



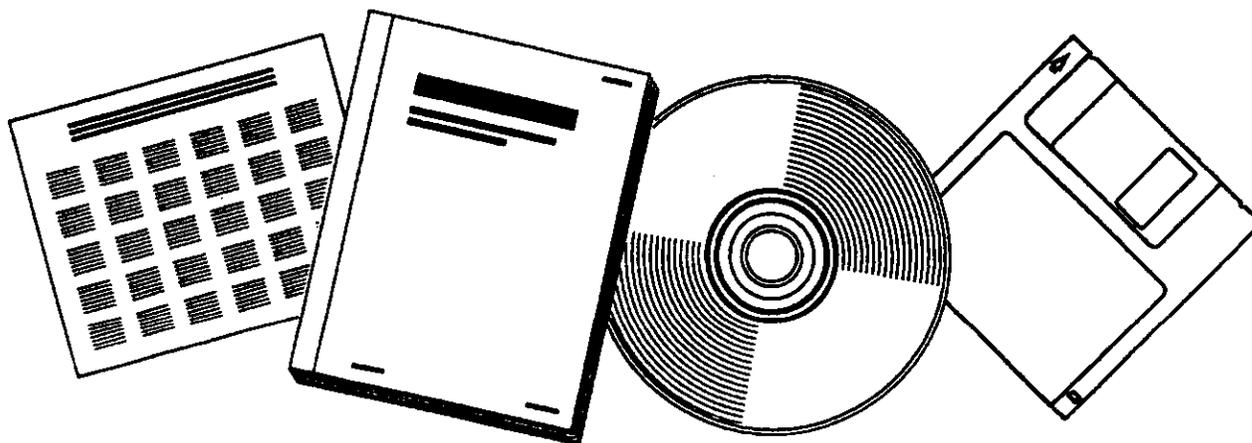
DE86750494

NTIS[®]
Information is our business.

**BASIC RESEARCH FOR THE SELECTIVE GUIDANCE
OF THE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS (FTS).
PHASE 2**

**BUNDESMINISTERIUM FUER FORSCHUNG UND
TECHNOLOGIE, BONN (GERMANY, F.R.)**

SEP 1985



**U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
National Technical Information Service**

BMFT-FB-T--85-090

DE86 750494

BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE

FORSCHUNGSBERICHT T 85-090
TECHNOLOGISCHE FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG
- NICHTNUKLEARE ENERGIETECHNIK -

GRUNDLAGENFORSCHUNG ZUR SELEKTIVEN FÖHRUNG
DER FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE (FTS)
PHASE II

VON

PROF. DR. MILOS RALEK

INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT
BERLIN

GESCHÄFTSFÜHRENDE R DIREKTOR:
PROF. DR. PETER HUGO

September 1985

MASTER

mg
DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

Berichtsblatt

1. Berichtsnr. BMFT-FB- T 85-090	2. Berichtst. Schlußbericht	3. Nichtnukleare Energietechnik	
4. Titel des Berichts Grundlagenforschung zur selektiven Führung der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Phase II			
5. Autor(en) (Name, Vorname) Ralek, Milos	6. Abschlußdatum des Vorhabens Dezember 1983	7. Veröffentlichungsdatum September 1985	
8. Durchführende Institution (Name, Adress) Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin Straße des 17. Juni 135 D 1000 Berlin 12	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	10. Förderungsnummer 03E5173B	
	11. Seitenzahl 73	12. Literaturangaben 57	
	13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2	14. Tabellen 16	15. Abbildungen 15
	16. Zusätzliche Angaben Folgebericht zu BMFT-FB-T 81-144		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)			
18. Kurzfassung <p>Das Syntheseverhalten des von Kölbel und Tillmetz erfundenen Mangan-Eisen-Katalysators für die selektive Führung der Fischer-Tropsch-Synthese in Richtung kurzkettiger Olefine wurde mit einem stochastischen Optimierungsverfahren stabilisiert.</p> <p>Die in der Flüssigphasensynthese erreichbare Ausbeute an C_2-C_4-Olefinen liegt bei 50-65 g pro Nm^3 des umgesetzten Synthesegases. Die Produktverteilung gehorcht der Schulz-Flory-Verteilung und ist durch reaktionstechnische Maßnahmen nur gering zu beeinflussen.</p> <p>Die Umsetzung des Synthesegases an Mischkatalysatoren bestehend aus dem Mangan-Eisen-Katalysator und dem H-ZSM-5 Zeolith führt zu aromaten- und isomenreichen Kohlenwasserstoffgemischen. Ausgehend von diesen Resultaten wurden Grundlagen für die einstufige direkte Flüssigphasensynthese von klopf-festen Treibstoffen erarbeitet.</p> <p>Anhand eines Modells wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, mit denen der Einfluß von Betriebsparametern auf Umsatz und Reaktorleistung in technischen Suspensionsreaktoren ermittelt werden kann.</p> <p>Für die direkte Umsetzung von Synthesegasen mit sehr hohem Kohlenmonoxidgehalt wurde eine neue Prozeßvariante der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese entwickelt.</p>			
19. Schlagwörter Selektive Fischer-Tropsch-Synthese, Flüssigphasensynthese, Neue Prozeßvarianten			
20.	21.	22. Preis DM 15,50 + MWSt.	

