

**ORIGINAL**

**Fischer - Tropsch - Mitteldruck - Synthese  
im Blasensäulenreaktor an Fe- und Co-Kontakten  
mit Zeolithen L,  $\Omega$ ,  $\beta$ , Erionit und Mordenit**

Von der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät  
- Fachbereich 1 -  
der Rheinisch - Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

Vorgelegt von  
Diplom - Chemiker  
Michael Joisten  
aus Düsseldorf

Referent: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Hans Hammer  
Korreferent: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Siegfried Warwel  
Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.1991

Die Versuche zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1988 bis Januar 1991 im Institut für Brennstoffchemie und physikalisch - chemische Verfahrenstechnik der Rheinisch - Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hammer für die Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die Anregungen, die meine Arbeit immer wieder vorangebracht haben.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. S. Warwel, der sich zur Übernahme des Korreferates bereit erklärt hat, schulde ich ebenfalls großen Dank.

Meine Kollegen Frau Dr. rer. nat. S. Lungen und Herrn Dr. rer. nat. D. Winkler als Mitarbeiter in der 'Fischer-Tropsch-Gruppe' haben sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, da sie viele Anregungen, die Versuchsdurchführung und -auswertung betreffend, eingebracht haben. Speziell bei ihnen möchte ich mich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die kollegiale Einstellung bedanken.

Die gaschromatographischen Analysen wurden erstellt von Frau R. Hamacher, die durch ihren Einsatz und ihre Erfahrung auf dem Gebiet der GC sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ein herzlicher Dank soll ihr an dieser Stelle ausgesprochen werden.

Der von mir verwendete Reaktor und die Steuerungseinheit wurden im Institut für Brennstoffchemie und physikalisch - chemische Verfahrenstechnik der RWTH hergestellt. Den Herren H.-G. Delmhorst, G. Schroeder, G. Ströbner und W. Weingarts, die diese Aufgabe auf hervorragende Art und Weise gemeistert haben, sei an dieser Stelle für ihre Mühen und innovativen Ratschläge aufs herzlichste gedankt.

Herrn Dipl.-Chem. T. Schon, Mitarbeiter im Institut für Chemische Technologie der KFA Jülich, möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen für seine fachkundige Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung der EDX-Analysen.

Ein Großteil der in dieser Arbeit aufgezeichneten Forschungsergebnisse wäre ohne den Einsatz von elektronischen Rechner- und Regeleinrichtungen um ein Vielfaches schwieriger zu erreichen gewesen. Ganz herzlich möchte ich Herrn Dr. rer. nat. K. Hektor danken, der mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat bei Hard- und Softwareproblemen zur Seite gestanden hat, sowie Herrn A. v. Lipski, dem ich eine gewissenhafte Beratung bei speziellen EDV-Problemen zu verdanken habe.

Ein besonderer Dank an Frau Z. Denona, die die Zeichnungen der Technikumsanlage angefertigt hat.

Den Forschungspraktikanten R. Scholz, P. Herrmanns, K. Holler und M. Schulz danke ich ganz herzlich für die von ihnen

geleistete Arbeit.

Die Träger-Zeolithe, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden von folgende Personen bzw. Firmen bereitgestellt:

- Dr. Puppe, BAYER AG, Leverkusen
- Dr. Rieser, GRACE GmbH, Worms
- Dr. Sextl und Dr. Kiss, DEGUSSA AG, Hanau

Diesen Firmen sei an dieser Stelle ganz herzlich gedankt für ihre freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Finanziert wurde diese Arbeit von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des Forschungsprogrammes 'Non-Nuclear Energy R&D, Production and Utilization of New Energy Vectors'. Ein herzliches 'Dankeschön' für die Gewährung der Geldmittel und die Förderung der wissenschaftlichen Arbeit.

