

Um eine gute Wärmeabfuhr zu gewährleisten, war der Innendurchmesser dieser Reaktoren auf 12 mm begrenzt. Zentral wurde ein Thermometerrohr von 6 mm Außendurchmesser angebracht, so daß der Katalysator in einem Ringspalt angeordnet war. Das Reaktorrohr wurde aus Kupfer gefertigt, zum einen, um einen guten Wärmedurchgang zu gewährleisten, zum anderen, um katalytische Wandeffekte auszuschließen. Zur Wärmeübertragung von der elektrischen Heizmanschette auf das Reaktorrohr und zur Verminderung der Überhitzungsgefahr war das Rohr von einem Aluminiumblock umgeben. Eine Temperaturmessung in diesem Block war an drei verschiedenen Stellen möglich. Bedingt durch die verwendeten Werkstoffe wurde der Betriebsdruck auf 22 bar begrenzt, da Temperaturen bis zu 360 °C erreicht werden sollten.

Der Frischgasstrom wurde mit Massendurchflußmessern gemessen und entsprechend geregelt. Für die Messung der nach der Kondensation von flüssigen Produkten und Wasser verbleibenden Restgasmenge wurden Gasuhren benutzt. Der Reaktionsdruck wurde mit mechanischen Vor- druckreglern konstant gehalten. Die Reaktionsbedingungen konnten in folgenden Bereichen variiert werden:

die Reaktionstemperatur von 160 bis 360 °C,
der Reaktionsdruck von 1 bis 22 bar,
das CO/H₂-Verhältnis beliebig, vorzugsweise von 0,5 bis 2,0,
der Frischgasdurchsatz von 2 bis 30 l/h.

Die komplette Versuchsanlage ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die drei Reaktoren können parallel betrieben werden. Das Synthesegas wurde vorgemischt aus Druckzylindern entnommen. Über ein Aktivkohlefilter zur Abscheidung von Katalysatorgiften, wie z. B. schwefelhaltigen Verbindungen und Eisencarbonylen, wurde es über die Massendurchflußmesser geregelt den einzelnen Reaktoren zugeführt. Nach dem Passieren der Katalysatorschicht wurden in einem Heißabscheider, der auf 150 bis 170 °C gehalten wurde, wachsartige Produkte abgeschieden. Vom Austritt dieser Heißabscheider konnten die Produktgase über auf 200 °C gehaltene Meßleitungen und ein Umschaltventil on-line den angeschlossenen Gaschromatographen oder der Abgasleitung zugeführt werden. Die Umschaltung erfolgte stündlich. Im ersten Gaschromatographen wurde dem heißen Gas eine Probe zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffanteile entnommen. Danach wurden die kondensierbaren

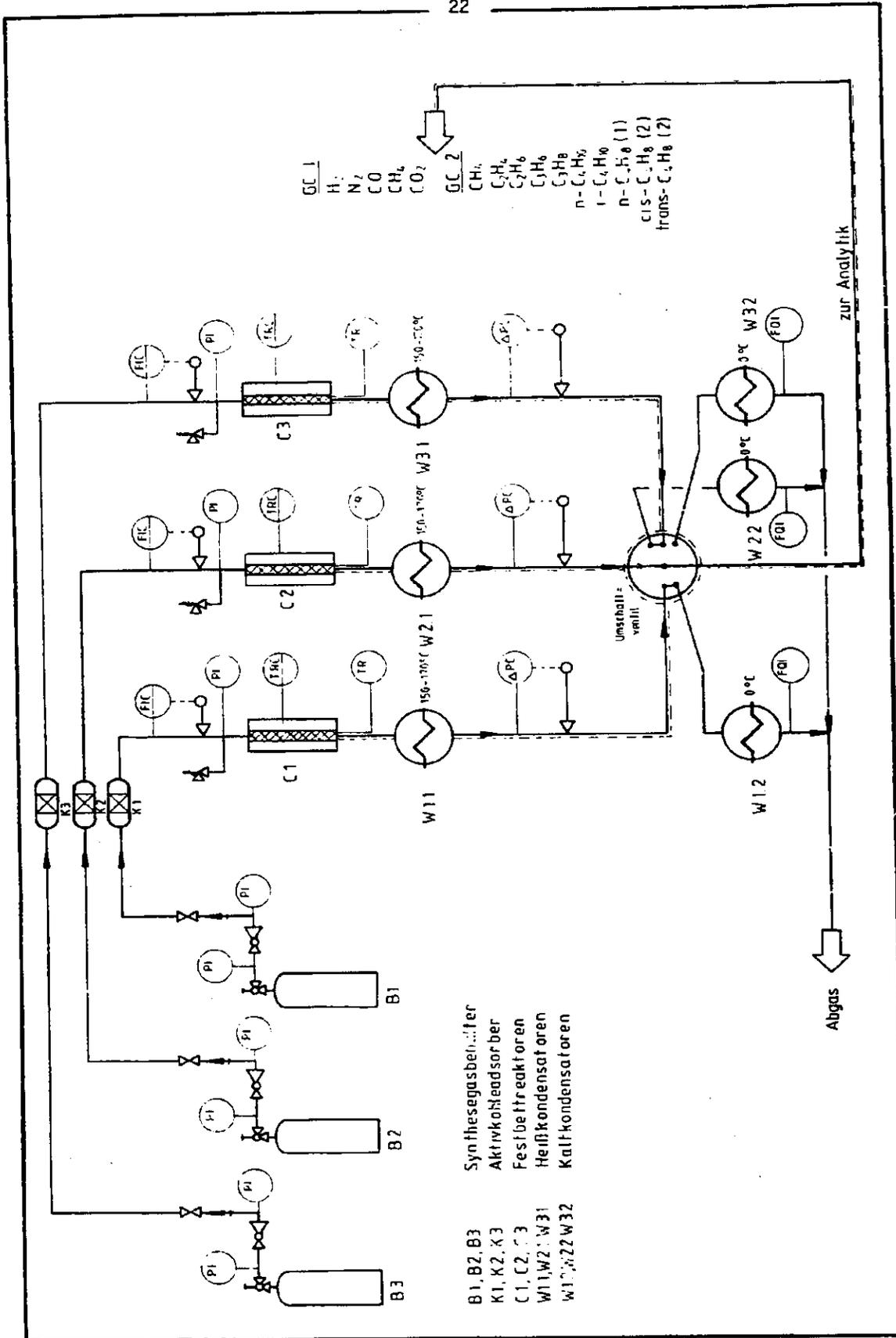


Abb. 3.2: RI-Fließbild der FT-Anlage mit Festbettreaktoren

organischen Anteile und das Wasser abgeschieden und das verbleibende Restgas einem zweiten Gaschromatographen zugeführt, von dem die Gehalte an H_2 , N_2 , CO , CO_2 und CH_4 bestimmt wurden. Einzelheiten über die gaschromatographischen Methoden sind dem nächsten Kapitel zu entnehmen.