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Karlsruhe, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

Document Control Sheet

1. Report No. BMFT-FB- T 85-090	2. Type of Report Final Report	3. Non-ru. technol.	4. 7
5. Report Title Basic research for the selective guidance of the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Phase II			
6. Author(s) (Family name, First Name(s)) <p style="text-align: center;">Ralek, Milos</p>		8. End of Project December 1983	
7. Publication Date September 1985		9. Originator's Report No.	
10. Performing Organization (Name, Address) Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin Straße des 17. Juni 135 D 1000 Berlin 12		10. Reference No. 03E5173R	
11. Performing Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		11. No. of Pages 73	
12. Supplementary Notes Report following to BMFT-FB-T 81-144		12. No. of References 57	
13. Presenting Office (Name, Address) 		13. No. of Tables 16	
14. Abstract <p>The synthesis behaviour of the manganese-iron catalyst, developed by Kölbel and Tillmetz, for the selective guidance of the Fischer-Tropsch synthesis to produce short-chained olefins was stabilized using a stochastic optimization process. In the liquid phase synthesis, yields of 50-65g C₂ - C₄ olefins could be obtained per normal cubic meter of converted syngas. The product distribution corresponds to the Schulz-Flory distribution and can only be slightly influenced by technical measures applied to the reaction. The conversion of synthesis gas using mixed catalysts consisting of manganese-iron catalyst and the H-ZSM zeolite leads to hydrocarbon mixtures rich in aromatics and isomers. Based on these results, data for the direct, single-stage liquid phase synthesis of antiknock fuel were worked out. Simulations were carried out using a model and with these calculations the effect of operating parameters on the conversion and reaction performance in commercial suspension reactors can be determined. A new process variant of the Fischer-Tropsch liquid phase synthesis was developed for the direct conversion of syngas containing a very high proportion of carbon monoxide.</p>		13. No. of Figures 15	
15. Keywords Selective Fischer-Tropsch synthesis, liquid phase synthesis, new process variants.			
20.		21.	
22. Price DM 15,50			

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungsreaktor, D 7514 Egermann-Lochhausen 2

Inhaltsverzeichnis

1.0	Aufgabenstellung	6
2.0	Stand der Wissenschaft und Problemstellung 1980, Aufstellung des Forschungsprogramms 1980-1983	6
3.0	Arbeitsvoraussetzungen	9
4.0	Arbeitsablauf	10
5.0	Erzielte Ergebnisse zu den einzelnen Punkten des Forschungsprogramms	10
6.0	Zusammenfassende Darstellung der durchgeführten Forschungsarbeiten	13
6.1	Weiterentwicklung des Katalysatorsystems Mangan-Eisen	13
6.2	Vertiefte Untersuchung der Mikrokinetik	25
6.3	Weiterentwicklung des Katalysatorsystems Mangan- Eisen auf drei und mehrere Komponenten	34
6.4	Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese im Blasensäulenreaktor (Kölbel-Reaktor)	38
7.0	Stand der Arbeiten Ende 1983	68
8.0	Verwertbarkeit der Ergebnisse	68
9.0	Während der Durchführung bekanntgewordene Entwicklungen bei anderen Stellen	68
10.0	Zusammenstellung der in den Jahren 1980-1984 im Zusammenhang mit dem Forschungsvorhaben durchgeführten Arbeiten, publizierten Ver- öffentlichungen und gehaltenen Vorträgen	68

