

6.0 Zusammenfassende Darstellung der durchgeführten Forschungsarbeiten

6.1 Weiterentwicklung des Katalysatorsystems Mangan-Eisen

6.1.1 Optimierung und Stabilisierung des Syntheseverhaltens in Richtung der maximalen Ausbeute an C_2 - C_4 -Olefinen

Die früheren Untersuchungen (1) haben bereits gezeigt, daß die kontinuierlich durchgeführten Fällungen eine wesentlich verbesserte Reproduzierbarkeit der Katalysatoreigenschaften gewährleisten können. Nachdem das Problem der reproduzierbaren Grünkornherstellung mit dem kontinuierlich betriebenen Zonenreaktor gelöst war, wurde die Optimierung und Stabilisierung des Syntheseverhaltens der Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren in Angriff genommen (12). In Vorversuchen wurden die wichtigsten Einflußgrößen für die Syntheseigenschaften des Katalysators untersucht, um danach eine Auswahl der zu variierenden Parameter zu treffen. Die Prozeßstufen von den Rohstoffen für den Katalysator bis zur Synthese von Kohlenwasserstoffen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Darin sind die Variablen, die in der anschließenden Versuchsserie zur Stabilisierung und Optimierung verändert werden, unterstrichen und in der dritten Spalte ihre Variationsbereiche angegeben.

Auf die Einführung weiterer Katalysatorkomponenten wurde verzichtet, da Versuche mit Trägermaterialien wie Aluminiumoxid und Silikagel zu wenig aktiven Katalysatoren führten. Auch die Zugabe von Alkalipromotoren führte zu keiner Verbesserung der Katalysatorselektivität in Richtung kurzkettiger Olefine. Obwohl der Mangan-Eisen-Katalysator für den Einsatz im Suspensionsreaktor entwickelt wurde, wurde die Stabilisierung und Optimierung des Katalysators im Festbettreaktor durchgeführt, da dies weniger zeitaufwendig ist als Messungen in Suspensionsphase.

Prozeßstufe	Variable	Bereich - Wert
Lösungen	NH ₃ -Konzentration	11 %
	Metallkonzentration	100 g/l
	<u>Eisenanteil am Metall</u>	5 - 15 %
Fällung	Temperatur	siedend
	pH	7,0
	Rührerdrehzahl	800 min ⁻¹
	<u>Verweilzeit</u>	20 - 60 s
Trocknung	Temperatur	130 °C
	Druck	Vakuum
Reaktor	Typ	Festbett Ø 20 mm
	Katalysatorvolumen	60 ml
Aktivierung	Gaszusammensetzung	100 % CO/100 % H ₂
	<u>Temperaturen</u>	<u>220 - 300 °C</u>
	Druck	1,5 bar
	Raumgeschwindigkeit	800/1000 h ⁻¹
	<u>Temperatur</u>	<u>260 - 310 °C</u>
Synthese	<u>Raumgeschwindigkeit</u>	<u>160 - 660 h⁻¹</u>
	<u>Gaszusammensetzung</u>	<u>50 - 60 % CO (inertfrei)</u>
	<u>Druck</u>	<u>10 - 20 bar</u>

Tab. 1: Prozeßstufen, Variable und deren Variationsbreiten
(Variable der Optimierung unterstrichen)

Für das vorliegende Problem mußte ein Optimierungsverfahren ausgewählt werden, das in der Lage ist, eine Optimierung in einem System mit vielen Parametern mit vertretbarem Arbeitsaufwand durchzuführen. Weiterhin wurde von der verwendeten Methode verlangt, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Variablen keine nachteiligen Folgen für das Optimierungsverfahren nach sich zieht, da solche gegenseitigen Abhängigkeiten oft nicht erkennbar sind. Als geeignete Optimierungsmethode wurde das von Fabian entwickelte Verfahren (13) gewählt. Bei dieser stochastischen Optimierungsmethode geht man so vor, daß man von einem Ausgangsniveau erst alle Variablen in eine Richtung verändert und von diesem Satz Variabler den Meßwert für die Zielfunktion bestimmt. Danach wird von dem Niveau der ersten Messung jeweils eine Variable in die andere Richtung vom Ausgangsniveau eingestellt und wiederum der Meßwert für die Zielfunktion ermittelt. Dieser Vorgang wiederholt sich für jede weitere Variable (Testschritte). Anschließend vergleicht man die erhaltenen Werte mit dem Wert des ersten Variablensatzes und erkennt für jede Variable, ob sich die Zielgröße positiv oder negativ verändert hat. Diese Abweichungen bestimmen die Richtung der Variablen für die nun folgenden Arbeitsschritte: Zeigt eine Erhöhung des Variablenwertes eine Erhöhung der Zielgröße, so wird für die Arbeitsschritte die Variable erhöht, im umgekehrten Fall wird sie verringert. Bleibt der Wert der Zielfunktion unverändert, so beläßt man die Variable auf dem Ausgangsniveau. Die Parameterkombination des Arbeitsschrittes mit dem größten Wert der Zielfunktion wird dann als Ausgangsniveau für den nächsten Zyklus genommen, wobei erneut für jede Variable die Richtung des Vorgehens in den Arbeitsschritten ermittelt wird. Für die Größe der Variablenveränderung in den Testschritten bzw. in den Arbeitsschritten der einzelnen Zyklen wird in der Literatur ein Berechnungsschema angegeben (13). Ein Abbruchkriterium für die Optimierung ist nicht von vornherein festgelegt. Sinnvollerweise bricht man das Verfahren ab, sobald die Variationen der Zielfunktion bei den Test- bzw. Arbeitsschritten in der Größenordnung des Meßfehlers liegen.