Last but not least sei allen Mitarbeitern des Institutes gedankt dafür, daß sie mir durch das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima, ihren steten Zuspruch und der Hilfe bei allen aufgetretenen chemischen Problemen immer zur Seite gestanden haben.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Stöchiometrie und Thermodynamik.....	3
2.2 Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese.....	5
2.3 Einfluß von Reaktionsparametern auf den Verlauf der Synthese.....	7
2.3.1 Einfluß des Reaktortyps.....	7
2.3.2 Einfluß von Temperatur, Druck, CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis und Verweilzeit..	10
2.3.3 Beeinflussung der Reaktion durch Katalysatoren.....	13
2.3.3.1 Wahl der Grundmetalle.....	13
2.3.3.2 Wahl von Promotoren und Regulatoren.....	15
2.3.3.3 Wahl der Trägermaterialien.....	17
2.3.3.4 Katalysatorherstellung.....	19
3. Experimenteller Teil.....	20
3.1 Beschreibung der Versuchsanlagen.....	20
3.1.1 Normaldruckreaktor.....	20
3.1.2 Technikumsapparatur.....	20
3.1.3 Steuer- und Regeleinheiten.....	23
3.1.4 Zusammenfassung der Betriebsbedingungen.....	25
3.2 Verwendete Katalysatoren.....	26
3.2.1 Zeolithe als Träger.....	26
3.2.2 Grundmetalle.....	28
3.2.3 Katalysatorherstellung.....	28
3.2.4 Aktivierung der Katalysatoren.....	30
3.2.5 Übersicht.....	31
3.3 Versuchsdurchführung.....	32
3.3.1 Vorversuche im Normaldruckreaktor.....	32
3.3.2 Vorversuche im Technikumsreaktor.....	33
3.3.3 Versuchsprogramm.....	34

4. Analytik.....	37
4.1 Gaschromatographie.....	37
4.2 EDX-Untersuchungen.....	39
5. Versuchsergebnisse und Diskussion.....	40
5.1 EDX-Untersuchungen.....	40
5.2 Fe-Referenz-Fällungskatalysator.....	42
5.3 Fe-Fällungskatalysator auf Erionit.....	44
5.4 Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit.....	45
5.5 Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L.....	46
5.6 Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L.....	48
5.7 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L.....	49
5.8 Fe-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L.....	50
5.9 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\Omega$ , CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis von 1.....	51
5.10 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\Omega$ , CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis von 0.6.....	55
5.11 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\beta$ , 10 bar.....	56
5.12 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\beta$ , 15 bar.....	59
5.13 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Druck.....	62
5.14 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis.....	63
5.15 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Grundmetall.....	64
5.16 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Zeolith-Träger.....	65
5.17 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Reaktortyp.....	69
5.18 Vergleich mit den Ergebnissen aus einer technischen Anlage.....	73
6. Zusammenfassung.....	75
7. Anhang.....	80
7.1 Literaturverzeichnis.....	80
7.2 Verwendete Geräte.....	90
7.3 Diagramme.....	92

## 1. Einleitung und Problemstellung

Aufgrund der Ölkrise der 70-er Jahre und der im ganzen instabilen politischen Lage in der Golfregion ist in den westlichen Industrienationen die Abkehr von der Abhängigkeit vom Rohöl und die Verwertung heimischer Kohle mehr und mehr in das öffentliche Interesse gerückt. Die Konzentration auf Erdöl, das als Energie- und Rohstoffquelle für die chemische Industrie noch immer die wichtigste Rolle spielt, birgt viele politische und wirtschaftliche Gefahren. Somit sind seit einigen Jahren verstärkt Bestrebungen im Gange, neben der Vermarktung von Stein- und Braunkohle als Energieträger auch die Forschung über die Herstellung von Ausgangs- und Zwischenprodukten aus Kohle für die chemische Industrie zu fördern.

Schon früh wurden Verfahren entwickelt, um Kohle in Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Neben der Kohlehydrierung, zwischen 1913 und 1924 zunächst von F. Bergius, später von M. Pier entwickelt und 1926 erstmals in einer 100000 t - Großanlage in Leuna in technischem Maßstab durchgeführt /Welsch 1981/, ist die Kohlenwasserstoffsynthese aus kohle- oder neuerdings auch erdgasstämmigem Synthesegas, entweder via Methanolsynthese und nachgeschaltetem MTG-Prozeß /Chang, Lang, Silvestri 1979/ oder nach F. Fischer und H. Tropsch, die zweite wichtige Methode, um Fahrbenzin, Diesel und Grundstoffe für chemische Reaktionen zu erhalten. Das letztere Verfahren, in den zwanziger Jahren entwickelt /Fischer, Tropsch 1923/, /Fischer, Tropsch 1926/, /Fischer, Tropsch 1927/, wurde z.B. im Jahre 1944 in neun deutschen Werken mit einer tatsächlichen Kapazität von zusammen knapp 670000 t/a und ferner in vier Werken in Japan (zusammen 260000 t/a), einem in Frankreich (30000 t/a) und in einer Anlage in der Mandschurei (50000 t/a) angewandt /Pichler 1970/, /Welsch 1981/.