3.2 Die FT-Versuchsanlage mit Flüssigphasereaktor

Kernstück dieser Anlage war ein Blasensäulenreaktor mit einem Fassungsvermögen von ca. 3 l Katalysatorsuspension. Der Innendurchmesser betrug 25 mm, die nutzbare Höhe 6 m. Als Werkstoff wurde der CO resistente Stahl Mo 8 verwendet.

Als Flüssigphase wurde FT-Hartwachs der Sasol benutzt, um Katalysatorgifte auszuschließen. Zur Temperierung wurde durch den Reaktormantel das Wärmeträgeröl Gilotherm S gepumpt, das thermisch bis 380 °C stabil ist.

Die Reaktionsbedingungen konnten in den folgenden Bereichen eingestellt werden:

- die Reaktionstemperatur von 200 bis 360 °C,
- der Reaktionsdruck von 1 bis 50 bar,
- das CO/H_2 -Verhältnis beliebig, vorzugsweise von 0,5 bis 2,
- das Kreislaufverhältnis von 0 bis 6,
- die Raumgeschwindigkeit von 150 bis 1 000 h^{-1} .

Das Kreislaufverhältnis ist der Quotient von rückgeführtem Restgasstrom zu eingesetztem Frischgasstrom. Die Raumgeschwindigkeit ist der auf das Reaktorvolumen bezogene Frischgasstrom unter Normbedingungen, gemessen in h^{-1} . Die Raumgeschwindigkeit durfte den Wert von 150 h^{-1} nicht unterschreiten, da sonst mit einem Absetzen des suspendierten Katalysators zu rechnen war. Die obere Grenze der Raumgeschwindigkeit war durch die Reaktorgeometrie bestimmt. Bei Blasensäulenreaktoren besteht die Gefahr, daß bei zu hohen Gasdurchsätzen die Flüssigphase ausgetragen wird.

Die Versuchsanlage ist in Abb. 3.3 dargestellt. Sie ähnelt sehr stark in ihrem Aufbau der zuvor beschriebenen Festbetтанlage, weist jedoch einige Besonderheiten auf. Diese sollen anhand des Fließbildes erläutert werden.

Kohlenoxid und Wasserstoff wurden Ringleitungen entnommen, über Aktivkohlefilter gereinigt und in der Anlage gemischt, so daß jedes gewünschte CO/H₂-Verhältnis eingestellt werden konnte. Zur Bestimmung der Volumenkontraktion wurde aus einem Druckzylinder ca. 10 % Stickstoff als Inertgas zugegeben. Die Frischgasleitung war direkt mit einem Gaschromatographen verbunden, um die Konstanz der Zusammensetzung zu überwachen. Stündlich wurde eine Frischgasprobe untersucht. Das Synthesegas wurde über einen Vorwärmer dem Reaktor zugeführt. Es trat am Fuß des Reaktors ein und wurde mit einer Fritte aus Sintermetall fein verteilt.

Der Füllstand der Blasensäule wurde durch eine mit radioaktiver Strahlung arbeitende Anzeige überwacht. Dies war notwendig um zu erkennen, ob insbesondere bei höherer Temperatur, bei niederem Druck oder bei hoher Raugeschwindigkeit Flüssigphase ausgetragen wurde, die dann nachgefüllt werden mußte. Am Kopf der Säule war zur Abscheidung mitgerissener Flüssigkeitströpfchen ein Expansionsgefäß mit Prallblechen als Beruhigungszone angebracht. Über eine Öffnung in diesem Kopf wurde im drucklosen Zustand der Reaktor mit der Katalysatorsuspension gefüllt.

In einem anschließenden Heißabscheider wurden die höher siedenden Anteile des Restgases kondensiert. Der Abscheider war mit Niederdruckdampf so temperiert, daß neben den Wachsen möglichst wenig Wasser und leichter siedende Produkte mitabgeschieden wurden. Die Wachse blieben flüssig und konnten über eine Entspannung heiß abgezogen werden. Dadurch war gewährleistet, daß im nachfolgenden Kaltkondensator die Kühlflächen nicht durch feste Wachsschichten blockiert wurden.

Die leichtersiedenden Produkte und das Reaktionswasser wurden unter Druck bei 20 bis 30 °C in einem Kaltkondensator abgeschieden. Sie konnten gleichfalls über eine Entspannung abgezogen werden. Detaillierte Kondensatuntersuchungen konnten nach Bedarf an der Universität Karlsruhe durchgeführt werden.

