstechnik der Technischen Universität München unter Leitung von Herr Prof. E. Blaß war durch eine verfahrenstechnische Untersuchung der für eine solche selektive Synthese am besten geeignete Dreiphasenreaktor zu finden. Unter Nutzung des bisherigen Wissens über solche Reaktoren war eine systematische Analyse aller in Frage kommenden Reaktortypen durchzuführen.

Die Ergebnisse sind in einem weiteren Ergänzungsband mit dem Titel "Verfahrenstechnische Untersuchung von FT-Flüssigphasereaktoren" zusammengefaßt.

### 3 Aufbau und Betrieb der FT-Versuchsanlagen

Die Untersuchung von Katalysatorsystemen für die selektive FT-Synthese wird durch die große Wärmetönung von ca. 200 kJ/mol  $\text{CH}_2$  erschwert. Bei schlechter Wärmeabfuhr treten Übertemperaturen am Katalysatorkorn auf, die die resultierende Produktpalette verändern und im Extremfall zu einem nicht mehr kontrollierbaren Reaktionsablauf führen können.

Der erwünschte isotherme Reaktionsablauf läßt sich am leichtesten in einem Dreiphasenreaktor, bei dem die Flüssigphase den Wärmetransport übernimmt, verwirklichen. Für unsere Untersuchungen stand dafür ein Blasensäulenreaktor zur Verfügung. Dieser Reaktortyp läßt sich jedoch aus hydrodynamischen Gründen nicht beliebig verkleinern, so daß recht große Katalysatormengen für jeden Versuch zur Verfügung gestellt werden müssen und die Versuchsdurchführung relativ aufwendig ist.

Um den Aufwand zu vermindern, wurden die Katalysatoren zunächst in kleinen Festbettreaktoren, die nur wenige Gramm Katalysator benötigen, getestet. Danach sind nur einzelne, ausgewählte Katalysatoren im Flüssigphasenreaktor untersucht worden. Bei richtiger Dimensionierung können auch in kleinen Festbettreaktoren die Übertemperaturen in der Katalysatorschüttung sehr gering gehalten werden.

Die FT-Versuchsanlagen wurden in ihrer Grundstruktur in einem vorangegangenen Forschungsvorhaben erstellt und erprobt. Da sie in dem dazugehörigen Abschlußbericht /1/ eingehend beschrieben wurden, sollen sie im folgenden nur insoweit erläutert werden, wie es zum Verständnis dieses Berichts notwendig ist.

#### 3.1 Die FT-Versuchsanlage mit Festbettreaktor

Mittelpunkt dieser Anlage waren drei vom Aufbau her identische Festbettreaktoren mit einem Inhalt von 50 ml, deren Konstruktion der Abb. 3.1 zu entnehmen ist.

---

/1/ H. J. Hubert,

Bau und Betrieb einer Fischer-Tropsch-Laboranlage mit Flüssigphasenreaktor, Forschungsbericht BMFT-FB-T 80-033 Fachinformationszentrum Karlsruhe (1980)