1.0 Aufgabenstellung

Das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war die Fortführung und Vertiefung der Arbeiten, die im Rahmen des Forschungsvorhabens mit dem Förderkennzeichen 03E5173A/ETS0004A in den Jahren 1976 - 1979 durchgeführt wurden. Dieses Forschungsvorhaben (1) hatte die Entwicklung von Katalysatoren des Mangan-Eisen-Typus für die selektive Führung der Fischer-Tropsch-Synthese in Richtung kurzkettiger Olefine und ihren Einsatz in dem Flüssigphasenverfahren zum Schwerpunkt. Durch grundlegende Untersuchungen zur Kinetik und zum Stofftransport in der Flüssigphase sollten Voraussetzungen für eine optimale Reaktionslenkung des Flüssigphasenverfahrens geschaffen werden und hiermit ein alternativer Weg zur Herstellung von Chemierohstoffen auf Kohlebasis erarbeitet werden.

2.0 Stand von Wissenschaft und Technik 1980

Im Vordergrund der seit 1975 durch den Bundesminister für Forschung und Technologie geförderten Entwicklungsarbeiten stand weiterhin die Erzeugung kurzkettiger Olefine. Die Forschungsarbeiten konzentrierten sich überwiegend auf die Entwicklung von selektiven Katalysatoren. Für die selektive Führung der Fischer-Tropsch-Synthese in Richtung kurzkettiger Olefine kam eine Reihe modifizierter Katalysatoren zum Einsatz. Die konventionellen Katalysatoren waren dadurch gekennzeichnet, daß der syntheseaktiven Fischer-Tropsch-Komponente noch andere Oxide von Übergangsmetallen (Mangan, Vanadium, Titan, Chrom, Wolfram etc.) hinzugefügt wurden (2). Selektive Katalysatorsysteme - wenn auch ohne Angabe der Zusammensetzung - wurden von der Ruhrchemie AG (3) und von Schering AG (4) vorgestellt. Über die Entwicklungen in den USA berichteten mehrere Arbeiten (5). Eine Besonderheit stellten die Eisen-Whisker Katalysatoren dar (6). Weitere nicht-konventionelle selektive Katalysatorsysteme sind in (2) zusammengestellt. Mit den selektiven Katalysatoren konnte die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen zwar gesteigert werden, jedoch es ist nicht

gelingen, einen gewissen Grenzwert zu überschreiten. Die von Schering AG durchgeführten vergleichenden Messungen an einigen, in der Bundesrepublik entwickelten Katalysatoren ergaben Ausbeuten von 52 bis 68 g C₂-C₄-Olefine pro Nm³ des Synthesegases beim 80%igen Umsatz (4).

Während der Entwicklung von selektiven Katalysatorsystemen weltweit eine große Aufmerksamkeit gewidmet wurde, waren verhältnismäßig kleine Fortschritte bei der Entwicklung des Flüssigphasenverfahrens zu verzeichnen. Zur Dimensionierung und Auslegung von Blasensäulenreaktoren benötigt man außer Kenntnissen vom Reaktionssystem Zugang zu Betriebsparametern, die nicht direkt einstellbar sind, sondern sich als Folge der vorgegebenden, einstellbaren Parameter wie Druck, Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit der Phasen selbst einstellen. Dazu gehören der relative Gasgehalt, die Phasengrenzfläche, Durchmischungskoeffizienten und Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten. Hierzu wurden erstmals entsprechende Korrelationsbeziehungen aufgestellt (7), die unter den Betriebsbedingungen der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese in Technikum-Reaktoren verlässliche Daten zu berechnen ermöglichen.

2.1 Problemstellung 1980

Der nächste Schritt zur Entwicklung der selektiven Mangan-Eisen-Katalysatoren mußte sein, den bislang lediglich durch empirische Fakten gewonnenen Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen der Katalysatoren und deren strukturellen Eigenschaften, Aktivität und Selektivität zu quantifizieren. Hier kam das Problem hinzu, diese Katalysatoren reproduzierbar hinsichtlich Aktivität und Selektivität herzustellen und zu optimieren (8).

Die Erweiterung des Katalysatorsystems mit den Grundmetallen Mangan/Eisen auf drei bzw. mehrere Komponenten war eine sinnvolle Ergänzung bei der Suche nach selektiven Katalysatoren.