Das Ziel der Untersuchungen war die Selektivität des Katalysators bezüglich der C₂-C₄-Olefin-Ausbeute zu optimieren. Für die Zielfunktion wurden daher die Faktoren Aktivität des Katalysators (Umsatz X), Selektivität auf kurzkettige Produkte (Anteil von C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen am Gesamtprodukt α) und Selektivität auf Olefine in der kurzkettigen Fraktion (Olefinanteil der C₂-C₄-Fraktion β) zusammengefaßt. Das Produkt aus den drei genannten Faktoren ist bei artgerechter Verarbeitung des Synthesegases (11) direkt proportional der Ausbeute A an kurzkettigen Olefinen.

$$A = 208 \alpha \beta X \text{ g/Nm}^3 \text{ (CO + H}_2\text{) eingesetzt}$$

Diese Zielfunktion ist so angelegt, daß eine möglichst hohe Konzentration an gewünschten Produkten bei technisch vertretbarem Umsatz im Endgas auftritt. Dies ist eine wichtige Forderung, da sonst die Abtrennkosten für die kurzkettigen Olefine aus dem Produktgas unvertretbar hoch sein würden.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen führte zu den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen zur Herstellung, Aktivierung und zum Synthesebetrieb der Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren.

Tab. 2: Optimaler Variablenbereich

Fe-Gehalt im Grünkorn	Gew. %	9 - 10
Aktivierungstemperatur in CO	°C	260 - 270
Aktivierungstemperatur in H ₂	°C	250 - 260
Synthese		
Temperatur	°C	290 - 300
Druck	MPa	1,1 - 1,4
Raumgeschwindigkeit	h ⁻¹	260 - 400
CO/H ₂ -Verhältnis (Eingang)	-	1,3 - 1,8

Mit der angeführten Optimierungsmethode wurden die Syntheseigenschaften des Katalysatorsystems Mangan-Eisen soweit unter Kontrolle gebracht, daß eine Synthese von Kohlenwasser-

stoffen mit nur geringen Abweichungen von einem Vergleichswert durchgeführt werden kann. In der Tab. 3 ist das Produktspektrum von zwei durchschnittlichen Synthesen mit stabilisierten Mangan-Eisen-Katalysatoren zusammen mit den anderen Betriebsparametern dargestellt. Der Anteil an C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoff-

Tab. 3: Synthesebedingungen und Ausbeuten

Temperatur	°C	295	295
CO/H ₂ -Verhältnis	-	1,8	1,8
Druck	MPa	1,2	1,2
Raumgeschwindigkeit	h ⁻¹	365	275
Umsatz (CO + H ₂)		0,76	0,84

Ausbeuten (in g Kohlenwasserstoffe pro Nm³ umgesetztes Synthesegas ausgedrückt)

Methan	25,3	24,0
Ethan	12,4	12,6
Ethen	8,1	7,4
Propan	4,6	4,8
Propen	30,1	27,5
Butan	6,7	6,8
Buten-1	14,9	12,4
Buten-2	3,4	3,0
Σ(C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe)	80,2	74,5
Σ(C ₂ -C ₄ -Olefine)	56,5	50,3
C ₅ +	95,3	105,2
Σ aller Kohlenwasserstoffe	200,8	203,7

fen liegt bei 35 bis 40 Gewichtsprozent des Gesamtproduktes. Der olefinische Anteil bei den C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffen beträgt bis zu 70 Gew.%. Das Hauptprodukt der C_2 - C_4 -Kohlenwasserstofffraktion ist Propen, es folgen Buten-1 und Ethen.

Die erreichten Ausbeuten und Selektivitäten liegen hiermit in

dem Bereich der Werte, die in vergleichenden Messungen der Fa. Schering AG (4) an mehreren selektiven Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung gefunden wurden. Somit stellte sich die Frage, ob bei Verwendung von Katalysatoren ohne spezifische Textur, wie sie z.B. zeolithische Katalysatoren (14 - 16) haben, es überhaupt möglich ist, die Selektivität in Richtung der kurzkettigen Olefine wesentlich weiter zu steigern, ohne erhöhte Methanbildung in Kauf nehmen zu müssen. Dieser Frage wird im Punkt 6.1.3 nachgegangen.

6.1.2 Analyse der Phasenzusammensetzung

Nachdem die Arbeiten zur reproduzierbaren Herstellung und Stabilisierung des Mangan-Eisen-Fällungskatalysators abgeschlossen worden sind, wurden Untersuchungen eingeleitet, die einen tieferen Einblick in die strukturellen Eigenschaften dieses Katalysatortypus geben sollten. Insbesondere ist die Phasenzusammensetzung des Katalysators während der Synthese von Interesse, da daraus Schlüsse über die katalytisch aktive Komponente gezogen werden können.