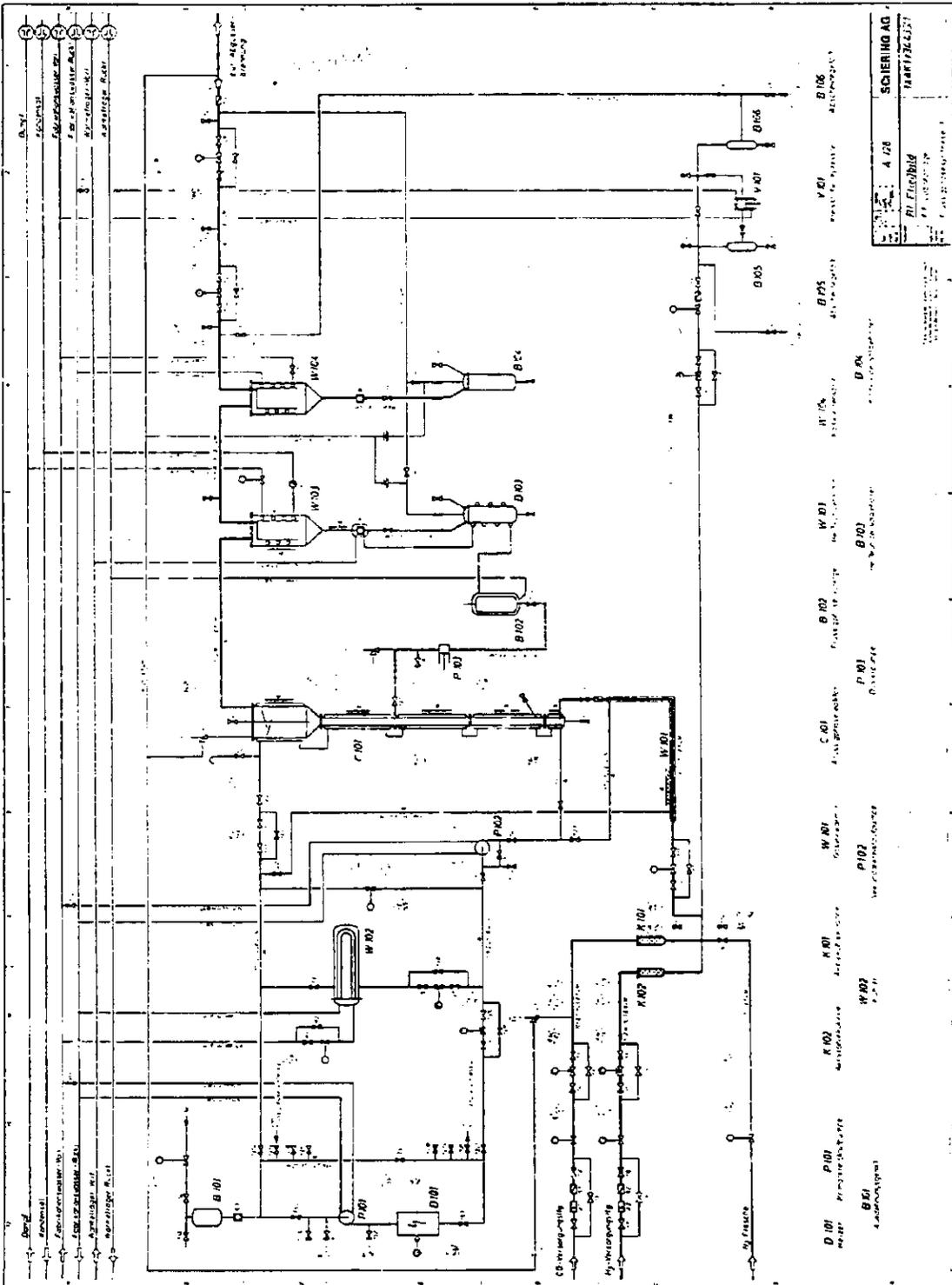


Abb. 3.3: RI-Fließbild der FT-Anlage mit Flüssigphasereaktor

Ein Teil des vom Kaltkondensator kommenden Restgases konnte über einen Kompressor dem Frischgas zugemischt und damit im Kreislauf geführt werden. Im Kreislauf anfallendes Flüssigprodukt wurde mit dem Kaltkondensat vereinigt.

Das verbleibende Restgas wurde entspannt, die Menge über eine Gasuhr gemessen, ein Teilstrom über eine Probenleitung zum Labor geführt und gaschromatographisch untersucht und die Restmenge einer Abgasverbrennung zugeleitet.

4 Versuchsauswertung

Bei der Auswertung der Versuchsläufe wird nach Korrelationen zwischen den Synthesebedingungen und den Syntheseergebnissen gesucht. Wichtige Größen für die Synthesebedingungen sind Katalysatoreigenschaften, wie chemische Zusammensetzung, Promotorgehalt, Gehalt an Zusatzstoffen, Herstellungsbedingungen, Art der Vorbehandlung und der Aktivierung, sowie die Reaktionsparameter, Temperatur, Druck, CO/H₂-Verhältnis, Raumgeschwindigkeit und Kreislaufverhältnis. Aufschluß über die wichtigsten Syntheseergebnisse, Umsatz Produktpalette und Ausbeute, ergibt die Auswertung der Frischgas- und der Restgas-Zusammensetzung. Aus dem Umsatz und der Produktpalette lassen sich Angaben über die Aktivität und die Selektivität der eingesetzten Katalysatoren in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen machen. Zur Ermittlung der Gaszusammensetzung bietet sich die Gaschromatographie als schnelle und genaue Analyseverfahren an.

4.1 Zusammensetzung der Produktströme

Das in die Reaktoren eintretende Frischgas enthält Wasserstoff, Kohlenoxid und inerten Stickstoff. Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich über den Inertanteil die Volumenkontraktion und damit der korrekte Umsatz ermitteln.

Nach der Reaktion enthält das austretende Restgas unverbrauchten Wasserstoff und Kohlenoxid, sowie Stickstoff und die Reaktionsprodukte Methan, C₂- bis C₄- und höhere Kohlenwasserstoffe, geringe Mengen an sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, Kohlendioxid und Wasser. Dieses Produktgemisch ließ sich nicht auf einer einzigen Trennsäule gaschromatographisch vollständig analysieren. Daher wurde mit zwei Säulen- und zwei Detektorarten gearbeitet.

Die Gase Wasserstoff, Kohlenoxid, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid wurden auf einer Kohlenstoffmolekularsiebsäule vom Typ B, Firma Chrompack, getrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) registriert. Die Länge der 1/8"-Säule betrug 2,5 Meter. Als Trägergas war Argon für diese Analyse am geeignetsten.

Die Anwendung eines WLD, wie sie durch die zu untersuchenden Gase erforderlich ist, setzt die Eichung mit einem externen Standard voraus. Bei der Eichung mit verschiedenen Testgasgemischen stellte sich nun heraus, daß der Korrekturfaktor des Wasserstoffs in diesem System nicht wie üblich konzentrationsunabhängig ist. Er hing linear von der Konzentration ab. Die Konstanten dieser Funktion sind bestimmt und auch in den Auswertungen berücksichtigt worden. Die Eichfaktoren wurden wöchentlich mit einem Eichgas bekannter Zusammensetzung der Firma Messer-Griesheim ermittelt.