Nach dem heutigen Stand der Technik würde jedoch in Deutschland ein Liter Kraftstoff, mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese aus heimischer Kohle hergestellt, etwa doppelt soviel kosten wie das entsprechende Rohölprodukt (siehe z.B. /Bridgwater, Double 1990/). Nur in Ländern, in denen die Kohle-

förderkosten im Vergleich zu Deutschland sehr gering sind, ist die Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe dieser Methode rentabel.

Großtechnisch wird zur Zeit alleine in Südafrika, wo die Steinkohle im Tagebau und somit sehr kostengünstig abgebaut werden kann, die Fischer-Tropsch-Synthese auf Kohlebasis gewinnbringend durchgeführt.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, klassische Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit neuartigen zeolithischen Materialien zu kombinieren und den Einfluß des Zeolithen und der Herstellungsweise dieser Katalysatorsysteme auf Produktverteilung, Selektivität, Umsatz und Standzeiten bei der Fischer-Tropsch-Synthese im Mitteldruckbereich zu untersuchen. Eingesetzt wurden neben den schon verfügbaren Zeolithen Mordenit und Erionit einige in letzter Zeit neu aufgefundene, großporige Zeolithe, nämlich Zeolith L, Zeolith  $\Omega$  und Zeolith  $\beta$ , die mit Eisen oder Kobalt mittels Fällung oder Imprägnierung mit Carbonylen dotiert wurden. Durch die großen Porenradien erscheinen diese Zeolithe vielversprechend z.B. in Bezug auf Selektivität und Standzeiten.

Da es sich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen um zeitlich begrenzte Untersuchungen handelte, erfolgte die Reaktionsführung unter gewählten Standardbedingungen. Die Ergebnisse können somit nur relativ zueinander bewertet werden; eine Optimierung der Reaktionsparameter konnte nicht Aufgabe dieses Katalysatorscreenings sein.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Stöchiometrie und Thermodynamik

Allgemein kann die Fischer-Tropsch-Synthese mit Hilfe von zwei Grundgleichungen beschrieben werden, die allerdings nichts über den wahren Reaktionsverlauf aussagen. Dieses sind die eigentlichen Fischer-Tropsch Reaktion



und die Wassergaskonvertierungsreaktion



Zusammengefaßt ergibt sich als Bruttoreaktionsgleichung:



Als Nebenreaktionen sollen genannt werden /Kölbel, Ralek 1977/:

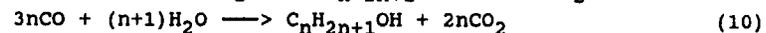
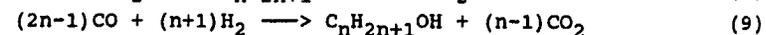
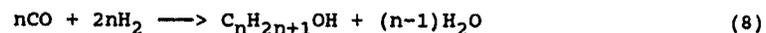
- Methanbildung:



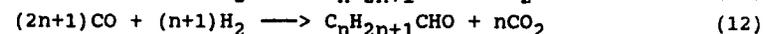
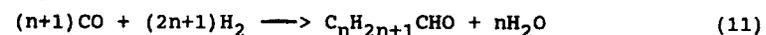
- Boudouard-Reaktion:



- Alkohol-Bildung:



- Aldehyd-Bildung:



Folgende thermodynamische Daten und Eigenschaften charak-

terisieren die Fischer-Tropsch-Reaktion /Kölbel 1959/:

- Die Reaktion ist stark exotherm. Dieses hat zur Folge, daß eine Temperaturerhöhung eine verringerte Gleichgewichtsausbeute bewirkt.

- Durch die Volumenverringering während der Reaktion ist bei Drucksteigerung eine höhere Gleichgewichtsausbeute zu erwarten.

- Nach thermodynamischen Berechnungen sind oberhalb 500°C nur gasförmige Produkte (hauptsächlich Methan) zu erwarten.

- Nur unterhalb 370°C ist mit Olefinbildung zu rechnen.

- Das optimale Temperaturgebiet der Kohlenwasserstoffbildung liegt für Eisenkatalysatoren ca. 50°C höher als für Kobaltkatalysatoren.

- Thermodynamisch ist die Bildung von Ringkohlenwasserstoffen möglich.

- Nicht gebildet werden kann Acetylen; ebenso ist nicht mit dem Einschub von Methan in bereits gebildete Kohlenwasserstoffketten zu rechnen.