Erwartungsgemäß brachten röntgenographische Messungen am eisenarmen Katalysator keine Aussagen über die eisenhaltigen Phasen. Die Röntgen-Diagramme zeigen die typischen Linien röntgenamorpher Substanzen. Von der oft für die Untersuchung von Eisen-Kontakten angewandten Mößbauer-Spektroskopie, die zwischen Eisenoxiden, Eisencarbiden und α -Eisen zu unterscheiden vermag, konnten in diesem Fall wegen des geringen Eisen-Gehalts der Proben und des hohen Anteils superparamagnetischer Teilchen nur beschränkte Aussagen erwartet werden. Daher wurden ferromagnetische und paramagnetische Resonanzabsorptionsspektren und das thermomagnetische Verhalten dieses Katalysators in einzelnen Stadien der Herstellung untersucht und hiermit alle in den Kontakten enthaltenen (paramagnetischen, superparamagnetischen, ferrimagnetischen und ferromagnetischen) Phasen erfaßt (17, 18). Unter Berücksichtigung aller Meßergeb-

nisse können die in Tab. 4 aufgeführten Zusammensetzungen als gesichert angenommen werden.

Tab. 4: Bestandteile des Mangan-Eisen-Katalysators

Katalysator	Hauptbestandteile	weitere Bestandteile
Grünkorn	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-
CO-carbidiert	FeC bzw. Fe_5C_2 , MnO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$
H ₂ -reduziert	$\alpha\text{-Fe}$, MnO	Fe_3C , $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ Fe_3O_4
nach 60 h Synthese	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, MnO	FeC/ Fe_5C_2 ,
nach 360 h Synthese		Fe_3O_4

Die eisenhaltigen Phasen sind als kooperativ gekoppelte Cluster in hochdispenser Form in der MnO-Matrix verteilt.

Die Oberflächenzusammensetzung der Mangan-Eisen-Katalysatoren wurde mit den Methoden XPS und SIMS nach der Aktivierung und nach der Synthese analysiert (19). Für diese Untersuchungen wurden sowohl die Legierungskatalysatoren mit einem 10 bis 20%igen Eisengehalt als auch die Fällungskatalysatoren eingesetzt. Bei den Legierungskatalysatoren wird während der Carbidiierung Mangan-II-oxid an der Katalysatoroberfläche durch selektive Oxidation angereichert. Während die Eisen-Oxide in der Oberfläche durch das Kohlenmonoxid bis zum metallischen Eisen reduziert werden, verläuft die Reduktionsreaktion bei den Manganoxiden nur bis zum MnO. Das Wachstum der Manganoxidschicht erfolgt durch Diffusion des Mangans aus dem Inneren nach einem logarithmischen Zeitgesetz und führt zu Schichtdicken von einigen hundert nm nach den Aktivierungszeiten von mehreren Stunden. Die Manganoxidanreicherung ist mit einer Verarmung von Eisen an der Katalysatoroberfläche verbunden. Der Eisengehalt sinkt unabhängig von der jeweiligen Volumenkonzentration bis in den Bereich des Nachweisvermögens der Photoelektronenspektroskopie ab. Während bei den Legierungs-

katalysatoren eine weitgehende Eisenanreicherung in der Oberfläche zu beobachten ist, bleibt bei den Fällungskatalysatoren dagegen das Mn/Fe-Verhältnis in der Oberfläche und im Volumen fast konstant, da die Diffusion der Manganionen aus dem Volumen nicht ablaufen kann.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Oberfläche der aktivierten und der syntheseaktiven Katalysatoren aus Mangan(II)-oxid mit geringeren Mengen verschiedener eisenhaltiger Phasen (Eisen, -oxide, -carbide) besteht. Metallisches Mangan oder Mangancar-bide konnten nicht nachgewiesen werden. Somit ist auch ausgeschlossen, daß sie als katalytisch aktive Komponente fungieren, wie es früher vermutet wurde.

6.1.3 Modellmäßige Betrachtungen

Die Fischer-Tropsch-Reaktion kann formal als Polymerisationsreaktion aufgefaßt werden, wobei kein Unterschied zwischen Olefinen und Paraffinen gemacht wird (Abb. 1).

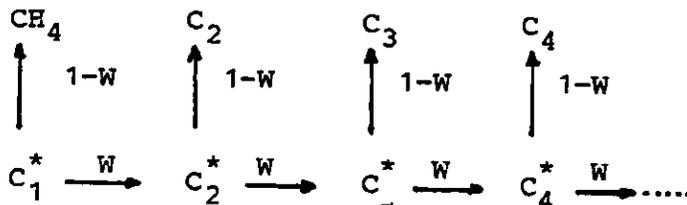


Abb. 1: Schematischer Ansatz für die C-Zahlverteilung im Produkt

Analog zur Schulz-Flory-Formel für den Massenbruch eines bestimmten Polymerisationsgrades kann man den Anteil X_i einer C-Zahlfraktion i am gesamten Produktkohlenstoff angeben als:

$$X_i = i \cdot W^{i-1} \cdot (1-W)^2$$

Darin ist für einen adsorbierten Komplex C^* eine Wachstumswahrscheinlichkeit W und eine Desorptionswahrscheinlichkeit $1-W$ angenommen. W ist wie folgt definiert:

$$W = \frac{r_W}{r_W + r_A},$$

wobei r_W und r_A die Geschwindigkeiten der Wachstum- und Abbruchreaktion darstellen (20, 21).

