

6.3 Weiterentwicklung des Katalysatorsystems Mangan-Eisen auf drei und mehrere Komponenten

Für die selektive Führung der Fischer-Tropsch-Synthese in Richtung kurzkettiger Olefine sollten bevorzugt solche Katalysatoren eingesetzt werden, die nicht die Schulz-Flory-Verteilung befolgen, sondern das Kettenwachstum bei einer bestimmten C-Zahl begrenzen. Solche Effekte wurden tatsächlich 1979 - 1981 in der Literatur beschrieben. Zu diesen Katalysatoren gehörten z.B. homogen gelöste Metallcluster (35), Legierungen mit enger Verteilung der aktiven Komponenten und weiterhin Katalysatoren, bei denen die Fischer-Tropsch-aktive Komponente auf einem zeolithischen Träger aufgebracht wurde (14 - 16). Von besonderem Interesse war eine neue Gruppe von bifunktionellen Katalysatoren auf Basis von Pentasil-Zeolithen, die von Rao und Gormly untersucht wurden (36). Mit einem von diesen Katalysatoren (Silicalit mit 7,8 % Fe und 0,9 % K) sollte das Verhältnis der C_2 - C_4 -Olefinfraktion zu der C_2 - C_4 -Paraffinfraktion einen Wert von 45 erreichen. Dieses Verhältnis ist etwa zehnmal so groß als bei den Mangan-Eisen-Katalysatoren.

Bei der experimentellen Überprüfung der Angaben in der oben zitierten Arbeit, konnte keinesfalls eine so hohe C_2 - C_4 -Olefinselektivität bestätigt werden. Dagegen hat sich gezeigt, daß die bifunktionellen Katalysatoren durch eine hohe Isomerisierungs- und Dehydrozyklisierungsaktivität gekennzeichnet sind und daher zur direkten Synthese von aromaten- und isomerenreichen Kohlenwasserstoffgemischen aus dem Synthesegas geeignet sind (s. Absatz 6.4.3). Daher wurden Untersuchungen zu dieser Problematik eingeleitet. Aus einer Reihe von getesteten bifunktionellen zeolithischen Katalysatoren brachten mechanische Katalysatormischungen (37) aus feinst vermahlenden Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren und der aciden Form des ZSM-5-Zeoliths (38, 39) die besten Ergebnisse.

Die Untersuchungen wurden zunächst bei höheren Synthesetempe-

raturen im Festbettreaktor betrieben. Dies hatte zur Folge, daß beim Umsatz von 78 % die unerwünschte Methanausbeute mit 40 g/Nm^3 Synthesegas hoch war. Es zeigte sich jedoch bald, daß auch bei niedrigeren Synthesetemperaturen gute Aromaten-selektivität zu erreichen ist. Einige repräsentative Resultate dieser Untersuchungen enthält Tab. 11. Während bei niedriger

Tab. 11: Vergleich der bei 272°C und 312°C erzielten Kohlenstoffverteilungen

Katalysator		Mn/Fe-H-ZSM 5-Mischung	
T	($^\circ\text{C}$)	312	272
P	(bar)	12	12
RG	(h^{-1})	355	363
CO/H ₂		1,46	1,46
U _{CO+H₂}		0,78	0,35
Kohlenstoff-% im Produkt			
Methan		23,9	13,3
Ethylen		0	0
Propylen		0	0
Butylene		0	0
$\Sigma \text{C}_2\text{-C}_4$ Olefine		0	0
Ethan		6,1	2,9
Propan		8,2	8,2
Butane		12,4	14,5
$\Sigma \text{C}_2\text{-C}_4$ Paraffine		26,7	25,6
Flüssigphase (C ₅₊)		49,3	60,2
auf die Flüssigphase (C ₅₊) entfallen			
Strukturisomere		20,9	26,0
Geradkettige		5,7	7,0
Aromaten		22,7	27,2
Olefine		0	0
Paraffine		26,6	33,0

Temperatur die Methanbildung erwartungsgemäß fast um die Hälfte erniedrigt wurde, konnte durch Erniedrigung der Synthesetemperatur sogar eine Steigerung der Aromatenselektivität erreicht werden. Die Ausbeute an Aromaten betrug bei 270°C 52 g Aromate pro Nm³ umgesetztes Synthesegas. Die Zusammensetzung des aromatischen Produktanteils ist in Tab. 12 angegeben.

Tab. 12: Zusammensetzung der aromatischen Produkte

Aromaten	Gew. %
Toluol	13
Xylole	29
Ethyltoluol	25
Pseudocumol	11
andere Aromaten	22

Die Möglichkeit, auch bei niedrigeren Temperaturen als 300°C arbeiten zu können, ist für die Verbesserung der Standzeit der ZSM-5-Komponente und für die Durchführung der Synthese in der Flüssigphase von Bedeutung. Dem bei abnehmender Synthesetemperatur erfolgenden Umsatzrückgang könnte bei der technischen Realisierung durch geeignete Maßnahmen begegnet werden.

Der beträchtliche Selektivitätsunterschied bezüglich der isomeren und aromatischen Verbindungen weist darauf hin, daß die einstufige Synthesevariante über einen nichttrivialen Polystepreaktionsmechanismus abläuft. In Abb. 3 ist ein kleiner Ausschnitt aus dem umfangreichen System der in einer Mischung von Mn/Fe und H-ZSM-5 synchron ablaufenden Reaktionen wiedergegeben.

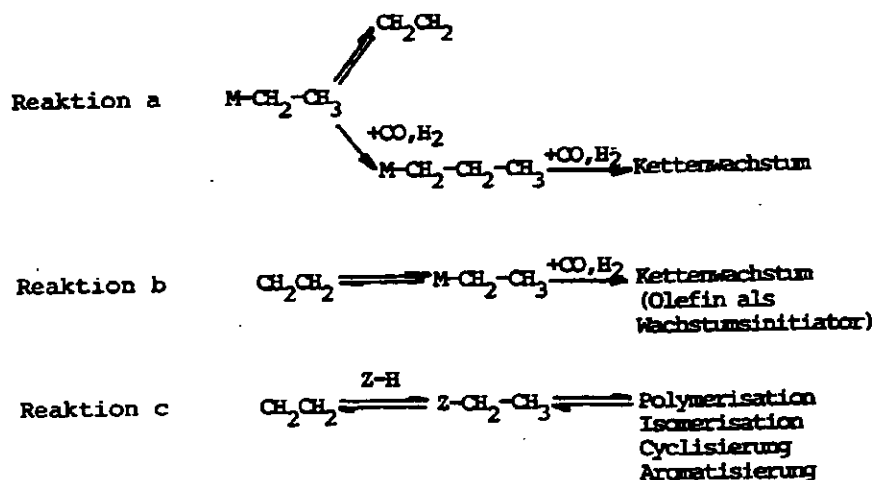


Abb. 3: Wichtige Teilschritte der Polystepreaktion (Z ist ein aktives Zentrum an der inneren Zeolith-Oberfläche)

Die von der Mn/Fe-Oberfläche desorbierten Olefine können durch die intensive Vermischung der Katalysatoren von der zeolithischen Komponente abgefangen werden und in die Reaktion c einfließen. Dadurch werden aber die Olefin-Desorptionsgleichgewichte der Reaktion a beeinflusst, so daß die Konzentration der an der Oberfläche sorbierten Komplexe sinkt. Weil diesen Einflüssen alle Wachstumsstufen ausgesetzt sind, kann der Aufbau längerer Ketten auch bei stark einseitig verlaufenden Oberflächenreaktionen gehemmt werden. Infolgedessen gelangen zu den sauren Zentren der Zeolithe überwiegend kurzkettige Olefine, die dort ohne extensive Isomerisierung zu Aromaten umgesetzt werden.

Im Gegensatz zur Katalysatormischung hat die zeolithische Komponente bei der getrennten Katalysatoranordnung beider Komponenten in zwei Schüttschichten bei gleichen Reaktionsbedingungen wie vorher keine Einflußmöglichkeiten auf die am Mangan-Eisen-Katalysator ablaufenden Kettenwachstumsschritte. In der ersten Mn/Fe-Katalysatorschicht entstehen bereits größere Mengen Alkane und längerkettige Olefine, die in der hin-

tergeschalteten H-ZSM 5-Schicht nur zu einem geringen Teil zu Aromaten umgesetzt werden können (37, 38, 39).

Nicht nur die innige Vermischung der beiden Katalysatorkomponenten hat einen maßgeblichen Einfluß auf das zu erreichende Produktspektrum, sondern auch die in den Katalysatorpartikeln stattfindende Diffusion der olefinischen Intermediate und damit die Partikelgröße. Dies konnte durch weitere Untersuchungen bestätigt werden, womit sich die Annahme eines nicht-trivialen Verhaltens der Polystepreaktion erhärtete (38). Durch diese Untersuchungen wurden Grundlagen für die Übertragung der Synthese in die Flüssigphase geschaffen.