Zur Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurde eine 2,5 m lange, mit Porapak S der Firma Chrompack gefüllte 1/8"-Säule benutzt. Trägergas war Helium. Als für Kohlenwasserstoffe selektiver Detektor kam ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz. Um eine gute Trennwirkung zu erreichen, mußte ein Temperaturprogramm gefahren werden. Es begann bei 50 °C, arbeitete mit einer Aufheizrate von 8 K/min und endete bei 200 °C mit einer restlichen Haltezeit von 4 Minuten.

Mit dieser Anordnung wurden Kohlenwasserstoffe bis C₈ registriert. Eine vollständige Auftrennung der Fraktionen war aber nur bis C₃ möglich. Schon in der C₄-Fraktion wird i-Buten nicht von Buten-1 getrennt. Wie an anderen Säulen gezeigt werden konnte und wie es auch aus dem sehr kleinen i-Butanpeak zu schließen war, konnte das i-Buten gegenüber dem Buten-1 vernachlässigt werden.

Eine weitere Schwierigkeit lag in der Trennung von n-Butan und trans-Buten-2. Auch hier konnte aber gezeigt werden, daß die cis- und trans-Konfiguration des Buten-2 in etwa gleichen Mengen gebildet werden. Daher war es möglich, durch Subtraktion des dem cis-Buten-2 entsprechenden Flächenanteils vom Summenpeak den Gehalt an n-Butan und trans-Buten-2 zu bestimmen.

Wie bekannt, ist bei Verwendung eines FID die Peakfläche eines Kohlenwasserstoffes dem Produkt aus Molenbruch und C-Zahl im Molekül direkt proportional. Diese Regel konnte durch Eichmessungen bestätigt werden und war die Basis für die Berechnung der Kohlenwasserstoffanteile im Restgas in Volumenprozent.

Da der Methanpeak sowohl in dem mit dem WLD als auch in dem mit dem FID erhaltenen Chromatogramm enthalten ist und ferner aus dem mit dem WLD erhaltenen Peak über Eichfaktoren der tatsächliche Methangehalt ermittelt werden kann, ist es möglich, beide Chromatogramme zu korrelieren und die genaue Zusammensetzung des Restgases bis C_8 zu berechnen.

Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden bei der Auswertung die Mittelwerte aus mehreren Analysen herangezogen. Damit konnten auch kleinere, durch äußere Einflüsse hervorgerufene Schwankungen in den Analyseergebnissen ausgeglichen werden.

Die durch dieses Vorgehen bedingte große Anzahl an Analysen konnte nur durch einen genauen Zeitplan der Analysenfolge sowie durch den Einsatz von Rechnern zur Integration und Weiterverarbeitung der großen Datenmengen bewältigt werden.

Eine WLD-Analyse, die, wie oben beschrieben, bei 110 °C isotherm ablief, dauerte 16 Minuten. Für die komplette, temperaturprogrammiert ablaufende FID-Analyse wurden ca. 50 Minuten - die Abkühlzeit auf die Starttemperatur eingeschlossen - benötigt. Mit drei Gaschromatographen wurden stündlich drei WLD- und zwei FID-Analysen durchgeführt.

Um einen Datensatz für die Flüssigphaseanlage zu erstellen, mußten für das Frischgas eine WLD- und für das Restgas eine WLD- und eine FID-Analyse durchgeführt werden. Da das Synthesegas für die Festbettreaktoren vorgemischt Druckflaschen entnommen wurde und in seiner Zusammensetzung bekannt war, genügten hier eine FID- und eine WLD-Analyse vom Restgas. Somit konnten durch den Parallelbetrieb von zwei mit FID ausgerüsteten und von einem mit WLD ausgerüsteten Gaschromatographen je ein vollständiger Datensatz für die Flüssigphase- und für die Festbetтанlage erstellt werden. Bei der Arbeit beider Anlagen fielen im 24 Stundenbetrieb - wie er für kontinuierliche katalytische Prozesse notwendig ist - täglich 120 auszuwertende Gaschromatogramme an.

Die Integration der Peakflächen und die Verbindung zusammengehörender Analysen zu einem Datensatz wurde mit Rechnern durchgeführt. Der Datensatz wurde ergänzt durch Angaben über Reaktionsbedingungen und andere Zusatzinformationen. Mit Hilfe eines Fortran-Programmes, das in Kap. 7 beschrieben ist, wurden eine Massenbilanz erstellt und Umsätze, Produktpaletten und Ausbeuten berechnet.

4.2 Ermittlung von Umsatz, Ausbeute und resultierender Produktraute

Wichtig für die Versuchsauswertung ist die Kenntnis der bei der Reaktion eingetretenen Volumenkontraktion. Diese wird durch Bestimmung des Stickstoffgehalts im Frisch- und Restgas ermittelt. Es besteht die für die Bilanzierung wichtige Beziehung

$$\frac{V_R}{V_F} = \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}}$$

Darin bedeutet

V_R = Restgasvolumen

V_F = Frischgasvolumen

x_{N_2} = Molenbruch des Stickstoffs im Frischgas

y_{N_2} = Molenbruch des Stickstoffs im Restgas

Die zur Berechnung der Versuchsergebnisse benötigten stöchiometrischen Massenbilanzen sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die 1. Gleichung gilt für die Bildung von Paraffinen und Olefinen bis C_4 aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Anteil der gebildeten höhermolekularen und sauerstoffhaltigen Verbindungen wird pauschal durch die 2. Gleichung ausgedrückt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen werden nur wenig sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet, so daß die Ungenauigkeit innerhalb des Analysenfehlers liegt. Parallel zur Synthesereaktion läuft eine Konvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff ab. Dieser Vorgang wird durch die 3. Gleichung ausgedrückt. Alle diese Teilgleichungen lassen sich in einer 4. allgemein gültigen stöchiometrischen Gleichung zusammenfassen. Aus dieser 4. Gleichung lassen sich die Bilanzierungsgleichungen für Kohlenmonoxid und für Wasserstoff ableiten. Der in der C_{5+} -Fraktion benötigte zusätzliche Hydrierwasserstoffanteil β , der den