Die Flory-Formel ergibt in der semilogarithmischen Auftragung für einen konstanten Wert von W im Koordinatensystem $\log \frac{X_i}{i}$ vs. $(i-1)$ eine Geradengleichung. Hiermit ist es verhältnismäßig einfach, die Gültigkeit der Modellvorstellung zu überprüfen, indem man das experimentell festgestellte Produktspektrum in dieser Weise auswertet. Dies wurde für das Mangan-Eisen-Katalysatorsystem durchgeführt, und die errechnete Wachstumswahrscheinlichkeit betrug $W = 0,675$. Für den Anteil des Produktkohlenstoffs in der C_2 - C_4 -Fraktion α gilt

$$\alpha = X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = (1-W)^2 \cdot (2W + 3W^2 + 4W^3)$$

Mit $W = 0,675$ erhält man $\alpha = 0,417$, d.h. 41,7 %. Dies bedeutet, daß bei artgerechter Synthesegasverarbeitung und bei 100%igem Umsatz eine Maximalausbeute von etwa 87 g C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe/ Nm^3 und etwa 22 g CH_4 / Nm^3 theoretisch zu erwarten sind (12, 22). Hiermit liegt die experimentelle Ausbeute von 80 g C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe/ Nm^3 , umgerechnet auf einen 100%igen Umsatz, bei 92 % der theoretischen Ausbeute (s. Tab. 3). Die Methanausbeute mit 25 g CH_4 / Nm^3 ist etwas höher als die theoretisch zu erwartende, beträgt jedoch nur etwa 30 % der C_2 - C_4 -Ausbeute.

Nachdem die Anwendbarkeit des Modells überprüft worden ist, stellte sich die Frage, welchen Zahlenwert die Wachstumswahrscheinlichkeit erreichen müßte, um einen maximalen Anteil an C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffen im Produkt zu erhalten (12, 22). Hierzu wurde das Maximum der Funktion

$$\alpha = (1-W)^2 \cdot (2W + 3W^2 + 4W^3)$$

im Koordinatensystem α vs. W ermittelt. Dieses liegt an der Stelle $W = 0,464$. Der dazugehörige Wert für α ist $0,567$, d.h. maximal $56,7\%$ des Produktkohlenstoffs sind in dem C-Zahlbereich von 2 bis 4 zu erwarten. Die gesamte zu erwartende Produktverteilung ist in der folgenden Tab. 5 angegeben.

Tab. 5: Kohlenstoffanteile der Einzelfraktionen bei maximalem Anteil von C_2-C_4 ($W = 0,464$)

C-Zahl	1	2	3	4	5
C-Anteil	0,287	0,266	0,186	0,115	0,067
C-Zahl	6	7	8	9	10
C-Anteil	0,037	0,020	0,011	0,0056	0,0029

Hieraus folgt, daß bei artgerechter Verarbeitung des Synthesegases und bei 100%igem Umsatz (maximal erreichbare Ausbeute $208,5 \text{ gKW/Nm}^3$) der maximale Anteil der C_2-C_4 -Fraktion bei etwa 118 g/Nm^3 liegen kann. Die sonst unerwünschte Methanausbeute beträgt dabei etwa $60 \text{ g CH}_4/\text{Nm}^3$ und damit etwa 50% der C_2-C_4 -Ausbeute.

Die schwerwiegendste Vereinfachung dieses Modells liegt darin, daß sowohl die Wachstumswahrscheinlichkeit als auch die Desorptionswahrscheinlichkeit als von der Komplexgröße unabhängig angesehen werden. Das Modell berücksichtigt nicht, daß der Katalysator verschiedene Zentren, die durch unterschiedliche Wachstumswahrscheinlichkeiten gekennzeichnet sind, enthalten kann. Auch alle Nebenreaktionen, wie die Kettenverlängerung durch erneute Adsorption von Olefinen oder der Zerfall längerer Produkte, werden vernachlässigt. Es wird kein anderer Reaktionsmechanismus für die Methanbildung in Betracht gezogen. Trotz dieser Vereinfachungen zeigt das Modell - in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (23) - daß über die Steuerung der Wachstumswahrscheinlichkeit die Produktverteilung nach dem Bedarf zu beeinflussen ist. Es muß jedoch damit gerechnet werden, daß an konventionellen Katalysatoren die Erhöhung der Selektivität in der C_2-C_4 -

Fraktion durch einen gleichfalls ansteigenden Methananteil im Produktgas begleitet wird.

6.1.4 Selektivitätsbeeinflussung durch partielle Schwefelvorbelegung des Katalysators

Eine Möglichkeit zum Beeinflussen der Wachstumswahrscheinlichkeit bietet die partielle Vergiftung des Katalysators mit Schwefel. Darüber wurden in der Literatur bei verschiedenen Katalysatoren widersprüchliche Angaben gefunden. Während Fischer (24) sowie Shultz u.a. (25) an Eisen-Kontakten beobachtet haben, daß die Schwefel-Vergiftung zu kurz-kettigen Produkten führt, wurde bei den vom U.S. Bureau of Mines durchgeführten Untersuchungen (26) keine Änderung des Produktspektrums festgestellt. Bei Untersuchungen an Kobalt-Katalysatoren von Herington und Woodward (27) ergab sich eine verstärkte Bildung flüssiger Produkte bei Schwefel-Zugabe zum Synthesegas. Madon und Taylor (28) berichteten ebenfalls von einer leichten Verschiebung des Produktspektrums in Richtung länger-kettiger Kohlenwasserstoffe. Der Olefin-Gehalt der Fraktionen stieg dabei an. Die Dotierung des Eisen-Whisker-Katalysators (29) mit Kaliumsulfid führte zur gewünschten Verminderung der Hydrieraktivität und der Methan-Ausbeute bei gleichzeitiger Verschiebung des Produktspektrums zu kurz-kettigen olefinischen Kohlenwasserstoffen. Wegen dieser sich widersprechenden Literaturangaben wurde der Einfluß der partiellen Schwefelvergiftung auf das Syntheseverhalten der Mangan-Eisen-Katalysatoren erneut untersucht (30).