6.4 Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese im Blasensäulenreaktor (Kölbel-Reaktor)

Auf die Überlegenheit der Fischer-Tropsch-Synthese in der flüssigen Phase an suspendiertem Kontakt wurde mehrfach hingewiesen (11, 40, 41). Vor allem ist hier das wichtige Problem der Wärmeabführung einwandfrei gelöst, und bei einmaligem Gasdurchsatz sind hohe Umsätze sowie große Reaktor- und Katalysator-Leistungen erzielbar. Von besonderem Interesse ist neuerdings die Tatsache, daß bisher nur im Suspensions-Reaktor kohlenoxidreiche Synthesegase ($\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1,6$) direkt zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können. Solche Synthesegase werden mit hohem thermischen Wirkungsgrad und unter wirtschaftlich optimalen Bedingungen durch die Vergaser der sog. zweiten Generation produziert, deren direkte Umsetzung im Suspensions-Reaktor besonders attraktiv ist. Dabei bietet sich zur Verbesserung der Selektivität zusätzlich eine Produktsatzung an formselektiven Katalysatoren (Zeolithe vom ZSM-5-Typ) an (42).

In dem Berichtszeitraum haben sich daher die Untersuchungen auf folgende Schwerpunkte konzentriert:

- Untersuchungen zur selektiven Führung der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese an Mangan-Eisen-Katalysatoren

- Untersuchungen zur modellmäßigen Erfassung der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese
- Entwicklung einstufiger Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese zur Herstellung von aromaten- und isomerenreichen Kohlenwasserstoffgemischen bei Anwendung von bifunktionalen Katalysatormischsuspension
- Untersuchungen zur direkten Umsetzung von stark kohlenoxidhaltigen Synthesegasen (Klöckner Kohlegas-Verfahren, $\text{CO/H}_2 > 2$) in der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese.

Der erste Punkt wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Deckwer (Universität Oldenburg) bearbeitet. Den zweiten Punkt bearbeitete Prof. Deckwer mit seinen Mitarbeitern.

6.4.1 Untersuchungen zur selektiven Führung der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese an Mangan-Eisen-Katalysatoren

Unabhängig von der Art der Reaktionsführung ergibt die an konventionellen Katalysatoren ablaufende Fischer-Tropsch-Synthese ein breites Spektrum von Kohlenwasserstoffen. Die mangelnde Selektivität stellt einen wesentlichen Nachteil der Synthese dar. Es wurden deshalb große Anstrengungen unternommen, neue Katalysatorsysteme zu entwickeln, um die Selektivität der Synthese zu verbessern. Auf diesem Gebiet sind erhebliche Erfolge zu verzeichnen (2). Dagegen ist der reaktions- und verfahrenstechnischen Optimierung der selektiven Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor vergleichsweise wenig Beachtung geschenkt worden. Die eingeleiteten Untersuchungen sollten daher die reaktionstechnischen Maßnahmen, die zu einer erhöhten Selektivität in Richtung kurzkettiger Olefine führen können, ermitteln. Zu dem Zeitpunkt des Beginns dieser Untersuchungen erschien die Anwendung der Mangan-Eisen-Fällungskatalysatoren vielversprechend. Nachdem dieser Katalysatortyp verbessert wurde (s. Punkt 6.1.1), wurde daher sein Syntheseverhalten in der Flüssigphase erneut ausführlich untersucht (44).

Die Messungen wurden in einer Blasensäule von 3,8 cm Innendurchmesser und 2 m Höhe durchgeführt. Als Begaser wurde eine feinporige Sinterplatte (mittlerer Porendurchmesser 75 - 100 μm) angewendet. Als flüssige Phase, in der der Katalysator suspendiert ist, diente Hartparaffin (Schmelzpunkt ca. 90°C). Die experimentelle Anordnung entspricht der in (44) beschriebenen Apparatur. Die Messungen wurden bei 1,2 MPa unter Variation der Temperatur (280 - 303°C), der Raumgeschwindigkeit (258 bis 1650 N Liter Synthesegas pro Liter Katalysator und Stunde) und des CO/H_2 -Eingangsverhältnisses (1,35 - 2,27) durchgeführt. Der Durchmesser der Katalysatorpartikel lag unter 50 μm .

Erwartungsgemäß steigt der Umsatz mit der Temperatur an und mit steigender Raumgeschwindigkeit fällt er ab. Interessant ist der Effekt der Eingangszusammensetzung auf den Synthesegasumsatz. Den höchsten Umsatz findet man für $(\text{CO}/\text{H}_2)_I \sim 1,7$, für $(\text{CO}/\text{H}_2)_I \sim 1,3$ ist ein geringer Abfall, für die anderen Eingangszusammensetzungen eine deutliche Abnahme festzustellen. Produktverteilungen sind in Abb. 4 dargestellt.

Überraschenderweise zeigt sich, daß die Produktverteilung für den vermessenen Temperaturbereich fast unabhängig von der Temperatur und dem $(\text{CO}/\text{H}_2)_I$ -Verhältnis ist, wenn man davon absieht, daß bei einer Temperatur von 303°C die Methanfraktion leicht erhöht ist. Die Gesamtausbeute an C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffen liegt bei 80 g pro Nm^3 des umgesetzten Synthesegases und hat einen 70 - 80%igen olefinischen Anteil. Die Raumgeschwindigkeit hat nur einen geringen Einfluß auf die Produktverteilung. Nur bei sehr kleinen Raumgeschwindigkeiten sinkt der Gehalt der C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe leicht ab, während der C_2 - C_4 -Olefingehalt mit der Raumgeschwindigkeit ansteigt. Ab Raumgeschwindigkeiten $\text{RG} > 600 \text{ h}^{-1}$ ist keine signifikante Abhängigkeit mehr festzustellen. Der Anstieg des Olefingehalts in der C_2 - C_4 -Fraktion kann darauf zurückzuführen sein, daß mit abnehmender Gasverweilzeit die Hydrierung der Olefine zurückgedrängt wird.

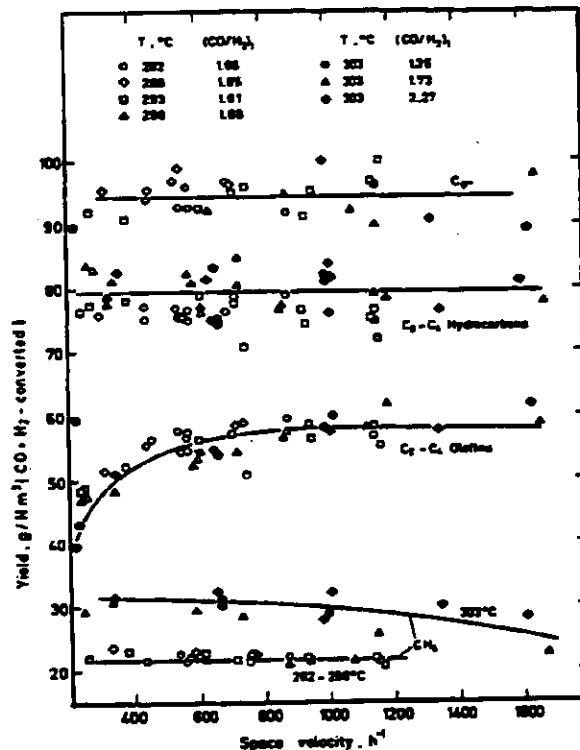


Abb. 4: Produktverteilung in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen und Zusammensetzung des Eingangsgases (Mangan-Eisen-Katalysator, $(\text{CO}/\text{H}_2)_I > 1.35$)

Eine wichtige Kenngröße der Fischer-Tropsch-Synthese stellt das sogenannte Verbrauchsverhältnis U dar. Dieses ist in Abb. 4 als Funktion des Eingangsverhältnisses I aufgetragen. In der Praxis wird stets eine artgerechte Aufarbeitung der Synthesegase angestrebt, d.h. $U = I$. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist dies in etwa erfüllt für I im Bereich von 1,3 bis 1,7. 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.