Tab. 4.1: Bilanzierungsgleichungen für die FT-Synthese

| Stöchiometrische Gleichungen für die Umsetzungen pro Mol eingesetzten Synthesegases | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L n y_n \right] CO + \left[\frac{x_{H_2}}{y_{H_2}} \sum_{n=1}^L (2n+1-\alpha_n) y_n \right] H_2 \longrightarrow \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=2}^L \alpha_n y_n \right] C_n H_{2n} + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L (1-\alpha_n) y_n \right] C_n H_{2n+2} + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L n y_n \right] H_2O$ | |
| $[k] CO + (2+\beta) [k] H_2 \longrightarrow [k] CH_2(1+\beta) + [k] H_2O$ | |
| $\left[\frac{x_{CO}}{y_{N_2}} \right] CO + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2} \right] H_2O \longrightarrow \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2} \right] H_2 + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2} \right] CO_2$ | |
| $\left[\frac{x_{CO}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L n y_n + y_{CO} \right] CO + [k] \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L (2n+1-\alpha_n) y_n - y_{CO_2} \right] H_2 \longrightarrow \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=2}^L \alpha_n y_n \right] C_n H_{2n} + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L (1-\alpha_n) y_n \right] C_n H_{2n+2} + [k] CH_2(1+\beta) + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2} \right] CO_2 + \left[\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^L n y_n - y_{CO_2} \right] + [k] H_2O$ | |
| <p>Bilanzierungsgleichungen für Kohlenoxid und Wasserstoff</p> | |
| $x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO} = \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \left(\sum_{n=1}^L n y_n + y_{CO_2} \right) + k$ | |
| $x_{H_2} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{H_2} = \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \left[\sum_{n=1}^L (2n+1-\alpha_n) y_n - y_{CO_2} \right] + (2+\beta) k$ | |
| $(2+\beta) x_{CO} - x_{H_2} = \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \left[(2+\beta) y_{CO} - y_{H_2} - \sum_{n=1}^L (1-\alpha_n - \beta) y_n \right]$ | |
| | <ul style="list-style-type: none"> x_{N_2} = Molbruch des N₂ im Frischgas x_{H_2} = Molbruch des H₂ im Frischgas x_{CO} = Molbruch des CO im Frischgas y_{N_2} = Molbruch des N₂ im Restgas y_{H_2} = Molbruch des H₂ im Restgas y_{CO} = Molbruch des CO im Restgas y_{CO_2} = Molbruch des CO₂ im Restgas y_n = Molbruch der KW-Stoffe mit n C-Atomen im Restgas n = Zahl der C-Atome im Molekül α_n = Olefinanteil in der C_n-Fraktion k = Mole C in C₅₊-Produkten pro Mol Synthesegaseinsatz β = Mole Hydratwasserstoff pro Mol C in C₅₊-Produkten |

durch die Bildung von Paraffinen zusätzlich verbrauchten Anteil angibt, kann durch die empirische Gleichung

$$\beta = \frac{1 - \alpha_4}{5}$$

β = Hydrierwasserstoffanteil pro C in C_{5+} -Verbindungen
 α_4 = Olefingehalt der C_4 -Fraktion

näherungsweise angegeben werden.

Aus den Bilanzierungsgleichungen läßt sich k , der Molanteil an Kohlenstoff in den C_{5+} -Verbindungen, eliminieren. Durch Zusammenfassen entsteht die vollständige Bilanzgleichung, in die nur noch analytisch direkt erfaßbare Meßgrößen eingehen.

Die mit Meßfehlern behafteten Analysenwerte werden durch eine Ausgleichsrechnung korrigiert. Tabelle 4.2 enthält die Gleichungen für diese Molenbruchkorrektur. Es wird darin vorausgesetzt, daß der relative Meßfehler für alle Gasbestandteile gleich groß ist. Die Tabelle enthält alle Beziehungen zwischen den gemessenen und den korrigierten Molenbrüchen und die daraus resultierende Gleichung für die Korrektur der Molenbrüche.

Ist die Korrekturgröße Δ ermittelt, können die korrigierten Molenbrüche - Grundlage der weiteren Versuchsauswertung - berechnet werden.

Tabelle 4.3 enthält die Gleichungen für die Versuchsauswertung. Es sind alle zur Beurteilung von Katalysatoreigenschaften unter definierten Prozeßbedingungen erforderlichen Zielgrößen, soweit sie im Rahmen der Aufgabenstellung relevant sind, aufgeführt.

Frisch- und Restgasstrom können über die Stickstoffgehalte ineinander umgerechnet und mit den gemessenen Werten zur Überprüfung verglichen werden. Allen weiteren Aussagen wird ein inertgasfreies Synthesegas, hier Idealgas genannt, zugrunde gelegt.

Tab. 4.2: Gleichungen für die Molenbruchkorrektur

| Frischgas | Restgas |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $x_{\text{CO}} = x'_{\text{CO}} \frac{1 - \Delta}{\text{SF}}$ $x_{\text{H}_2} = x'_{\text{H}_2} \frac{1 + \Delta}{\text{SF}}$ $x_{\text{N}_2} = x'_{\text{N}_2} \frac{1 + \Delta}{\text{SF}}$ | $y_{\text{CO}} = y'_{\text{CO}} \frac{1 + \Delta}{\text{SR}}$ $y_{\text{H}_2} = y'_{\text{H}_2} \frac{1 - \Delta}{\text{SR}}$ $y_{\text{N}_2} = y'_{\text{N}_2} \frac{1 - \Delta}{\text{SR}}$ $y_{\text{CO}_2} = y'_{\text{CO}_2} \frac{1 + \Delta}{\text{SR}}$ $y_n = y'_n \frac{1 - \Delta}{\text{SR}}$ |
| $\text{SF} = 1 + (1 - 2 x'_{\text{CO}}) \Delta$ | $\text{SR} = 1 - \left[1 - 2 (y'_{\text{CO}} + y'_{\text{CO}_2}) \right] \Delta$ |
| $\Delta = \frac{\sqrt{4 a b + c^2}}{a - b - c} - a - b$ | |
| $a = \frac{x'_{\text{N}_2}}{y'_{\text{N}_2}} \left[(3 + \beta) y'_{\text{CO}_2} + (2 + \beta) y'_{\text{CO}} \right]$ $b = (2 + \beta) x'_{\text{CO}}$ $c = x'_{\text{H}_2} - \frac{x'_{\text{N}_2}}{y'_{\text{N}_2}} \left[y'_{\text{H}_2} + \sum_{n=1}^4 (1 - \alpha_n - n \beta) y'_n \right]$ | |
| <p>Es bedeuten:</p> <ul style="list-style-type: none"> x' gemessener Molenbruch im Frischgas y' gemessener Molenbruch im Restgas x korrigierter Molenbruch im Frischgas y korrigierter Molenbruch im Restgas Δ Korrekturgröße | |