Der zuerst in Synthese eingesetzte Katalysator wurde nach der Abkühlung im Stickstoffstrom mit 30 - 60 ppm Schwefelwasserstoff bei einem sehr hohen Durchsatz partiell vergiftet. Der Schwefelwasserstoff konnte so gleichmäßig auf die äußere Oberfläche aller Katalysator-Partikeln aufgetragen werden. Diese Methode vermeidet einen großen Gift-Konzentrationsgradienten entlang der Schüttschicht. Die Vergiftung wurde beendet, wenn die Schwefelwasserstoff-Ausgangskonzentration

annähernd der Schwefelwasserstoff-Eingangskonzentration entsprach. Aus dem zeitlichen Verlauf der H_2S -Durchbruchskurve wurde die vom Katalysator festgehaltene H_2S -Menge berechnet. Anschließend wurde die Synthese bei gleichen Bedingungen wie vor der Vergiftung durchgeführt.

In Tab. 6 sind einige repräsentative Angaben über die Synthesebedingungen und Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 6: Syntheseresultate an unvorbelegten und mit Schwefel vorbelegten Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren ($CO/H_2 = 1,4$)

S-Gehalt	(mg S/g Kat.)	0	0,3	0,7
T	(°C)	296	296	296
P	(bar)	14	14	14
RG	(h ⁻¹)	313	328	331
U _{CO+H₂}	(%)	80	77	25
Ausbeute	(g/m ³ _N) Syngas eingesetzt			
Kohlenwasserstoffe insgesamt		154,7	146,4	48,9
C ₂ - bis C ₄ -Olefine		42,0	26,4	19,1
Produktanteil	(Mass.-%)			
CH ₄		12,9	23,8	25,1
C ₂ - bis C ₄ -Olefine		27,5	23,8	39,6
C ₂ - bis C ₄ -Paraffine		13,4	28,0	18,3
ΣC ₂ - bis C ₄ -Kohlenwasserstoffe		40,9	51,8	57,9
C ₅₊		46,2	24,4	17,1
Olefin-Gehalt der C ₂ - bis C ₄ -Fraktion	(%)	67	46	68
Wachstums-Wahrscheinlichkeit W		0,68	0,58	0,46
Methan-Anteil, berechnet	(Mass.-%)	10,3	17,4	28,7

Wie aus Tab. 6 ersichtlich, führt die Vorbelegung zur Verschiebung des Produktspektrums in Richtung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe und zur Abnahme der C₅₊-Fraktion. Bei einer

Vorbelegung von 0,3 mgS/g Kat. bleibt die Aktivität des Katalysators nahezu konstant. Dagegen ist schon bei einer größeren Vorbelegung mit 0,7 mgS/S Kat. ein beträchtlicher Aktivitätsrückgang zu beobachten.

Durch die Vorbelegung wird zwar das Produktspektrum zu kurz-kettigen Kohlenwasserstoffen verschoben, jedoch sinkt dadurch zuerst der olefinische Anteil im Produkt. Die mit 0,3 mgS/gKat. vorbelegten Katalysatoren zeichnen sich durch erhöhte Hydrieraktivität aus. Erst bei Vorbelegung von 0,7 mgS/Kat. bleibt der olefinische Anteil in der C₂- bis C₄-Fraktion unverändert, der Umsatz sinkt jedoch von 80 auf 25 %. Die Methan-Bildung ist an vorbelegten Katalysatoren in allen Fällen begünstigt. Die aus dem Produktspektrum (Analyse der C₁- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe) errechnete Wachstums-Wahrscheinlichkeit für den unvorbelegten Katalysator bei einer Synthesetemperatur von 296°C hat den Wert von 0,68. Durch die partielle Vergiftung sinkt die Wachstums-Wahrscheinlichkeit zu 0,58 (0,3 mgS/gKat.) und schließlich zu 0,46 (0,7 mgS/g Kat.). Die zu erwartende Produktverteilung für die Wachstums-Wahrscheinlichkeit $\alpha = 0,464$ (maximale Ausbeute an C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen) ist in Tab. 5 angegeben. Die Übereinstimmung der berechneten und der experimentell gefundenen Werte für den Methan- und für den C₂-C₄-Kohlenwasserstoffanteil ist bei dem mit 0,7 mgS/g vorbelegten Katalysator als zufriedenstellend zu bezeichnen (30). Die Wirtschaftlichkeitsanforderung, wenigstens 50 % Selektivität bezüglich C₂-C₄-Olefinen zu gewährleisten, kann durch die partielle Schwefelwasserstoffvergiftung jedoch nicht erreicht werden.