Die Untersuchungen der Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese im Festbettreaktor wurden an klassischen Katalysatoren auf Kobalt-, Nickel- und Eisenbasis durchgeführt, und zwar in einem Druckbereich bis zu 25 - 30 bar (9). Um das Syntheseverhalten des Mangan-Eisen-Katalysators mit den klassischen Katalysatoren vergleichen zu können, war es zweckmäßig kinetische Untersuchungen für diesen neuen Katalysatortyp einzuleiten. Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Entwicklungen einer neuen Kohlevergasergeneration, die im Druckbereich bis zu 100 bar betrieben werden kann, war es von Interesse, die kinetischen Untersuchungen auf diesen Druckbereich zu erweitern.

Da es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese nicht um eine Elementarreaktion, sondern um ein sehr komplexes System von Parallel- und Folgereaktionen handelt, läßt sich auch bei rein mikrokinetischen Messungen im differentiellen Reaktor nichts über die Kinetik der Einzelschritte aussagen. Denn bei Messungen, die im Fließgleichgewicht ausgeführt werden, laufen alle hintereinandergeschalteten Elementarschritte mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Daher sollten Untersuchungen mit Hilfe der "transient response method" (10) eingeleitet werden, die direkt quantitative Aussagen über Ausmaß und Geschwindigkeit der Adsorption von Edukten, Oberflächenreaktion und Desorption von adsorbierten Spezies und Produkten liefern. Die Kenntnis über den Ablauf der Primärschritte an der Katalysatoroberfläche könnte für die selektive Führung der Synthese behilflich sein.

Die Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese im Blasen-säulenreaktor (11) sollte vor allem zwei Ziele verfolgen. Zum einen müßten die Tendenzen der reaktionstechnischen Einflußgrößen in noch größeren Bereichen untersucht werden als bisher (7). Zum anderen war durch die Fortentwicklung der Mangan-Eisen-Katalysatoren eine Überprüfung der bisher gewonnenen Erfahrungen angezeigt, da zu erwarten war, daß die neuen Kontakte unter anderen reaktionstechnischen Bedingungen günstigere

Betriebsparameter haben als das bei den älteren Katalysatoren der Fall war.

2.2 Aufstellung des Forschungsprogramms für die Jahre 1980 - 1983

Die dargestellte Problemstellung führte 1980 zur Aufstellung des Forschungsprogramms, das in folgende Punkte gegliedert wurde:

- 2.2.1 Weiterentwicklung des Katalysatorsystems Mangan-Eisen
- 2.2.2 Vertiefte Untersuchung der Makro- und Mikrokinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion an Mangan-Eisen-Katalysatoren
- 2.2.3 Untersuchung der Kinetik der Einzelreaktionsschritte und der Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese mit Hilfe der Transient-Response-Methode
- 2.2.4 Erweiterung des Katalysatorsystems Mangan-Eisen auf drei und mehr Komponenten
- 2.2.5 Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese im Blasensäulenreaktor

3.0 Arbeitsvoraussetzungen

Die Arbeiten zu diesem Forschungsprogramm wurden im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Dies erfolgte zum überwiegenden Teil im Rahmen von Diplom- und Doktorarbeiten.

Der Forschungspunkt 2.2.5 wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W.-D. Deckwer, Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, bearbeitet.

Die Finanzierung der Sach- und Personalkosten wurde zum Teil vom Bundesministerium für Forschung und Technologie übernommen.

4.0 Arbeitsablauf

Die Details von Arbeitsablauf und Zeitplan können den halbjährlich vorgelegten Zwischenberichten entnommen werden.

5.0 Erzielte Ergebnisse zu den einzelnen Punkten des Forschungsprogramms

Zu Punkt 2.2.1

Das Syntheseverhalten der Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren wurde mit Hilfe einer stochastischen Optimierungsmethode auf einem wesentlich höheren Aktivitätsniveau bei gleichbleibender Selektivität wie vorher (1) stabilisiert. Mit Anwendung von magnetochemischen und spektroskopischen Methoden wurde die Phasenzusammensetzung des aktiven Katalysators geklärt. Durch modellmäßige Betrachtungen wurde gezeigt, daß die Selektivitätserhöhung von diesem und ähnlichen Katalysatortypen in Richtung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe mit einer erhöhten und unerwünschten Methanproduktion verbunden werden muß. Diese Tatsache wurde an schwefelvorbelegten Eisen-Mangan-Katalysatoren experimentell demonstriert.