Betrachtet man die thermodynamischen Daten der Reaktion (1), verglichen mit den 'typischen' Fischer-Tropsch Nebenreaktionen (2), (4) und (7), so findet man folgenden Sachverhalt: Alle genannten Nebenreaktionen sind thermodynamisch begünstigt gegenüber der Hauptreaktion, wobei die Wassergaskonvertierung noch am besten zu steuern ist. Eine Reaktionsverschiebung in Richtung zu (1) ist somit nur durch Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen durch selektiv arbeitende Katalysatoren zu erreichen.

## 2.2 Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese

Der Reaktionsmechanismus der katalytischen CO-Hydrierung ist äußerst kompliziert und noch nicht vollständig geklärt. (Ein zusammenfassender Überblick ist z.B. in /Frohning 1981/, /Hammer 1978/, /Kölbel 1959/ und /Kölbel, Ralek 1977/ enthalten.)

Bereits 1926 wurden die zwei wichtigsten Vorschläge zur Mechanismusdeutung gemacht: die *Carbidtheorie* und die Hypothese *sauerstoffhaltiger Zwischenstufen*. Diese Theorien sollen kurz skizziert werden:

- *Carbidtheorie*: Die Fähigkeit der als Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese geeigneten Grundmetalle Eisen, Kobalt und Nickel, mit Kohlenmonoxid Carbide zu bilden, wurde von /Fischer, Tropsch 1926/ als ein Indiz dafür angesehen, daß als primärer Reaktionsschritt durch Wechselwirkung zwischen Metall und CO Carbide entstehen, die zu Kohlenwasserstoffen hydriert werden. Seit Ende der 40er Jahre wurden jedoch erhebliche Zweifel an dieser Theorie geäußert (siehe z.B. Zusammenfassung in /Anderson, Hofer, Storch 1958/).

- *Reaktion über sauerstoffhaltige Zwischenstufen*: Ebenfalls im Jahre 1926 wurde von /Elvins, Nash 1926/ postuliert, daß die Fischer-Tropsch-Synthese über sauerstoffhaltige Verbindungen verläuft. Hauptsächlich werden zwei verschiedene sauerstoffhaltige Primärkomplexe in der Literatur diskutiert. Nach /Storch, Golumbic, Anderson 1951/ werden durch Hydrierung des auf der Metalloberfläche adsorbierten Kohlenmonoxides enolische Komplexe gebildet. Zwei benachbarte Komplexe reagieren unter Wasserabspaltung miteinander. Anschließende Teilhydrierung führt, je nach Angriffsort, zu Kettenverlängerung, Isomerisierungen, Alkoholbildung usw.

Im Gegensatz hierzu postulierten /Pichler, Schulz 1970/ die Insertion von chemisorbiertem CO in die C-Metall-Bindung mit anschließender Hydrierung als kettenverlängernden Schritt. Die Primärkomplexe sind aldehydischer Natur.

Von /Ponec 1978/ wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der eine Kombination von Carbid- und Insertionsmechanismus darstellt. Er kann durch folgende Schritte charakterisiert werden:

1. Dissoziation von CO auf der Katalysatoroberfläche und anschließende partielle Hydrierung.
2. (CH<sub>x</sub>)-Wachstum durch wiederholte CO-Insertion und partielle Hydrierung.
3. Kettenabbruch durch Totalhydrierung.

Unstrittig ist, daß es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese um eine alternierende Kondensation/Hydrierung handelt. Die Produktverteilung gehorcht den Gesetzen, die im Bereich der makromolekularen Chemie für Reaktionen aufgestellt wurden, die Kettenstart, -wachstum und -abbruch beinhalten.

Mitte der dreißiger Jahre wurde für das Produktspektrum bei der Bildung von Polymeren eine Gleichung aufgestellt, die die sog. Schulz-Flory-Verteilung beschreibt:

$$m_p = (\ln^2 \alpha) \cdot P \cdot \alpha^n \quad (13)$$

(mit  $m_p$  = Gewichtsanteil eines Kohlenwasserstoffes  
mit P Kohlenstoffatomen

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$\alpha$  = Kettenwachstums-Wahrscheinlichkeit, definiert als

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (14)$$

$r_p$  = Wachstumsgeschwindigkeit

$r_t$  = Kettenabbruchgeschwindigkeit)

Eine ganz ähnliche Verteilungsfunktion war bereits Anfang der 50er Jahre von /Storch, Golumbic, Anderson 1951/ entwickelt worden.