6.2 Vertiefte Untersuchung der Mikrokinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion an Mangan-Eisen-Katalysatoren

6.2.1 Kinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion im Mitteldruckbereich

Für die mikrokinetischen Untersuchungen (31) wurde eine, mit

dem Berty-Kreislaufreaktor ausgestattete Apparatur eingesetzt, die einschließlich der Dosier- und Aufbereitungsteile für Betriebsdrücke bis zu 100 bar ausgelegt wurde. Die Strömungsform des Berty-Reaktors entspricht der eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels, so daß die Geschwindigkeit r einer darin ablaufenden chemischen Reaktion aus den Differenzen der ein- und ausgebrachten Stoffströme errechnet werden kann.

$$r_i = \frac{c_i \dot{V} - c_i^0 \dot{V}^0}{m_{\text{kat.}}}$$

c_i^0, c_i : Konzentration der Komponente i im Edukt- und Produktgas ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)

\dot{V}^0, \dot{V} : Volumenströme Edukt- und Produktgas ($\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$)

$m_{\text{kat.}}$: Masse des Katalysators (g)

Der untersuchte Bereich der Synthesebedingungen ist in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Synthesebedingungen

Synthesedruck:	15 - 90	bar
Synthesetemperatur:	230 - 270 (300)	°C
CO/H ₂ :	0,6 - 1,4	
Raumgeschwindigkeit:	400 - 2000	h ⁻¹
Umsatz:	10 - 30	%
Katalysator:	25 g MnFe/Mittlerer Durchmesser der Preßlinge 2,5 mm	
Rührerdrehzahl:	über 2000	UpM

Die Synthesebedingungen wurden so abgestimmt, daß die Umsätze an Kohlenmonoxid und Wasserstoff nie größer als 30 % waren. Daher kann der Einfluß, den die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlenmonoxid auf den Reaktionsablauf ausüben, in erster Näherung vernachlässigt und die Umsetzungs- und Bildungsgeschwindigkeiten über Potenzansätze mit den Partialdrücken von Wasserstoff und Kohlenmonoxid verknüpft werden.

$$r_i = r_i^0 P_{CO}^{m_i} P_{H_2}^{n_i} \quad P_{CO}, P_{H_2} : \text{Partialdrücke der Reaktanden CO und H}_2 \text{ im Reaktor}$$

Bei der Formulierung dieser Geschwindigkeitsansätze für die Bildungsreaktionen wurde nicht zwischen primär und sekundär ablaufenden Teilschritten der FT-Synthese unterschieden. Um die Rolle der Folgereaktionen bei der Produktbildung zu untersuchen, wurde die Verweilzeit bei sonst gleichgehaltenen Reaktionsbedingungen variiert.

Die in Tab. 8 gegenübergestellten Synthesedaten zeigen, daß die Verweilzeit nur geringen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte ausübt. Die Hydrierung readsorbierter Olefinmoleküle kann daher bei der Beschreibung der Gesamtreaktion unter den gewählten Synthesebedingungen vernachlässigt werden.

Tab. 8: Einfluß der Raumgeschwindigkeit

P_{ges} (Bar)	51	60
T (°C)	251	251
RG (h^{-1})	700	440
Umsatz CO + H ₂	0,12	0,2
CO/H ₂ (Reaktor)	1,35	1,4
Umsetzungsgeschwindigkeiten CO ($\frac{mol\ CO}{h \cdot g\text{-Kat}} \cdot 10^5$)		
CO	149	161
zu CO ₂	25	31
zu KW	125	130
Bildungsgeschwindigkeiten ($\frac{mol}{h \cdot g\text{-Kat}} \cdot 10^5$)		
CH ₄	11,1	9,1
C ₂ -C ₄ Olefine	5,3	4,4
C ₂ -C ₄ Paraffine	6,7	6,4

Das Standzeitverhalten der Mn/Fe-Katalysatoren ist bei 15 bar Synthesedruck unterschiedlich von dem bei 50 und 90 bar. Während sich bei 15 bar Synthesedruck von Anfang an eine gleichbleibende Aktivität einstellt, fällt die Aktivität bei den 50 und 90 bar Synthesen in den ersten vier Tagen um etwa 30 - 40 % ab. Nach dieser Anfangsphase bleibt die Aktivität annähernd konstant.

In Abb. 2 sind die bei drei unterschiedlichen Synthesedrücken gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten eingetragen. Eine Erhöhung des Synthesedruckes von 15 auf 50 bar führte zu einer deutlichen Zunahme der Kohlenmonoxid-Umsetzungsgeschwindigkeit und Kohlenwasserstoff-Bildungsgeschwindigkeit. Wird der Synthesedruck auf 90 bar erhöht, ist kein weiterer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

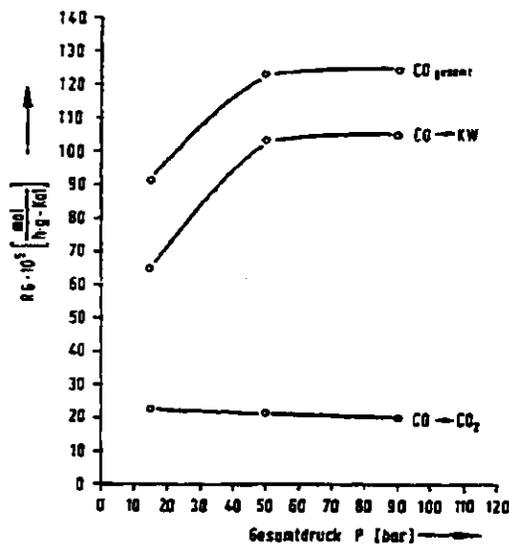


Abb. 2: Reaktionsgeschwindigkeiten bei 15, 50 und 90 bar Synthesedruck (250°C Synthesetemperatur, 35 % CO, 35 % H₂)

Bei vergleichbaren mittleren Verweilzeiten nimmt die Methan-selektivität und die Selektivität bezüglich kondensierter Kohlenwasserstoffe mit ansteigendem Druck zu (Tab. 9). Bei den gewählten Synthesebedingungen führt die Anwendung eines hohen Gesamtdruckes nur zu einer geringen Abnahme der Selektivität bezüglich kurzkettiger Olefine.