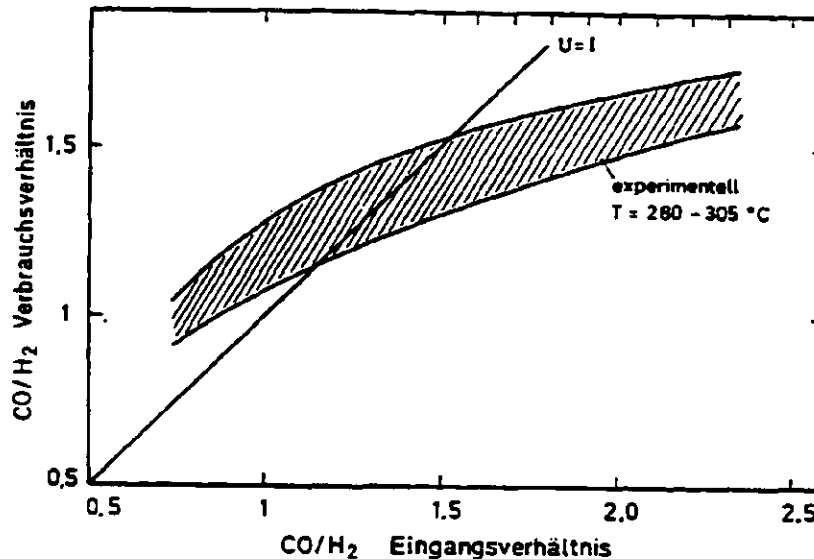


Abb. 5: Verbrauchsverhältnis in Abhängigkeit von Eingangsverhältnis des Synthesegases

Eine repräsentative Produktverteilung für die C_1 - C_4 Kohlenwasserstofffraktion (in g/Nm^3 umgesetztes Synthesegas), die im Suspensionsreaktor erhalten wurde, ist folgende:

Methan (22,6), Ethan (9,3), Ethylen (11,4), Propan (5,0), Propen (27,5), Butan (5,9), Buten-1 (15,8), Buten-2 (2,3), Summe C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe (77,2), Summe C_2 - C_4 -Olefine (57,1).

Für einige Messungen im Suspensionsreaktor wurde die Produktverteilung bis C_{12} untersucht. In Abb. 6 ist ein Beispiel als Schulz-Flory-Verteilung aufgetragen. Abbildung 6 zeigt, daß die Meßdaten der Schulz-Flory-Verteilung folgen, nur bei C_2 und C_3 treten leichte Abweichungen auf. Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich sowohl aus dem Achsenabschnitt als auch der Steigung der Geraden ein Wert von $W = 0,675$. Wenn der Bruchteil α der C_2 - C_4 -Fraktion berechnet wird, dann ergibt sich mit $W = 0,675$ ein Wert für α von 0,417, entsprechend 86,7 g C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe pro Nm^3 umgesetztes Synthese-

gas. Der experimentelle Anteil beläuft sich bei dieser Synthese auf nur 77,2 g (entsprechend 89 % der Theorie).

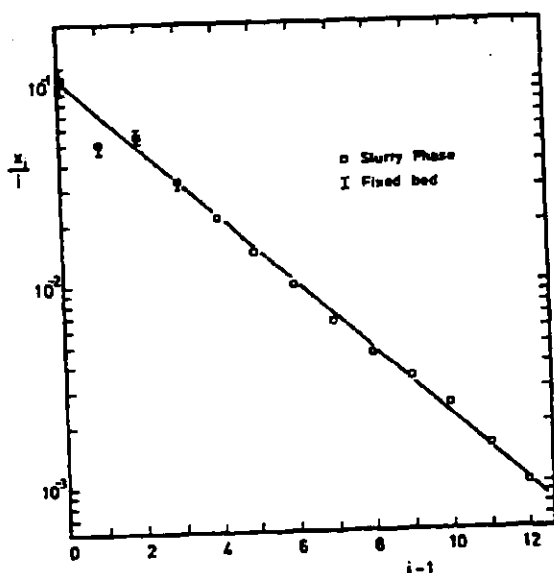


Abb. 6: Schulz-Flory-Verteilung

Der Produktverteilung ist weiterhin zu entnehmen, daß das für die chemische Industrie besonders interessantes Olefin, nämlich Ethylen, von allen C_2-C_4 -Olefinen in geringster Menge gebildet wird.

Die reaktionstechnischen Möglichkeiten zur Erhöhung des Olefinanteils sind nach diesen Untersuchungen recht begrenzt, da die erzielbare C_2-C_4 -Olefinmenge pro Nm^3 Gas praktisch nicht von der Synthesetemperatur und der Eingangsgaszusammensetzung beeinflusst wird. Auch eine Herabsetzung der Gasverweilzeit durch Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bringt nur eine kleine Verbesserung des Olefinanteils (44). Mit den untersuchten Mangan-Eisen-Katalysatoren ist es zwar möglich, die Selektivität an C_2-C_4 -Olefinen zu verbessern, jedoch nicht in dem eigentlich gewünschten Maß. Dies ist auch nicht mit den anderen, im Flüssigphasenverfahren eingesetzten selektiven Katalysatorsystemen gelungen (4). Es bleibt hier abzuwarten, ob

Katalysator-Neuentwicklungen (2) nicht besser geeignet sind niedrigere Olefine mit hohen Selektivitäten zu produzieren.

6.4.2 Modellierung der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese

Die im Forschungsbericht T 81-144 (1) dargestellten Untersuchungen befaßten sich mit der Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten und der Stoffübergangskoeffizienten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Blasensäulenreaktoren unter den Betriebsbedingungen der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese. Die weiteren für die Aufstellung der Reaktormodellgleichungen notwendigen hydrodynamischen Parameter, wie die Dispersionskoeffizienten der Gas- und Flüssigphase, die Absetzgeschwindigkeit der Partikeln (Katalysatorverteilung), die Stoffübergangskoeffizienten Flüssig/Fest usw. wurden zuverlässig aus Korrelationen abgeschätzt, die im wesentlichen aus Meßdaten für "Cold Flow"-Bedingungen erstellt wurden (45).

Mit Kenntnis der kinetischen Parameter (44) sowie der Kenngrößen der Hydrodynamik und des Stoff- und Wärmeübergangs konnten die Reaktormodellgleichungen formuliert und gelöst werden. Im wesentlichen basiert das Modell auf folgenden Annahmen (45, 46).

- In der Gas- und Suspensionsphase liegt axiale Dispersion vor.
- Wegen der Volumenkontraktion bei der Synthese ist die Variabilität der Gasgeschwindigkeit zu berücksichtigen.
- Da die Gasphase eine geringe Wärmekapazität im Vergleich zur Suspensionsphase aufweist, wird nur die Wärmebilanz (Dispersionsmodell) der Suspensionsphase berücksichtigt.
- Der Gesamtdruck, die hydrodynamischen Eigenschaften und die Stoff- und Wärmeaustauschparameter sind örtlich konstant.
- Da die im Suspensionsreaktor eingesetzten Katalysatorpartikeln klein sind, treten keine Porenverarmungseffekte auf.
- Die Katalysatorverteilung wird nach dem Dispersions-Sedimen-

tationsmodell berechnet.

- Absorptionsbeschleunigung durch die Reaktion am suspendierten Katalysator tritt nicht auf.
- Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Synthesegasumsatzes ist annähernd erster Ordnung in H_2 und nullter Ordnung in CO.
- Die Produktzusammensetzung (C-Zahl) folgt aus der Schulz-Flory-Verteilung mit Kenntnis des Wertes der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für den verwendeten Katalysator.
- Die Stöchiometrie der Synthese wird über das Verbrauchsverhältnis berücksichtigt.

Die detaillierte Herleitung der Modellgleichungen findet man in (45). Das System der gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen wurde numerisch unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen gelöst, wobei speziell der Einfluß folgender Parameter auf Umsatz- und Reaktorleistung simuliert wurde.

- Betriebsdruck
- Reaktordurchmesser und -höhe
- Korngröße des Katalysators
- Gasdurchsatz
- Reaktionsgeschwindigkeitsdaten
- Stoffaustauschparameter.

Als Basisparametersatz dienten die bei der Demonstrationsanlage des Rheinpreußen-Koppers-Verfahrens verwendeten Betriebsbedingungen (11).

Die folgenden Abbildungen stellen die Ergebnisse der Simulationsrechnung dar. In Abb. 7 und 8 sind einige Profile längs des Reaktors wiedergegeben. Wegen der Berücksichtigung von Dispersionerscheinungen tritt am Reaktoreingang ein Konzentrations- bzw. Umsatzsprung auf. Der berechnete Umsatz X

am Reaktorausgang beträgt 86 % und stimmt gut mit dem von Kölbel (11, 47) angegebenen Wert (88 %) überein. Das gleiche gilt für die Reaktorleistungen. Abb. 7 zeigt auch, daß die normierten Gas ($\bar{y}$)- und Flüssigkeitskonzentrationen ($\bar{x}$) besonders am Reaktorausgang sehr dicht zusammenliegen. Das bedeutet, daß die Flüssigphase nahezu mit Synthesegas gesättigt ist und vom Standpunkt der Absorptions-Reaktionstheorie keine nennenswerten Stofftransporthemmungen an der Gas/Flüssig-Grenzfläche vorliegen.