Tab. 4.3: Gleichungen zur Versuchsauswertung

| | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Frischgasstrom | $\dot{V}_{FG} = \frac{y_{N_2}}{x_{N_2}} \dot{V}_{RG}$ | \dot{V}_{RG} = Restgasstrom in l (C ₁₊)/h | Idealgasstrom | $\dot{V}_{IG} = (x_{CO} + x_{H_2}) \dot{V}_{FG}$ |
| Umsätze in % vom Einsatz: | CO-Umsatz $u_{CO} = 100 \left[1 - \frac{x_{N_2} y_{CO}}{y_{N_2} x_{CO}} \right]$ | H ₂ -Umsatz $u_{H_2} = 100 \left[1 - \frac{x_{N_2} y_{H_2}}{y_{N_2} x_{H_2}} \right]$ | (CO+H ₂)-Umsatz $u_{IG} = 100 \left[1 - \frac{x_{N_2} (y_{H_2} + y_{CO})}{y_{N_2} (x_{H_2} + x_{CO})} \right]$ | |
| Umsatzverhältnis | $z_{CO/H_2} = \frac{x_{CO} u_{CO}}{x_{H_2} u_{H_2}}$ | CO ₂ -Anteil | $CO_2-A = 100 \frac{\frac{x_{H_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2}}{x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} (y_{CO} + y_{CO_2})}$ (% von C ₁₊) | |
| Selektivität für Kohlenwasserstoffe mit n C-Atomen (% von C ₁₊) | $S_n = 100 \frac{\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} n y_n}{x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} (y_{CO} + y_{CO_2})}$ | $S_{5+} = 100 - \sum_{n=1}^4 S_n$ | | |
| Zusammensetzung der C ₂ /C ₄ -Olefinfraktion: | Gehalt an Olefin mit n C-Atomen | $O_n = 100 \frac{n \alpha_n y_n}{\sum_{n=2}^4 n \alpha_n y_n}$ | | |
| Mittlere Molmasse durch C-Zahl: | $\bar{M} = M_{CH_2} \cdot \left[\sum_{n=1}^4 \frac{1 - \alpha_n}{n} S_n + \beta S_{5+} \right] \frac{M_{H_2}}{100}$ | | | |
| Zusammensetzung der Produktpalette in Massenprozent | Olefine mit n C-Atomen $m_{n, o} = \alpha_n S_n M_{CH_2} / \bar{M}$ | C ₅₊ -Produkte $m_{5+, p} = 100 - \sum_{n=1}^4 (m_{n, o} + m_{n, p})$ | | |
| | Paraffine mit n C-Atomen $m_{n, p} = (1 - \alpha_n) S_n (M_{CH_2} + M_{H_2}/n) / \bar{M}$ | | | |
| Ausbeuten in g pro m ³ Idealgaseinsatz unter Normbedingungen | C ₁₊ -Produkte $E_{1+} = \frac{1000}{22,414} \frac{x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} (y_{CO} + y_{CO_2})}{x_{CO} + x_{H_2}} \bar{M}$ | C ₂ /C ₄ -Olefine $E_O = E_{1+} \sum_{n=2}^4 m_{n, o}$ | | |
| Gasverbrauch in m ³ - bezogen auf Normzustand - pro kg C ₁₊ | $GV = 10 u_{IG} / E_{1+}$ | | | |
| Reumzeitausbeuten in g Produkt pro h und l Katalysatorsuspension (V _K) | C ₁₊ -Produkte $A_{1+} = \frac{E_{1+}}{1000} \frac{\dot{V}_{IG}}{V_K}$ | | | |
| Kondensat A _{KD} | Reaktionswasser A _{H₂O} | | | |
| $A_{K,n} = A_{1+} \left[1 - \frac{\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} \sum_{n=1}^4 n y_n}{x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} (y_{CO} + y_{CO_2})} \right] \frac{M_{CH_2} + \beta M_{H_2}}{\bar{M}}$ | $A_{H_2O} = A_{1+} \left[1 - \frac{\frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} y_{CO_2}}{x_{CO} - \frac{x_{N_2}}{y_{N_2}} (y_{CO} + y_{CO_2})} \right] \frac{M_{H_2O}}{K}$ | | | |

Für die Beurteilung der Syntheseigenschaften eines Katalysators sind die Umsätze eine wichtige Größe. Aus wirtschaftlichen Gründen muß ein hoher Umsatz angestrebt werden, da die Synthesegaskosten einen hohen Anteil an den Gesamtkosten haben. Auch aus technischen Gründen ist ein hoher Umsatz anzustreben, um Mehrstufenbetrieb und Kreislaufführung zu minimieren. Eine hohe Konzentration der Wertprodukte im Produktstrom erleichtert die Aufarbeitung wesentlich. Die Kohlenoxidumsätze liegen im allgemeinen höher als die Wasserstoffumsätze, obwohl nach der Stöchiometrie mehr Wasserstoff als Kohlenoxid verbraucht werden müßte. Die als Folgereaktion ablaufende Konvertierung von Kohlenoxid mit dem Reaktionswasser ist hauptsächlich für diesen Effekt verantwortlich. Diese beiden Reaktionen bestimmen überwiegend das Umsatzverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff und den Kohlendioxidanteil im Restgas. Dieser Kohlendioxidanteil ist ein Maß für den Umsatz bei der Konvertierungsreaktion.