Es zeigt sich, daß die Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese in den meisten Fällen der Schulz-Flory-Verteilung gehorcht. Die Ketten-Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  liegt zwischen 0.2 und knapp 1.

## 2.3 Einfluß von Reaktionsparametern auf den Verlauf der Synthese

### 2.3.1 Einfluß des Reaktortyps

Die ersten Fischer-Tropsch Anlagen, die im großtechnischen Maßstab seit 1935 errichtet wurden, arbeiteten nach dem Festbettverfahren. Hierbei fanden Röhrenöfen mit fest angeordnetem Katalysatorbett Verwendung. Bei dem SASOL-1-Reaktor (1956) in Sasolburg, Südafrika, handelt es sich um einen Festbettreaktor der ARGE (Arbeitsgemeinschaft) Lurgi-Ruhrchemie. SASOL-2 und SASOL-3 arbeiten nach dem Staubumlaufprinzip (Synthol-Verfahren), welches zunächst von M.W. Kellogg entwickelt wurde /Dry 1982/, /Garrett 1960/, /Herbert, Tramm 1956/, /Hoogendoorn, Salomon 1957/, /Joiner, Kovach 1982/, /Rousseau, Merve, Louwe 1963/.

Neben diesen zwei Reaktortypen wurden umfangreiche Untersuchungen über die Fischer-Tropsch-Synthese in Reaktoren durchgeführt, in denen der Katalysator in einer Fluidphase suspendiert wird, durch die feinstverteilte Synthesegasblasen geleitet werden. Dieses Kölbel-Rheinpreußen- (bzw. Rheinpreußen-Koppers-) Verfahren /Kölbel, Ackermann 1955/, /Kölbel, Ackermann, Engelhardt 1956/ wurde Anfang bis Mitte der fünfziger Jahre in einer Großtechnikumsanlage erfolgreich getestet, jedoch bislang nicht im industriellen Maßstab eingesetzt. Das Interesse an der Suspensionsreaktortechnik ist im letzten Jahrzehnt wieder gestiegen, was sich an der Fülle der Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet zeigt. Trotzdem arbeitet die bisher letzte kommerzielle Fischer-Tropsch Anlage, die von der Firma Shell konstruiert wurde und vermutlich Ende 1992 in Indonesien mit einer Kapazität von ca. 600000 t/a und einem thermischen Wirkungsgrad von rund 63 % in Betrieb genommen werden wird, nach dem Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) Verfahren in einem Röhrenofen-Festbettreaktor /Haggin 1990/, /Wechem, Zuideveld, Senden 1990/.

Die Anwendung eines jeden dieser Verfahren erfordert die Kenntnis der Eigenarten bzw. Vor- und Nachteile der eingesetzten Reaktortypen (siehe z.B. /Baerns, Bub, Naderwitz 1980/,

/Blaß, Linneweber, Lenge 1984/, /Bukur, Brown 1987/, /Deckwer 1982/, /Dorschner 1953/, /Hammer 1979/, /Thompson, Vickers, Pujado 1981/, /Tramm 1952/). Die wichtigsten Punkte sind folgende:

- Ein großer Vorteil des Suspensionsreaktors ist die homogene Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors. Hierdurch wird das Entstehen von sog. *Hot Spots*, also Stellen extrem hoher Temperaturen, erschwert. Die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärme wird sofort an die Flüssigphase abgegeben. Auf der anderen Seite ist so natürlich auch ein guter Wärmetransport von der Heizung in das Reaktionsmedium gewährleistet.

- Hervorgerufen durch lokale Überhitzungen im Festbett ist die Gefahr des Verkokens des Katalysators größer als in Flüssigphasenreaktoren. Der  $H_2$ -Anteil im Synthesegas kann in Suspensionsreaktoren demzufolge niedriger als 50 Mol-% liegen, während Festbettreaktoren mit einem  $CO/H_2$ -Verhältnis von 0.5 oder niedriger gefahren werden.

- In Wirbelschichtreaktoren, die sich ebenfalls durch eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das Festbett auszeichnen, ist das Verkleben der Katalysatorpartikel durch höhere, wachsartige Paraffine eines der größten Probleme. Die Anlage muß folglich so betrieben werden, daß ein deutliches Produktmaximum im Bereich von Fahrbenzin liegt und die Bildung von höheren Paraffinen  $> C_{10}$  unterdrückt wird.