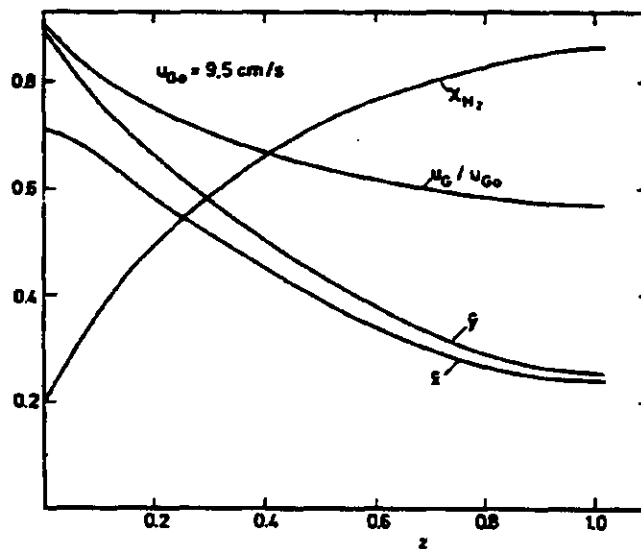


Abb. 7: Berechnete Profile in Abhängigkeit von der normierten Reaktorlänge z (Reaktordurchmesser $d_R = 1,29 \text{ m}$, Reaktorlänge $L = 7,7 \text{ m}$, Leerrohrgeschwindigkeit am Reaktoreingang $u_{G0} = 9,5 \text{ cm s}^{-1}$)

Während für die Flüssigphasenkonzentrationen $\bar{x}$ noch ein ausgeprägtes Profil auftritt, weil offensichtlich der Stoffübergang schneller als die Dispersion ist, sind die Profile für die Temperatur und die Katalysatorkonzentrationen als relativ gleichförmig zu bezeichnen (Abb. 8).

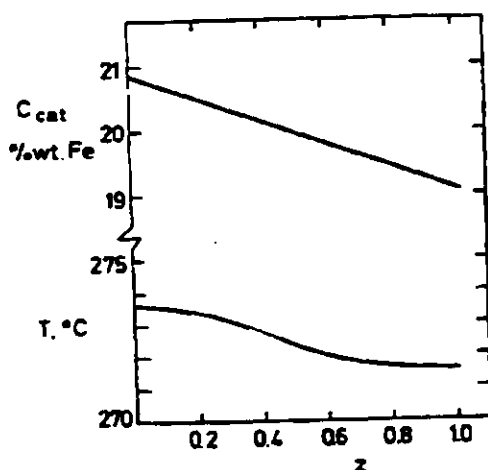


Abb. 8: Katalysator- und T-profil in Abhängigkeit von der normierten Reaktorlänge z

Der Einfluß des Druckes auf Umsatz und Raum-Zeit-Ausbeute (STY Reaktorleistung) geht aus Abb. 9 hervor. Die Berechnungen zeigen, daß die Reaktorleistung unter isothermen als auch nicht-isothermen Bedingungen linear mit dem Betriebsdruck ansteigt, was in voller Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (aus kleineren Reaktoren) von zwei unabhängigen Arbeitsgruppen ist (48, 49). Die lineare Druckabhängigkeit der Reaktorleistung ist für den Entwurf von Kölbel-Suspensionsreaktoren von erheblicher Bedeutung.

Die Abnahme des Umsatzes mit steigendem Reaktordurchmesser ist in Abb. 10 wiedergegeben. Es liegt ein typischer Scale-up-Effekt vor, der im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß mit steigendem Durchmesser die Dispersion in beiden Phasen erheblich ansteigt, was zur Umsatzverminderung führt.

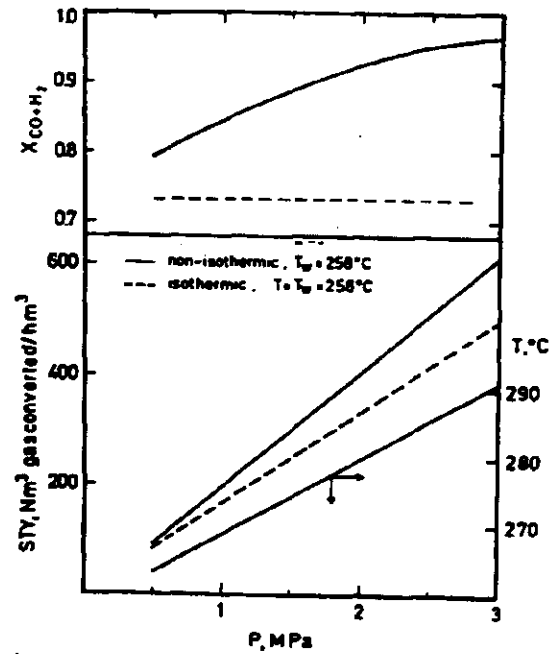


Abb. 9: Einfluß des Druckes auf Umsatz und Reaktorleistung

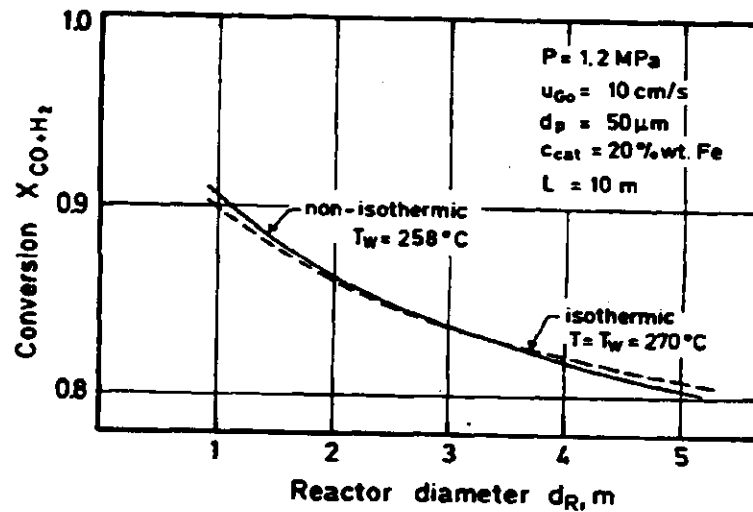


Abb. 10: Einfluß des Reaktordurchmessers auf den Umsatz

Die bisher vorgestellten Ergebnisse bezogen sich auf Gasdurchsätze von 9,5 bzw. 10 cm/s (unter Betriebsbedingungen). In Abb. 11 ist nun der simulierte Einfluß der Eingangsgasgeschwindigkeit u_{Go} auf Umsatz und Raumzeit-Ausbeute für verschiedene Katalysatorkonzentrationen wiedergegeben. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Kölbel (47) ändert sich der Umsatz unter nicht-isothermen Bedingungen (und für 20 Gew. % Fe) relativ wenig mit dem Gasdurchsatz. So tritt bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeit von 3 auf 9 cm/s nur ein Umsatzabfall von 96 auf 87 % auf, während die Reaktorleistung nahezu linear ansteigt, nämlich von 85 auf 230 Nm³ umgesetztes Synthesegas pro h und m³ Reaktorvolumen. Erwartungsgemäß läuft die Reaktorleistung in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz durch ein Maximum, wobei die Lage des Maximums von der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Katalysatorkonzentration abhängig ist. Für 20 Gew. % Fe liegt das Maximum zwischen 9 und 11 cm/s und stimmt wiederum mit dem für die Rheinpreußen-Koppers-Anlage als optimal angegebenen Wert von 9,5 cm/s überein.

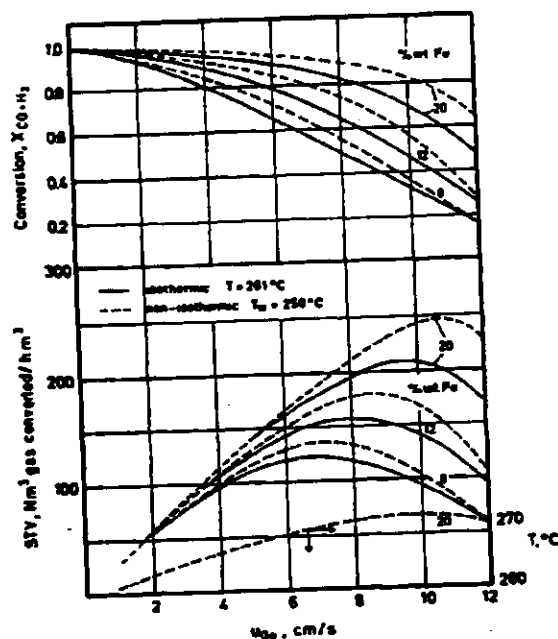


Abb. 11: Umsatz und Reaktorleistung in Abhängigkeit von der Eingangsgeschwindigkeit

In Abb. 12 ist der Einfluß der für den Stoffaustausch zwischen der Gas- und Flüssigphase maßgeblichen spezifischen Phasengrenzflächen auf die Reaktorleistung dargestellt. Man kann hier klar erkennen, daß bei Erniedrigung der Phasengrenzfläche um 50 % die Reaktorleistung maximal um 4 % absinkt. Das bestätigt wiederum die schon bei der Diskussion von Abb. 7 gezogene Schlußfolgerung, daß unter den relevanten Betriebsbedingungen die Fischer-Tropsch-Synthese in der flüssigen Phase praktisch vollständig kinetisch kontrolliert ist und die z.B. von Dry (50) als Nachteile dieser Synthese im Suspensionsreaktor ausgeführten Stofftransportwiderstände nicht signifikant sind. Damit erübrigen sich auch alle ingenieurmäßigen Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffaustauschs, wie z.B. die Benutzung effizienter Gasverteiler oder der Einbau von Zwischenböden.