Tab. 9: Einfluß des Synthesedruckes auf die Produktzusammensetzung

Druck (Bar)	15	51
Temperatur (°C)	272	269
RG h ⁻¹	213	840
CO/H ₂	1,4	1,4
Selektivität in Kohlenstoffprozent (C-%)		
CH ₄	4,7	9,3
C ₂ -C ₄ Olefine	11,6	11,1
C ₂ -C ₄ Paraffine	12,7	14,2
C ₅ +	29,8	41,5
CO ₂	40,7	22,5
C ₁ -C ₃ Alkohole	0,6	1,4

Mit Hilfe eines statistischen Regressionsverfahrens wurden für die Umsetzungs- und Bildungsgeschwindigkeiten der beteiligten Reaktionsteilnehmer ein exponentieller Geschwindigkeitsansatz ermittelt. Die Exponenten, die für die Geschwindigkeitsansätze der Umsetzungs- und Bildungsreaktionen ermittelt wurden, sind in Tab. 10 eingetragen. Bei 15 und 50 bar Synthesedruck kann die Umsetzungsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid gut durch die bereits früher an Eisenkatalysatoren bestimmte Beziehung

$$r_{\text{CO}} = P_{\text{CO}}^0 P_{\text{H}_2}$$

beschrieben werden (32).

Tab. 10: Exponenten für den Geschwindigkeitsansatz

$$r_i = k_i P_{\text{CO}}^{m_i} P_{\text{H}_2}^{n_i}$$

Komponente		15 bar	50 bar	90 bar
CO	m	0,1	-0,2	0,34
	n	0,87	1,01	0,7
CH ₄	m	-1,1	-0,7	-0,6
	n	1,6	1,3	1,3
C ₂ H ₄	m	0,9	1,0	1,8
	n	0,6	-0,8	-0,3
C ₃ H ₆	m	0,31	0,7	1,4
	n	0,9	-0,2	0
C ₂ H ₆	m	-0,9	-0,6	-0,4
	n	1,5	1,0	1,0
C ₃ H ₈	m	-1	-0,6	-0,5
	n	1,5	1,0	1

Die Aktivierungsenergie der Kohlenmonoxid-Umsetzungsreaktion beträgt bei 15 bzw. 50 bar 90 bis 100 kJ/mol und bei 90 bar 60 kJ/mol. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie bei 90 bar ist vermutlich auf eine Einschränkung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsvorgänge im Katalysator zurückzuführen.

Die Untersuchungen (31) zeigen, daß die Umsetzung von kohlenoxidreichen Gasen am Mangan-Eisen-Katalysator bei erhöhtem Druck im Festbettreaktor durchführbar ist, so daß man hoch verdichtete Gase aus den modernen Kohlevergasern nach Reinigung ohne Entspannung direkt einsetzen kann (33). Nach einer etwa 4 Tage währenden Desaktivierungsphase stabilisiert sich die Kohlenwasserstoff-Bildungsgeschwindigkeit bei 50 bar Synthesedruck auf einem im Vergleich zur 15 bar Synthese um 40 % erhöhtem Wert. Durch eine weitere Druckerhöhung kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht gesteigert werden. Die Selektivität, mit der die kurzkettigen Olefine Ethylen, Propylen und Butene gebildet werden, wird durch die Zunahme des

Synthesedruckes nur geringfügig verringert. Das gilt besonders dann, wenn ein stark kohlenoxidreiches Synthesegas verwendet wird.

Auf die Untersuchungen der Kinetik in der Flüssigphase wurde verzichtet, da diese im Rahmen des von Prof. Dr. Deckwer (Universität Oldenburg) geleiteten Forschungsprojekts Nr. 03C/323 "Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor" (BMFT-Projektleitung Rohstofforschung) durchgeführt wurden.

6.2.2 Untersuchung der Kinetik der Einzelreaktionsschritte und der Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese mit Hilfe der Transient-Response-Methode

Die Fischer-Tropsch-Synthese stellt ein komplexes System von Parallel- und Folgereaktionen dar, so daß selbst bei mikrokinetischen Messungen nichts über den primären Mechanismus ermittelt werden kann, da aufgrund des Fließgleichgewichts alle hintereinandergeschalteten Elementarschritte mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Die experimentelle Methode der sog. "perturbation" jedoch verschiebt ein im Fließgleichgewicht befindliches System aus dem Gleichgewicht. Die resultierende "transient response" kann die Abfolge der elementaren Reaktionsschritte an der Katalysatoroberfläche (Adsorption, Reaktion, Desorption) widerspiegeln, so daß per Analyse des Responsekurvenverlaufs die kinetischen Parameter elementarer Reaktionsschritte bestimmt werden können. Bei einfachen Reaktionssystemen wird der neue stationäre Zustand binnen einigen Minuten erreicht, wobei das Übergangsverhalten durch stetig zu- oder abnehmende Kurvenverläufe gekennzeichnet ist (10).