Von großer Bedeutung sind die Selektivitäten der einzelnen Fraktionen. Sie geben die Verteilung des Kohlenstoffs in C_{1+} -Verbindungen wieder. Für die vorliegende Untersuchung war die Selektivität an C_2/C_4 -Olefinen von großer Bedeutung, ferner die Zusammensetzung dieses Olefinmisches und die Ausbeute an C_2/C_4 -Olefinen bezogen auf 1 Nm^3 eingesetztem CO und H_2 . Wichtig für die Beurteilung des Prozesses ist außerdem die Methanselectivität und der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen. Von Interesse ist weiterhin die Endständigkeit der Olefin-Doppelbindungen und der Verzweigungsgrad der Kohlenstoffkette in der Produktpalette, beides ablesbar an der Zusammensetzung der C_4 -Fraktion.

Die Tabelle enthält ferner eine Gleichung zur Berechnung der mittleren Molmasse pro C-Atom im Molekül. Mit dieser Größe können die Selektivitäten in Massenprozent umgerechnet werden. Mit der mittleren Molmasse kann auch die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen, bezogen auf 1 Nm^3 eingesetztem CO und H_2 , berechnet werden. Weitere wichtige Kenngrößen sind

- Synthesegasverbrauch pro kg Syntheseprodukt,
- Raumzeitausbeute,
- Ausbeute an Kondensaten (C_{5+}),
- Menge des gebildeten Reaktionswassers.

5 Ergebnisse mit Mangan/Eisen-Katalysatoren

Für die Untersuchungen werden eine Reihe von Mangan/Eisen-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unterworfen. Bei der Herstellung dieser Katalysatoren wurde das Mangan/Eisen-Verhältnis variiert. In einigen Fällen wurde Kaliumkarbonat als Promotor in unterschiedlichen Konzentrationen hinzugefügt. Es wurde auch versucht, durch Zusatz von dritten Komponenten, wie Silber, Kupfer, Zinkoxid und Magnesiumoxid, die Katalysatoreigenschaften zu verändern. Außerdem wurde der Frage nachgegangen, wie weit eine thermische Vorbehandlung oder die Art und Weise der Aktivierung für das Syntheseergebnis von Bedeutung sind. Durch Variation der Reaktionsbedingungen wurde der Einfluß dieser Bedingungen auf den Umsatz und die Selektivität untersucht. Es wurden das CO/H₂-Verhältnis im Frischgas, die Reaktionstemperatur, der Reaktionsdruck und der Synthesegasdurchsatz in weiten Bereichen verändert. Ein Vergleich der Ergebnisse im Festbett- und im Flüssigphasenreaktor sollte zeigen, wie stark das Syntheseergebnis von der Wahl des Reaktortyps abhängt.

5.1 Katalysatorherstellung und Formierung

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wurde mit Fällungskatalysatoren gearbeitet, da sie leicht und gut reproduzierbar herzustellen sind. Es ist prinzipiell möglich, auch Schmelz- oder Legierungskatalysatoren einzusetzen, doch ist deren Herstellung aufwendig, in kleinen Ansätzen nicht gleichmäßig und nur schwer wiederholbar.

Bei der Herstellung der Katalysatoren wurde von den Metallnitrat ausgegangen, da sie kein vergiftendes Anion enthalten und zudem relativ preisgünstig sind. Die Salze wurden in Form ihrer Hydrate als $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ und als $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ eingesetzt. Es wurde vorzugsweise mit Metallkonzentrationen (gerechnet als Mn oder Fe) von 100 bis 150 g/l gearbeitet. Die fertige Metallsalzlösung war möglichst schnell zu verarbeiten, da in ihr anscheinend Redoxreaktionen zwischen Mangan (II) und Eisen (III) sowie eine langsame Bildung von Isopolybasen des Eisens abliefen, die die Reproduzierbarkeit der Herstellung erschwerten.

Als Fällungsmittel wurde eine 6 bis 7 normale Ammoniaklösung verwendet. Sodalösungen wurden nicht benutzt, da sie zur Bildung von Mangankarbonaten, die sich schwerer aktivieren ließen, führten. Eine Fällung mit Natronlauge hat sich ebenfalls nicht bewährt, da die Niederschläge sehr schleimig waren und sich nur schwer filtrieren ließen.

5. 1.1 Kontinuierliche Fällung

Eine gezielte und reproduzierbare Herstellung von Mangan/Eisen-Katalysatoren ließ sich im kontinuierlichen Betrieb erreichen, in dem die wichtigsten Fällungsparameter pH-Wert, definierte Aufheizzeit, Verweilzeit, enge Verweilzeitverteilung und gleichmäßige Fällung einstellbar waren. Es war notwendig, daß zu einer möglichst vollständigen Fällung - ohne daß eine Komplexierung des Mangans durch überschüssiges Ammoniak eintrat - der pH-Wert im Bereich von 6,95 bis 7,05 lag. Die Endtemperatur von 80 bis 100 °C sollte möglichst schnell erreicht werden, die mittlere Verweilzeit möglichst kurz sein. Um eine hohe Einheitlichkeit der Fällung, kleine Kristallitgrößen, große spezifische Oberflächen und damit hohe Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu erreichen, wurde ein enges Verweilzeitspektrum angestrebt.

Um diesen Forderungen zur kontinuierlichen, reproduzierbaren Herstellung von Fällungskatalysatoren zu entsprechen, wurde eine Fällungsapparatur mit einem Cellular- oder Zonenreaktor eingesetzt. Der Reaktor (Abb. 5.1) mit einem Volumen von 20 ml bestand aus einem von außen beheizbaren Glasrohr mit einem 14stufigen Blattrührer aus Edelstahl. Für die Dimensionierung gilt erfahrungsgemäß, daß die Kantenlänge d_r der quadratischen Rührerblätter die Hälfte des Reaktordurchmessers D betragen soll und der Abstand zwischen den Rührerblättern ebenfalls d_r betragen soll (Abb. 5.2). Mit einer solchen Anordnung können aufgrund der Ausbildung von scharfen Rührzonen mit geringer Rückvermischung bis zu 2 theoretische Stufen pro Rühreinheit erreicht werden, d. h. bei optimalem Strömungsverhalten sollte das Verweilzeitspektrum einer 28stufigen Rührkesselkaskade erzielt werden.