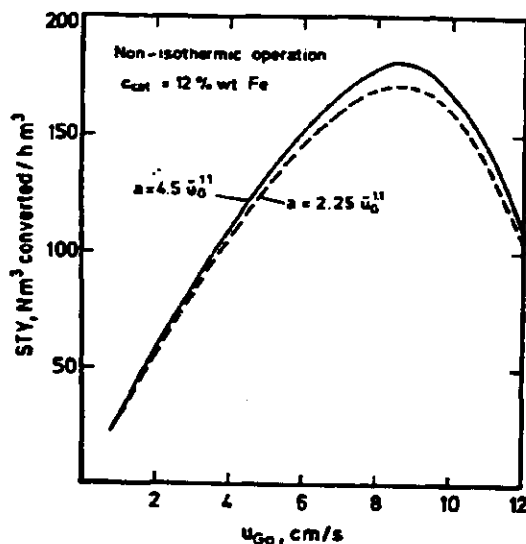


Abb. 12: Einfluß der Phasengrenzfläche auf die Reaktorleistung

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Leistung des Kölbel-Suspensionsreaktors wesentlich durch den Betriebsdruck, die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Katalysatorkonzentration und die Gasgeschwindigkeit beeinflusst wird. Insbesondere werden

die experimentell beobachtete lineare Druckabhängigkeit der Reaktorleistung sowie das publizierte Betriebsergebnis der Rheinpreußen-Koppers-Anlage (11), speziell was den optimalen Gasdurchsatz betrifft, durch die Modellberechnungen richtig wiedergegeben. Wegen dieser guten Übereinstimmung wurden die Simulationsergebnisse zu Entwurfsdiagrammen zusammengefaßt, die in Abb. 13 dargestellt sind. Mit deren Hilfe kann näherungsweise die Auslegung von Fischer-Tropsch-Suspensionsreaktoren erfolgen.

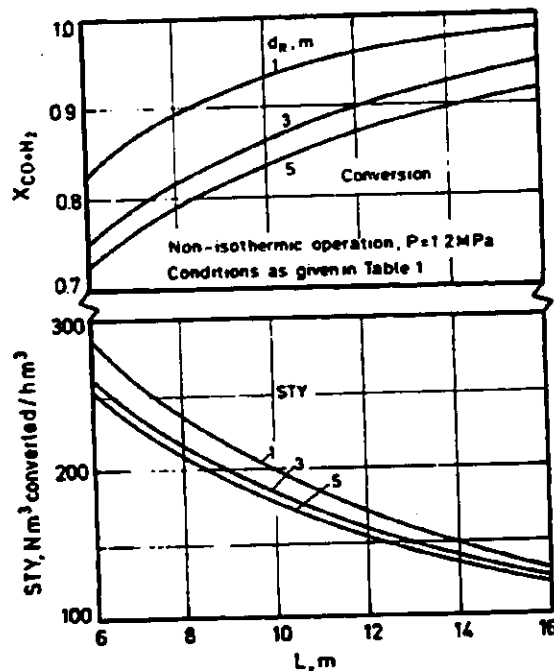


Abb. 13: Entwurfsdiagramm für Fischer-Tropsch-Suspensionsreaktoren (Bedingungen Rheinpreußen-Koppers)

Es muß jedoch betont werden, daß die hier mitgeteilten Modellberechnungen im wesentlichen auf Datensätzen beruhen, die vor nunmehr ca. 30 Jahren ermittelt wurden. Man kann erwarten und dies bestätigen Modellberechnungen, daß sich die Leistung des Suspensionsreaktors nicht nur durch aktivere Katalysatoren, sondern auch durch geeignete reaktions- und verfahrenstechnische Maßnahmen verbessern läßt. Dazu sind gezielt angelegte

experimentelle Untersuchungen erforderlich, die sich vor allem auf folgende Punkte konzentrieren sollten:

- Druckabhängigkeit der Synthese
- Einfluß der Katalysatorkonzentration auf Reaktionsgeschwindigkeit und Hydrodynamik
- Ermittlung des Einflusses "scale-up"-kritischer Parameter (Durchmesser, Höhe, Gasverteilung)

6.4.3 Entwicklung einstufiger Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese zur Herstellung von aromaten- und isomerenreichen Kohlenwasserstoffgemischen

Die bei der Fischer-Tropsch-Synthese gebildeten flüssigen Produkte bestehen hauptsächlich aus geraden Kohlenwasserstoffmolekülen und haben daher bei der Verbrennung in Otto-Motoren keine ausreichende Klopfestigkeit. Die Oktanzahl dieser Benzinfraktion muß in einer der Synthesestufe nachgegliederten Reformieranlage deutlich erhöht werden, um einen marktgerechten Einsatz als Normal- und Superbenzin zu ermöglichen. Ein vergleichsweise neues Verfahren für die Herstellung klopfester Treibstoffe aus Synthesegas und damit aus Kohle- und Erdgas ist der MTG-Prozeß der Mobil Corporation, bei dem das Synthesegas zuerst zu Methanol und in einer weiteren Verfahrensstufe an einem ZSM-5-Zeolith zu Benzin umgewandelt wird (51). Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß in der ersten Stufe - bei der Methanolsynthese - ein wasserstoffreiches Synthesegas mit einem CO/H_2 -Verhältnis von 0,5 eingesetzt werden muß.

Da diese Forderung einem Einsatz der Kohlevergaser der zweiten Generation entgegensteht, wird versucht, klopfeste Benzine durch eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese auf Basis des von Kölbel entwickelten Flüssigphase-Verfahrens und der Zeolithkatalyse zu erzeugen. Die bei der Fischer-Tropsch-Synthese entstehenden Olefine und Alkohole werden dabei mit Hilfe von H-ZSM-5 Katalysatoren zu isomeren- und aromatenreichen Kohlenwasserstoffgemischen umgesetzt. Im Gegensatz zur Methanolsynthese kann die Fischer-Tropsch-Flüssigphasensyn-

these ohne Zwischenkonvertierung mit den kohlenoxidreichen Synthesegasen der wirtschaftlich arbeitenden zweiten Kohlevergasergeneration erfolgen. Für die technische Durchführung dieses Syntheseweges gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

Die Teilschritte können entweder getrennt in zwei Reaktoren oder gleichzeitig in einem einzigen Reaktor erfolgen. Bei der zweistufigen Variante, die von Mobil Research and Development Corp. 1983 in einem für das US Energieministerium erstellten Forschungsbericht beschrieben wird, erfolgt die erste Stufe - die Fischer-Tropsch-Synthese - in einem Blasensäulen-Reaktor und die zweite Stufe - die ZSM-5 katalysierte Reaktion - in einem Festbettreaktor (42). Mit Hilfe einer Fraktionierkolonne, die zwischen beide Stufen geschaltet wird, können die bei der Fischer-Tropsch-Synthese entstehenden längerkettigen Kohlenwasserstoffe als Dieselkraftstoff gewonnen werden.

Bei der einstufigen Syntheseführung (s. Absatz 6.3), die zeitlich parallel zu den Mobil-Arbeiten untersucht wurde, werden beide Katalysatoren im selben Reaktor eingesetzt (38, 39). Anders als bei der zweistufigen Syntheseführung, wo sich die Reaktionsbedingungen individuell abstimmen lassen, werden hier beide Teilschritte unter denselben Bedingungen durchgeführt.