Zu Punkt 2.2.2

Die mikrokinetischen Untersuchungen der Fischer-Tropsch-Reaktion an Mangan-Eisen-Katalysatoren im Mitteldruckbereich (Kreislauf-Festbettreaktor) zeigten, daß die Erhöhung des Synthesedruckes nur bis zu 30 bar sinnvoll ist. Diese führt zu einem deutlichen Anstieg der Umsetzungsgeschwindigkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Druckanstieg hat eine Zunahme der Bildungsgeschwindigkeiten von Paraffinen und Alkoholen zur Folge. Die Geschwindigkeit, mit der ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, bleibt konstant. Ein Vergleich

der bei unterschiedlichen Synthesedruckten erhaltenen Zeitgesetze zeigt, daß der Druck nur geringen Einfluß auf die Reaktionsordnungen bezüglich Wasserstoff und Kohlenmonoxid hat. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids ist auch bei erhöhtem Druck dem Wasserstoffpartialdruck direkt proportional. Die Aktivierungsenergien der Bildungs- und Umsetzungsgeschwindigkeiten liegen im Bereich 90 - 100 kJ/mol.

Zu Punkt 2.2.3

Das Übergangsverhalten des Systems von einem stationären Zustand nach eingeleiteter Perturbation zu einem neuen stationären Zustand hat einen komplizierten Verlauf mit einer Zeitdauer bis zu einigen Stunden. Vermutlich werden nicht nur die Reaktionen an der Katalysatoroberfläche sondern auch die im Volumen ablaufenden Prozesse einbezogen. Eine quantitative Behandlung solcher Antwortfunktionen ist nicht durchführbar. Daher konnten keine Aussagen über die Kinetik der Einzelschritte an der Katalysatoroberfläche gemacht werden.

Zu Punkt 2.2.4

Die Bemühungen, die Selektivität der Mangan-Eisen-Katalysatoren durch Schaffung einer besonderen Katalysatortextur zu verbessern, führten zuletzt zur Entwicklung von Katalysatorsystemen zur direkten Synthese von aromatenreichen Kohlenwasserstoffgemischen aus dem Synthesegas. Der Ablauf der an Mangan-Eisen- und H-ZSM 5-Mischungskatalysatoren parallel verlaufenden Reaktionen wurde geklärt.

Zu Punkt 2.2.5

Das Syntheseverhalten des optimierten Mangan-Eisen-Katalysators wurde in einem Blasensäulen-Reaktor von 3,8 cm Innendurchmesser untersucht. Die Verteilung der Produktkohlenwasserstoffe, die einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht, ist weitgehend von der Temperatur (282 - 303°C), der Raume-

schwindigkeit ($600 - 1600 \text{ h}^{-1}$) und dem CO/H_2 -Eingangsverhältnis unabhängig, so lange das letztere größer als 1,3 ist. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit liegt bei 0,67, die Ausbeute an C_2 - C_4 -Olefinen beträgt $50 - 60 \text{ g pro Nm}^3$ umgesetztes Synthesegas. Eine artgerechte Verarbeitung der Synthesegase (Verbrauchsverhältnis gleich dem Angebotsverhältnis) ist für CO/H_2 -Verhältnis 1,3 bis 1,7 erfüllt. In diesem Bereich findet offensichtlich die CO-Konvertierung mit gebildetem Produktwasser in hohem Maße statt, so daß eine ausreichende H_2 -Menge für die Synthese zur Verfügung steht.

Anhand eines Modells für die Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, mit denen der Einfluß von Betriebsparametern auf Umsatz und Reaktorleistung in technischen Reaktoren ermittelt wurde. Die Simulationsergebnisse wurden zu Entwurfdiagrammen zusammengefaßt, die in erster Näherung die Auslegung von Suspensionsreaktoren ermöglichen.

Ausgehend von den Resultaten zum Punkt 2.2.4 wurden Grundlagen für die einstufige direkte Flüssigphasensynthese von aromaten- und isomerenreichen Kohlenwasserstoffgemischen aus kohlenoxidreichen Synthesegasen erarbeitet.

Für die direkte Umsetzung von Synthesegasen mit sehr hohem Kohlenmonoxidgehalt ($\text{CO}/\text{H}_2 > 2$, Klöckner-Kohlegas-Verfahren) wurde eine neue Prozeßvariante der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese entwickelt.