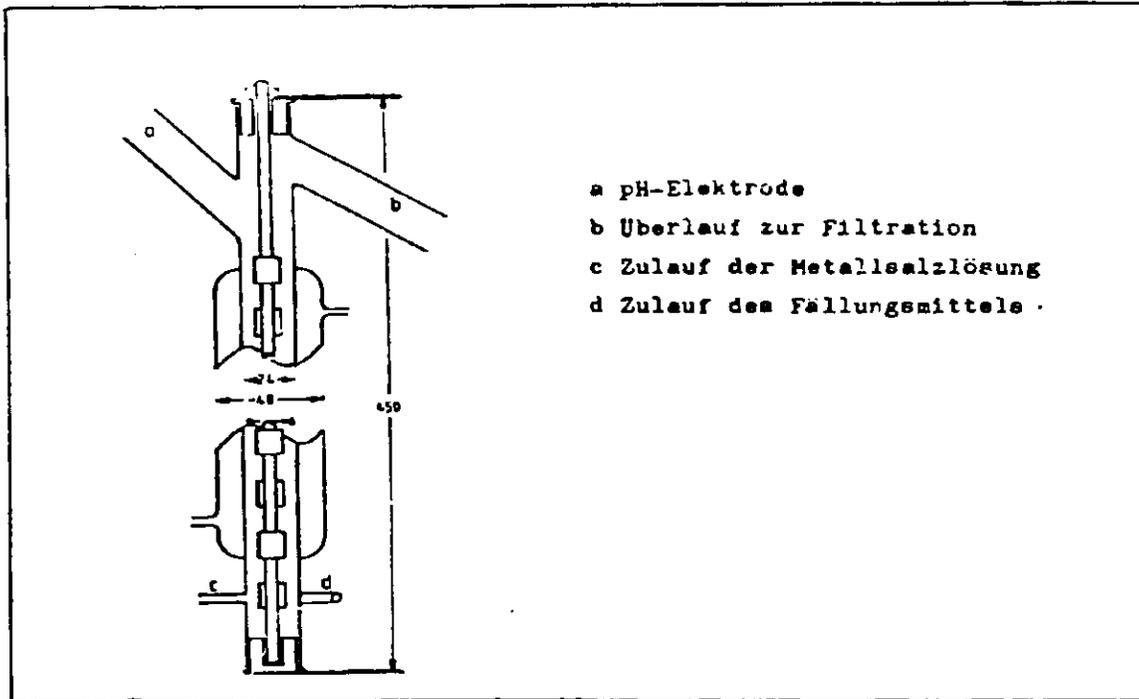


Abb. 5.1: Aufbau des Zonenreaktors zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungskatalysatoren

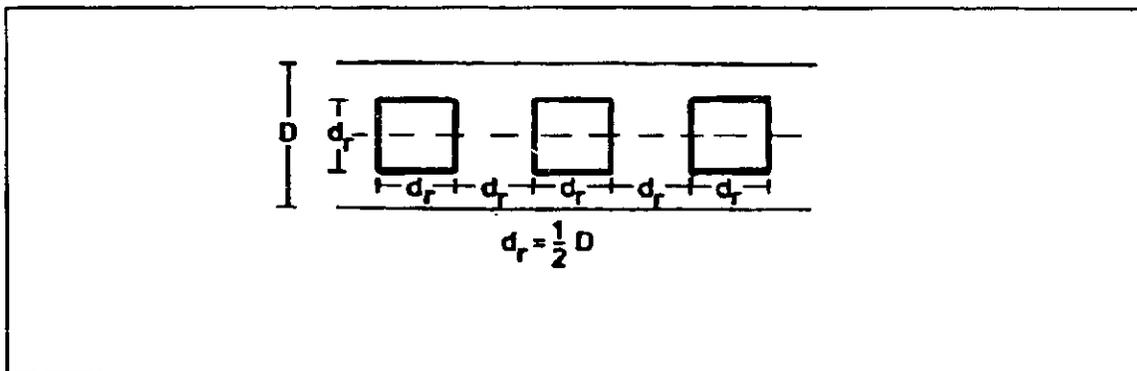


Abb. 5.2: Geometrie des Zonenreaktors

Um dies zu erreichen, ist für einen gegebenen Durchsatz eine optimale Rührerdrehzahl zu ermitteln. Die Verweilzeitspektren für verschiedene Rührerdrehzahlen, ermittelt durch pH-Sprungmarkierung, zeigt Abb. 5.3. Um eine möglichst gleichmäßige Fällung bei hohem Durchsatz zu erreichen, wurde mit hohen Drehzahlen von 400 bis 1 000 min^{-1} gearbeitet.

Die gesamte Fällungsapparatur ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Metallsalzlösung, die Ammoniaklösung und eine eventuelle Zusatzlösung (Magnesium- oder Zinksalze) wurden über Schlauchpumpen den Vorratsbehältern B1 bis B3 entnommen und über Vorwärmer tangential eingespeist. Der pH-Wert der Metallsalzlösung am Eintritt betrug 0,8 bis 1,4, der der Ammoniaklösung 11,4 bis 12,0 bei einer Eintrittstemperatur von 60 bis 80 °C. Die mittlere Verweilzeit wurde über den Durchsatz an den Schlauchpumpen eingestellt. Die Austrittstemperatur von 90 bis 100 °C und der pH-Endwert von 6,95 bis 7,05 wurden am Reaktorkopf gemessen. Die Katalysatorsuspension strömte über einen Überlauf direkt zur Filtration.

Mit dieser Anlage konnten maximal 24 l/h Metallsalzlösung, das entspricht etwa 2,4 kg/h Metall, verarbeitet werden. Die geschwindigkeitsbegrenzenden Vorgänge bei der Fällung waren der Wärmedurchgang im Vorwärmer und im Reaktor bei hohen Durchsätzen.

Die aus dem Überlauf des Fällungsreaktors austretende Katalysatorsuspension wurde über ein Glasrohr direkt auf Filternutschen geleitet. Hier wurden die Metallhydroxide heiß abfiltriert, nitratfrei gewaschen und anschließend trocken gesaugt.

Die Endtrocknung wurde bei 130 °C im Vakuum durchgeführt. Der Katalysator wurde entweder auf Aluminiumblechen 5 bis 8 mm stark ausgestrichen oder in Aluminium-Lochblechen für die Verwendung im Festbettreaktor formgetrocknet.