Bei der Entwicklung des einstufigen Verfahrens kommt der Auswahl des Fischer-Tropsch-Katalysators besondere Bedeutung zu, da beide Reaktionen unter denselben Bedingungen erfolgen müssen und der Zeolith ZSM-5 erst bei Temperaturen oberhalb 260°C syntheseaktiv ist. Als geeignet hat sich der Mangan-Eisen-Fällungskatalysator (Mn/Fe) gezeigt, da dieser auch bei höheren Synthesetemperaturen nicht durch Verkokung deaktiviert wird und keinen Kaliumpromotor enthält, der die sauren Zeolithzentren blockieren könnte. Wegen eines isothermen Verhaltens und der Möglichkeit den Katalysator kontinuierlich ein- und auszuschleusen (11), wird auch für die technische Realisierung des einstufigen Verfahrens der Einsatz eines Blasensäulenreaktors in Betracht gezogen. Anstelle hochsiedender

Paraffine, die in Gegenwart der zeolithischen Komponente nicht stabil sind, könnte ein gereinigtes Kohlehydrieröl zur Herstellung der Dreikomponentensuspension verwendet werden.

Die Untersuchungen der einstufigen Synthesevariante wurden zunächst in einem gerührten Flüssigphase-Autoklaven durchgeführt (52, 53). Dadurch wird auch bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des Synthesegases eine gleichmäßig gute Durchmischung der Dreikomponentensuspension gewährleistet. Als stofflich zum Kohleöl verwandte Flüssigkeit wurde bei den Messungen Tetralin zum Suspendieren der Katalysatorkomponenten Mn/Fe-Katalysator und H-ZSM-5-Zeolith eingesetzt. Bei Temperaturen über 250°C ist der Dampfdruck von Tetralin bereits so hoch, daß mit dem Produktgasstrom ein merklicher Teil an Suspensionsmittel aus dem Reaktor entweicht. Ein fortlaufender Anstieg der Katalysatorkonzentration wurde durch Sättigung des Synthesegases in einem dem Reaktor vorgeschalteten Druckgefäß und Einstellen eines hohen Synthesedruckes (50 bar) vermieden.

Die einstufige Synthesevariante wurde unter Bedingungen, die in Tab. 13 zusammengefaßt sind, untersucht. In Tab. 14 sind die Synthesebedingungen und Ergebnisse einiger Syntheseläufe zusammengestellt, bei denen die Konzentration der Mn/Fe-Komponente in der Suspension konstant gehalten und der Anteil der Zeolith-Komponente gesteigert wurde. Die Angabe der Katalysatorbelastung (KB) bezieht sich nur auf die Masse der für die primäre Synthesegasumsetzung aktiven Fischer-Tropsch-Komponente. Die Syntheselaufzeiten betrugen bei den Messungen 200 - 250 Stunden, ohne daß ein Aktivitätsverlust beobachtet werden konnte. Wie aus Tab. 14 zu entnehmen ist, führt eine Erhöhung des Zeolith-Anteils zuerst zu einer Steigerung der C_{5+} -Selektivität und zu einer deutlichen Verschiebung der C_{5+} -Flüssigphasenzusammensetzung zugunsten aromatischer Verbindungen. Mit weiter zunehmendem Zeolith-Anteil nimmt jedoch die C_{5+} -Selektivität ab, weil die bereits am ZSM-5 gebildeten Isomere am überschüssigen Zeolith gekrackt werden (52).

Tab. 13: Aktivierungs- und SynthesebedingungenAktivierung der FT-Komponente

Tempern mit Stickstoff
 Carbidieren mit Kohlenmonoxid
 Reduzieren mit Wasserstoff

Dauer: Je 24 Stunden

Temperatur: 265°C

Druck: 1,5 bar

Raumgeschwindigkeit:

1000 h⁻¹Synthese

Temperatur:	265 (240) - 300°C
Druck:	50 bar
Raumgeschwindigkeit:	200 - 600 h ⁻¹
CO/H ₂ :	1,3 - 1,6
Umsatz (CO + H ₂):	30 - 80 %
Korngröße d _p Mn/Fe:	< 50 µm
ZSM-5:	< 50 µm/50 - 200 µm
Konzentration Mn/Fe:	2 - 15 %
ZSM-5:	0 - 15 %

Die Ergebnisse zeigen, daß die beiden Teilreaktionen (s. Punkt 6.3) auch in einer Suspension gekoppelt ablaufen können und daß das Ausmaß gegenseitiger Beeinflussung maßgeblich durch die Feststoffkonzentration in der Suspension und hiermit durch die Länge der Transportwege zwischen den Katalysatorpartikeln bestimmt wird.

Die am Mn/Fe-Katalysator gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Alkohole werden am ZSM-5 zu einkernigen Alkylaromaten mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen umgesetzt. Während die C-Zahlverteilung der Syntheseprodukte des Mn/Fe-Katalysators formal durch einen Polymerisationsmechanismus mit Kettenwachstums- und Abbruchsschritten beschrieben werden kann, ist dies bei den Produkten der Dreikomponentensuspension nicht

Tab. 14: Synthesebedingungen und -ergebnisse bei Anwendung der Katalysatorsuspension mit unterschiedlichem Zeolithanteil (Korngröße $D_p < 50 \mu\text{m}$)

Gew. % Katalysator in der Suspension	10 % MnFe	10 % MnFe 5 % H-ZSM5	10 % MnFe 10 % H-ZSM5	10 % MnFe 15 % H-ZSM5
p bar	50	50	50	50
T °C	265	265	265	265
CO/H ₂	1.4	1.3	1.4	1.4
KB m _N ³ h ⁻¹ kg ⁻¹	0.40	0.40	0.40	0.40
U _{CO+H₂} %	52.1	51.5	48.4	49.1

Kohlenstoff-% im
Produkt:

CH ₄	12.7	11.0	9.9	13.5
C ₂ -C ₄ -Olefine	22.7	.5	.2	.1
C ₂ -C ₄ -Paraffine	24.3	47.0	27.8	42.4
C ₅₊ -Fraktion	40.4	41.5	62.1	43.9

Auf die C₅₊-Frak-
tion entfallen:

Verzweigte	13.2	14.1	17.0	6.2
Geradkettige	27.2	7.3	5.1	.5
Aromaten	0	20.1	40.0	37.1
Olefine	18.8	1.2	0	0
Paraffine	21.6	20.2	22.1	6.8

möglich (Abb. 14).

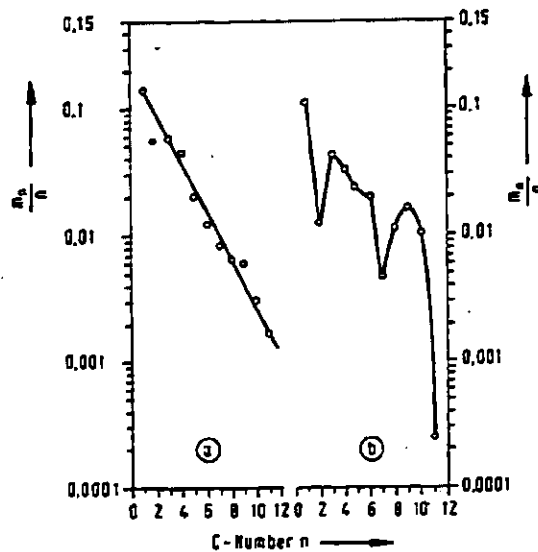


Abb. 14: Produktverteilung nach Schulz-Flory

a) Mn/Fe-Katalysator, b) Mn/Fe/H-ZSM-5-Katalysator

Die mit einer aus gleichen Massenanteilen von Mn/Fe-Katalysator und H-ZSM-5-Zeolith bestehenden Suspension erreichten Ausbeuten an Einzelprodukten sind in Tab. 15 zusammengefaßt. Die aromatischen BTX-Syntheseprodukte können aus dem Gemisch z.T. extrahiert werden und ggf. als Rohstoffe für die chemische Industrie eingesetzt werden. Dabei wird die Klopf-
festigkeit des Restgemisches in Otto-Motoren nicht wesentlich herabgesetzt.

Tab. 15: Ausbeuten und Zusammensetzung der aromatischen Produktfraktion

Katalysatorkonzentration		
	MnFe	10 Gew. %
	ZSM-5	10 Gew. %
Temperatur		265°C
Druck		50 bar
Umsatz		50 %
Ausbeuten (g/m _N ³	Syngas umgesetzt)	
C ₅₊ - KW		126
Aromaten		75
Aliphaten		51
Zusammensetzung der aromatischen Fraktion (Gew. %)		
Benzol		6
Toluol		6
Xylole, Ethyltoluol		21
C ₉ -Aromaten		39
C ₁₀ -Aromaten		28

6.4.4 Untersuchungen zur direkten Umsetzung von stark kohlenoxidhaltigen Synthesegasen ($\text{CO}/\text{H}_2 > 2$) in der Fischer-Tropsch-Flüssigphasensynthese

Die Entwicklung moderner Kohlevergaser geht in Richtung der billigen stark CO-haltigen Gase, mit CO/H_2 -Verhältnissen bis ca. 2,6. Bei Anwendung solcher Gase ist eine Teilkonvertierung notwendig, um das CO/H_2 -Angebotsverhältnis im Synthesegas dem CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis in der Fischer-Tropsch-Reaktion anzupassen. Diese Konvertierung kann in einer vorge-schalteten Konvertierungsanlage durchgeführt werden. Es bietet sich jedoch auch die Möglichkeit, die Konvertierungsreak-

tion in einem Suspensionsreaktor simultan zu der Fischer-Tropsch-Synthese ablaufen zu lassen. In diesem Fall wird dem stark kohlenoxidhaltigen Synthesegas Wasserdampf in geeignetem Verhältnis zugemischt, so daß die Kohlenwasserstoffbildung über die parallel ablaufenden Fischer-Tropsch- und Kölbel-Engelhardt-Synthesen (54, 55) zustande kommt. Hierdurch werden nicht nur die Investitions- und Betriebskosten für die Konvertierungsanlage eingespart, sondern es ist auch ein wesentlich besseres Produktspektrum mit einem erhöhten Verkaufserlös zu erwarten.