Für die Untersuchungen an Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren wurde ein differentiell betriebener Festbettreaktor, der über ein Einlaßsystem mit Druckstufe an den Massenspektrometer zur on-line-Datenerfassung unter variablen Auflösungsbedingungen gekoppelt wurde, angewendet (34). Die Antwortkurven wurden bei folgenden experimentellen Varianten der Gleichge-

wichtsverschiebung gemessen:

- Variation des Gehaltes einer Eduktkomponente.
- Zugabe der einen Eduktkomponente zum Frischgas in verschiedener Konzentration, wobei das Frischgas die andere Komponente in konstanter Konzentration enthält.
- Wegnahme einer Eduktkomponente aus dem beide Komponenten in verschiedener Relation enthaltenden Frischgas.

Die bei 280°C und 1,6 bar gemessenen H₂-Umsätze lagen zwischen 7.9 und 18.7 %. Die CO-Umsätze lagen im Bereich 2,1 - 4,7 %. Das Endgas enthielt unter den gewählten Reaktionsbedingungen an Produkten Kohlendioxid (maximal 0,6 Vol.%) und zu unterschiedlichen Anteilen Wasser. An Kohlenwasserstoffen konnte ausschließlich Methan (maximal 0,12 Vol.%) und nur in nicht quantifizierbaren Spuren Ethan nachgewiesen werden. Aus den in Vol.% gemessenen Konzentrationen bzw. deren Differenzen im Abgas konnten die molaren Verbrauchs(R_c)- und Bildungsraten (R) der Edukte und Produkte (μ mol/min g Katalysator) errechnet werden. Mit diesen Größen wurde der Syntheseablauf und das Transientverhalten dargestellt.

Die beobachteten Verläufe der Transient-Response-Kurven unterscheiden sich wesentlich von denen in der Literatur beschriebenen. Der Übergang zu einem neuen stationären Zustand hatte sogar nach mehr als 25 Minuten einen wellenförmigen Verlauf und der neue stationäre Zustand wurde erst nach mehreren Stunden erreicht. Aus der Zeitdauer der Antwortfunktion war ersichtlich, daß diese nur die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche wie Adsorption, Desorption bzw. Reaktion, wieder spiegeln, sondern daß zusätzliche Oberflächen- und Katalysatorveränderungen dabei eine Rolle spielen müssen. Eine quantitativ-theoretische Behandlung solcher Antwortfunktion, soweit dies über das rein Modellhafte hinausgehen soll, ist in der Literatur noch nicht bekannt und mußte auch hier ausgeschlossen werden. Daher konnten auch keine Aussagen über die Kinetik der Einzelschritte gemacht werden. Man mußte sich auf die Analyse von solchen Daten beschränken, die beim Übergang von ei-

nem zu einem anderen stationären Zustand gewonnen wurden.

Ausgehend von den beobachteten Grundreaktionen Methanbildung, Wasserkonvertierung und Boudouard-Reaktion lassen sich Zusammenhänge zwischen den Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten und den Äquivalentreaktionsgeschwindigkeiten der Einzelreaktionen ableiten. Durch Einsetzen der effektiv gemessenen CH_4 -, H_2O - und CO_2 -Bildungsraten läßt sich weiterhin die H_2 -Verbrauchsrate berechnen und der gemessenen H_2 -Verbrauchsrate gegenüberstellen. Dabei zeigte sich, daß der überwiegende Anteil des pro Zeiteinheit verbrauchten Wasserstoffes nicht in Form von Produktwasserstoff wieder erschien, sondern von Katalysator gebunden wurde. Wird der Kontakt im Anschluß an stationäre Synthesezustände mit H_2 -freiem CO/He -Gas beschickt, so erfolgt eine über mehrere Stunden dauernde H_2 -Freisetzung. Die absoluten Mengen des freigesetzten Wasserstoffes überschreiten vergleichbare Adsorptionsgleichgewichtswerte und die Größenordnung einer monomolekularen Adsorptionsschicht deutlich, so daß es sich bei dieser H_2 -Bindung und -Freisetzung um einen reversiblen Adsorptionsprozeß handeln muß. Die höchste H_2 -Absorptionsrate, korrelierend mit der niedrigsten CH_4 -Bildungsrate, liegt vor, wenn der über einen Zeitraum von 16 h nur carbidierte Katalysator wieder mit Synthesegas beschickt wird. Die Behandlung des Katalysators mit demselben Synthesegas, wenn zuvor nicht carbidiert, sondern mit wasserstoffarmem Synthesegas synthetisiert wurde, führt demgegenüber zu der kleinsten H_2 -Absorptionsrate und nahezu maximaler CH_4 -Bildung. Daraus läßt sich ableiten, daß der bei der Carbidierung gebildete aktive Kohlenstoff in einer rasch ablaufenden Reaktion Wasserstoff bindet. Dafür kann ein Komplex der Form CH_x angenommen werden. Die vollständige Hydrierung dieses Komplexes zu Methan erfolgt jedoch langsam und stellt vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der CH_4 -Bildung dar (34).