Dies folgt aus dem Vergleich der beiden Synthesen (54). Bei der Kölbel-Engelhardt-Synthese bleibt die Wasserstoffkonzentration in der Gasphase stets kleiner als bei der Fischer-Tropsch-Synthese, weil ein Teil des über die Wasserkonvertierungsreaktion am Katalysator erzeugten Wasserstoffes nicht desorbiert, sondern unmittelbar zur Kohlenwasserstoffsynthese verbraucht wird. Diese Tatsache macht sich dadurch bemerkbar, daß sämtliche wasserstoffverbrauchenden Teilschritte verlangsamt werden. Daher liefert die Kölbel-Engelhardt-Synthese höhere Anteile an ungesättigten und sauerstoffhaltigen Verbindungen als die Fischer-Tropsch-Synthese. Zugleich läßt sich die technisch unerwünschte Methanbildung weitgehend unterdrücken. Die im Suspensionsreaktor auftretende Rückvermischung sowohl der Flüssig- als auch der Gasphase bewirkt eine gleichmäßige Beaufschlagung des Kontaktes. Das im Festbettreaktor auftretende stationäre Wasserstoffmaximum wird damit nivelliert, die Methanbildung weiter zurückgedrängt und der Katalysator weniger durch Oxidation gefährdet. Die Kölbel-Engelhardt-Synthese wurde bisher nur unter Anwendung von verdünnten $\text{CO-H}_2\text{O}$ -haltigen Synthesegasen untersucht, die einen hohen Stickstoffanteil enthielten. Diese Arbeiten (54) ergaben, daß die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Wasserstofferzeugung beherrscht wird. Daher ist die Kinetik der Kölbel-Engelhardt-Synthese unter vergleichbaren Bedingungen langsamer als die der Fischer-Tropsch-Synthese.

Für die kombinierte Verfahrensweise war es von Interesse zu untersuchen, wie sich der simultane Ablauf auf das Produktspektrum und auf die Kinetik auswirkt. Dazu wurden Experimente mit CO-reichen Gasen ($\text{CO}/\text{H}_2 > 2$) unter Zusatz von Wasserdampf durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde wegen der einfacheren Handhabung zunächst ein Rührautoklav angewendet. Die Resultate dieser Versuche waren die Grundlage für die Übertragung der Synthese in die Technikumsblasensäule (Durchmesser 4 cm, Länge 4 m). In beiden Fällen wurde geschmolzenes Hartparaffin als Suspensionsmittel verwendet. Die Umsetzungen wurden zunächst an einem mit 0,3 Gew.-% K_2CO_3 dotierten Eisenfällungskatalysatoren vorgenommen. Katalysatoren ähnlicher Zusammensetzung haben sich sowohl bei der Fischer-Tropsch- als auch bei der Kölbel-Engelhardt-Synthese bewährt. Als Parameter wurden der Gasdurchsatz, der Druck sowie die Frischgaszusammensetzung und die zugespeiste Wassermenge variiert. Diese mit parallel ablaufende Fischer-Tropsch- und Kölbel-Engelhardt-Reaktion gewonnenen Ergebnisse, wurden mit einer am gleichen Katalysator durchgeführten Fischer-Tropsch-Synthese verglichen (56, 57). Einige repräsentative Ergebnisse und die entsprechenden Betriebsbedingungen sind in Tab. 16 zusammengefaßt. Unter der Annahme, daß die Konvertierung des zugesetzten Wasserdampfes vollständig abläuft, ergibt sich das in der Tab. 16 aufgeführte CO/H_2 -Verhältnis nach interner Konvertierung des zugesetzten Wasserdampfes.

Aus der Tab. 16 ist ersichtlich, daß die im Rührautoklaven erhaltenen Umsetzungsdaten des zu Kohlenwasserstoffen umgewandelten Kohlenmonoxids vergleichbar groß sind. Die C-Selektivitäten für Methan liegen bei den Versuchen mit Wasserzuspeisung um etwa 20 % niedriger als bei der FT-Synthese. Dagegen steigt der Olefinanteil in der C_2 - C_4 -Fraktion um über 60 % an. In den C_{5+} -Produkten wurden Olefingehalte in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl zwischen 60 und 80 % gefunden. In der Blasensäule wurden noch niedrigere Methanwerte und höhere Olefinanteile erhalten.

Tab. 16: Synthesebedingungen und Ergebnisse

Frischgas (Vol. %)	FT	Rührautoklav			Blasensäule
		FT + KE			FT + KE
H ₂	37.3	30.6	26.2	22.5	25.2
CO	56.7	59.9	64.9	70.9	65.5
N ₂	5.9	9.6	8.9	6.7	9.3
CO/H ₂ im Frischgas	1.5	2.0	2.4	3.4	2.6
CO/H ₂ nach interner Konvertierung des zuge- setzten Wasserdampfes	-	1.5	1.6	1.4	1.7
Druck bar	15	15	15	15	15
Temperatur °C	270	270	270	270	287
Betriebszeit h	452	121	717	234	80
Umsatz (CO+H ₂) % vom Frischgas	88	85	72	78	56
Belastung l _N (CO+H ₂)/hgFe	2.4	2.7	2.6	2.6	3.9
CO-Umsetzungsrate zu Kohlenwasserstoffen 10 ⁵ (mol/hgFe)	2930	3254	2672	2710	3105
Selektivitäten (%-Kohlenstoff in Pro- dukt-Kohlenwasserstoffen)					
CH ₄	8.9	7.0	6.8	7.2	6.3
C ₂ -C ₄ -Olefine	7.8	12.6	12.8	15.4	17.5
C ₂ -C ₄ -Gesamt	22.1	21.5	22.2	24.3	20.4
C ₅ +	68.9	71.4	71.0	68.5	73.3
Olefinanteil in C ₂ -C ₄ %	36	59	58	63	85

Die in dem Blasensäulenreaktor ermittelten CO-Brutto-Umsetzungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der mittleren Leerrohrgasgeschwindigkeit sind in Abb. 15 dargestellt. Die insgesamt umgesetzte CO-Menge läßt sich in zwei Anteile aufgliedern:

Ein Teil wird zu CO_2 konvertiert, der andere Teil zu Kohlenwasserstoffen (KWS) umgewandelt. Mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit steigt zunächst die Umsetzungsgeschwindigkeit stark an. Im Bereich um 4 - 5 cm/s bildet sich ein Maximum aus, und bei weiterer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit fällt dann die Umsetzungsgeschwindigkeit wieder ab. Der CO-Umsatz nimmt mit steigender Verweilzeit zu.

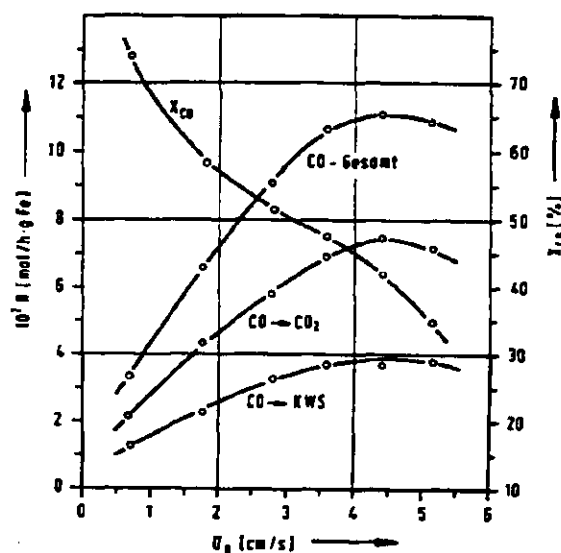


Abb. 15: CO-Umsatzungsgeschwindigkeiten (R) und CO-Umsatz (X_{CO}) als Funktion der mittleren Leerrohrgasgeschwindigkeit ($\bar{u}_B$) in der Blasensäule
 ($T = 295^\circ\text{C}$, $p = 15$ bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 2,3$ im Frischgas, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1,4$ nach interner Konvertierung, $c_{\text{Fe}} = 10$ Gew. %)

Zunächst führt die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Zunahme des relativen Gasgehaltes und damit zu einer Vergrößerung der Phasengrenzfläche. Dies bewirkt einen geringeren Stoffübergangswiderstand. Bei weiterer Steigerung des Gasdurchsatzes bilden sich in der benutzten Blasensäule mit einem großen Schlankheitsgrad schon Kolbenblasen, und die Pha-

sengrenzfläche sinkt ab. Die Reaktion wird durch den Stofftransport gehemmt, wodurch die Umsetzungsgeschwindigkeiten absinken.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die vorgestellte Prozeßvariante durchführbar ist. Die Produkte sind u.a. besonders geeignet zur Weiterverarbeitung nach dem Mobil-Verfahren (42) zur Herstellung von klopffesten Vergasertreibstoffen. In Weiterführung der Arbeiten soll vorerst die technische und wirtschaftliche Optimierung eingeleitet werden. Wie bereits bekannt geworden ist, wurden Untersuchungen mit der gleichen Zielsetzung an Kobaltkatalysatoren im Festbettreaktor beim atmosphärischen Druck von der CSIRO Division of Energy Chemistry (Sutherland, Australien) durchgeführt (55).

6.4.5 Literatur

- 1) M. Ralek, Forschungsbericht T 81-144
Technologische Forschung und Entwicklung-Nichtnukleare
Energietechnik, Bundesministerium für Forschung und
Technologie 1981
- 2) M. Baerns, C₁-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar
S. 183, Projektleitung Rohstoffforschung, Kernforschungs-
anlage Jülich, Mai 1982
- 3) B. Cornils, D. Frohning, 2. Fischer-Tropsch-Kolloquium,
KFA Jülich 1978, Proc. 8th Int. Congress Catalysis
Berlin 1984, II-23
- 4) H.J. Hubert, K.D. Tillmetz, C₁-Chemie, Expertengespräch
und Statusseminar, S. 245, Projektleitung Rohstofffor-
schung, Kernforschungsanlage Jülich, Mai 1982
- 5) E.L. Kugler, F.W. Stegen, Hydrocarbon Synthesis from
Carbon Monoxide and Hydrogen, Adv. Chem.Series 178,
Am.Chem.Soc., Washington, 1979
- 6) M. Ritschel, H.-W. Buschmann, W. Vielstich, Forschungs-
bericht BMFT-FB-T 82-020, 1982
- 7) W.-D. Deckwer, Y. Louisi, A. Zaidi, M. Ralek, Ind.Eng.Chem.
Proc.Des.Dev. 19, 699 (1980)
- 8) H.-J. Lehmann, B. Schmidt, M. Ralek, W.-D. Deckwer,
73rd AIChE Annual Meeting, Chicago, Nov. 1980
- 9) J. Falbe, Chemierohstoffe aus Kohle, Thieme Verlag,
Stuttgart 1977
- 10) H. Kobayashi, M. Kobayashi, Catal. Rev.-Sci.Eng.10/139
(1974)
- 11) H. Kölbel, M. Ralek, Catal.Rev.-Sci.Eng. 21, 225 (1980)
- 12) H.J. Lehmann, Dissertation, Technische Universität Berlin
1981
- 13) V. Fabian, Statistische Methoden, Deutscher Verlag der Wis-
sensschaften, Berlin 1970
- 14) H.H. Nijs, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, J.C.S.Chem.
Comm. 24, 1095 (1979)
- 15) P.A. Jacobs, Catalysis by Zeolites (Ed. B. Imelik et al.)
S. 293 Elsevier, Amsterdam 1980

- 16) D. Ballivet-Tkatchenko, Nguyen Duc Chau, H. Mozzanega, M.C. Roux, I. Tkatchenko, Catalytic Activation of Carbon Monoxide, ACS Symp. ser. 152, 187 (1981)
- 17) W. Podestà, Diplomarbeit, Inst. f. Physikalische Chemie, Universität Hamburg 1980
- 18) W. Podestà, W. Gunßer, M. Ralek, Chem.-Ing.-Tech. 55, 631 (1983)
- 19) W. Benecke, R. Schulz, H.G. Feller, M. Ralek Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, IV-219, Elsevier 1984
- 20) R.B. Anderson, Catalysis, Vol. IV, p. 257 (Editor P.H.E. Emmet) Reinhold, New York 1956
- 21) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 15, 136 (1976)
- 22) W.-D. Deckwer, H.J. Lehmann, M. Ralek, B. Schmidt, Chem.-Ing.-Tech. 53, 818 (1981)
- 23) G.A. Huff, C.N. Satterfield, J. Catal. 85, 370 (1984)
- 24) F. Fischer, H. Tropsch, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10, S. 407, Bornträger, Berlin 1932
- 25) J.F. Shultz, L. Hofer, F.S. Karn, R.B. Anderson, J. Phys. Chem. 66, 501 (1962)
- 26) R.B. Anderson, F.S. Karn, J.F. Shultz, J. Catalysis 4, 56 (1965)
- 27) E.F.G. Herington, L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 35, 958 (1939)
- 28) R.J. Madon, W.F. Taylor, Adv.Chem.Series 178 Am.Chem.Soc. Washington 1979
- 29) D. Kitzelmann, W. Vielstich, Z.Phys.Chem. N.F. 112, 215 (1978)
- 30) H.-J. Lehmann, H. Nguyen-Ngoc, W.-D. Deckwer, M. Ralek, Chem.-Ing.-Tech. 54, 52 (1982)
- 31) K. Müller, M. Ralek, Dechema-Arbeitsausschuß Heterogene Katalyse, München, Febr. 1984
- 32) M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, J. Catal. 25, 99 (1972)
- 33) H.D. Schilling, B. Bonn, U. Krauß, Kohlevergasung, Verlag Glückauf, Essen 1981

- 34) J. Kneer, Dissertation, Technische Universität Berlin 1982
- 35) G.C. Demitras, E.L. Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 99, 2796 (1977)
- 36) V.U.S. Rao, R.J. Gormley, Hydrocarbon Processing 139, Nov. 1980
- 37) P.D. Caesar, J.A. Brennan, W.E. Garwood, J. Catal. 56, 274 (1979)
- 38) K. Müller, Diplomarbeit, Inst. f. Technische Chemie, Technische Universität Berlin 1981
- 39) K. Müller, W.-D. Deckwer, M. Ralek, Metal Microstructures in Zeolites (Ed. P.A. Jacobs et.al.) Elsevier, Amsterdam 1982
- 40) W.-D. Deckwer, Oil & Gas Journal, 198, Nov. 1980
- 41) D. Gray, M. Lytton, M. Neuworth, G. Tomlinson, DOE Contract No. EF-77-C-01-2783, MITRE Corp., McLean, Virginia 1980
- 42) W.O. Haag et.al., Mobil Res.Dev.Corp., Princeton, DOE Contract No. DE-AC22-80 PC 30022, 1983
- 43) H. Kölbel, M. Ralek, K.D. Tillmetz, 13th Intersociety Energy Conv.Eng.Conf., San Diego 1978, p. 482
- 44) W.-D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt, Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 21, 222 (1982)
- 45) W.-D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 21, 231 (1982)
- 46) W.-D. Deckwer, M. Ralek, C₁-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, S. 221 Projektleitung Rohstoffforschung Kernforschungsanlage Jülich, Mai 1982
- 47) H. Kölbel, priv. Mitteilung
- 48) C.C. Hall, D. Gall, S.D. Smith, J. Inst.Petrol 38, 845 (1952)
- 49) H.E. Benson, J.H. Field, D. Bienstock, H.H. Storch, Ind.Eng.Chem. 46, 2278 (1954)
- 50) M. Dry, The Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysis Bd. 1 (Editor J.R. Anderson, M. Boudart) Springer Verlag, New York 1981
- 51) C.D. Chang, J.C.W. Kuo, W.H. Lang, S.M. Jacob, J.J. Wise,

- A.J. Silvestri, Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 17, 225 (1978)
- 52) H. Nguyen-Ngoc, Dissertation, Technische Universität Berlin 1983
- 53) H. Nguyen-Ngoc, K. Müller, M. Ralek, Structure and Reactivity of Modified Zeolites (Editor P.A. Jacobs et al.) Elsevier 1984
- 54) H. Kölbel, M. Ralek, Chap. 7 in R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis Academic Press, San Diego 1984
- 55) A. Chaffee, A. Ekstrom, J. Lapszewicz, CSIRO Division of Energy Chemistry, Australien 1984
- 56) B. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Berlin 1985
- 57) B. Schmidt, S. Winter, M. Ralek, Chem.-Ing.-Tech. 56, 922 (1984)