- Katalysatorabrieb ist bei der Fischer-Tropsch-Synthese in Wirbelschichtreaktoren ebenfalls ein großes Problem.

- Die Fischer-Tropsch-Synthese in der Suspensionsphase wird hauptsächlich in zwei verschiedenen Reaktortypen durchgeführt, in Rührkesseln (als Forschungsreaktor) und in Blasensäulen. Letztere sind preisgünstiger herzustellen, besitzen aber den Nachteil, daß die Hydrodynamik, die gerade in der Blasensäule entscheidenden Einfluß auf Umsatz und Selektivität nimmt, schwieriger zu beherrschen ist.

Tritt statt einer feinen Verteilung der Blasen im Reaktor Kolbenblasenströmung auf, führt dieses zwangsläufig zu niedrigeren Umsätzen. Der Gasfluß ist auch aus einem anderen Grund von großer Wichtigkeit: ein zu hoher Durchsatz bewirkt Austreten der Flüssigphase am Kopf des Reaktors und fördert die unerwünschte Schaumbildung, während bei einem zu geringen Gasfluß eine intensive Mischung der Flüssigphase nicht mehr gewährleistet ist und der Katalysator sedimentiert.

- Das Abtrennen des fein suspendierten Katalysators aus der Flüssigphase bringt zusätzliche Probleme.

- Blasensäulen sind bekannt für ihre Flexibilität (Wechsel der Selektivität mit wechselnden Betriebsbedingungen).

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Fischer-Tropsch-Synthese in zwei getrennten Reaktoren durchgeführt wird /Norval, Phillips 1988/, /Varma, Bakhshi, Mathews, Ng 1985/, /Varma, Bakhshi, Mathews, Ng 1987/. Hierbei wird der erste Reaktor mit einem 'klassischen' Fischer-Tropsch Katalysator befüllt; der zweite Reaktor enthält einen Zeolith-Katalysator. Durch diese Verfahrensweise soll erreicht werden, daß die spezifischen Vorteile eines jeden Katalysators besser zum Tragen kommen als mit einem 'kombinierten' Metall/Zeolith-Katalysator.

**2.3.2 Einfluß von Temperatur, Druck, CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis und Verweilzeit**

Im folgenden soll der Zusammenhang zwischen Reaktionsparametern und der Selektivität zu bestimmten Produktgruppen erläutert werden /Kölbel 1959/, /Ullmann 1978/:

**- Kettenaufbau aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff:**

Die Reaktion ist stark exotherm und wird somit durch niedrige Temperaturen begünstigt.

**- Kohlenstoff-Bildung:**

Kohlenstoff-Bildung erfolgt sowohl durch Zerfall der gebildeten Kohlenwasserstoffe als auch durch die Boudouard-Reaktion und wird durch hohe Temperaturen begünstigt.

**- Methan-Bildung:**

Bei den Reaktionsbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese ist Methan der einzig stabile Kohlenwasserstoff. Seine Bildung wird durch erhöhte Temperatur gefördert.

**- Kettenlänge:**

Da die Fischer-Tropsch Reaktion mit einer starken Volumenkontraktion verbunden ist und diese Kontraktion mit der Kettenlänge steigt, ist mit zunehmender Kettenlänge bei erhöhtem Druck zu rechnen.

**- Kettenverzweigung:**

Die Bildung von Gerüstisomeren ist zwar thermodynamisch zu erwarten, jedoch ist das Auftreten von Kettenverzweigungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese eine weniger häufige Reaktion.

**- Paraffin/Olefin-Verhältnis:**

Durch ein hohes CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis kann die Olefinhydrierung zu den entsprechenden Paraffinen zum Teil unterdrückt werden. Ferner nimmt die Olefinselektivität mit steigender Raumgeschwindigkeit zu.

**- Alkohol-Bildung:**

Da die Wasserabspaltung aus den gebildeten Alkoholen unter Olefinbildung durch steigende Temperatur begünstigt wird, nimmt die Selektivität zu Alkoholen mit der Temperatur ab.

Tabelle 1 (nach /Schulz 1979/) faßt die Ergebnisse zusammen:

Parameter	Temp.	Druck	CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis	Konversion	Raumgeschwindigkeit
Kettenlänge	<	>	>	-	-
Verzw.-grad	>	<	<	-	-
Olefinselektiv.	-	-	>	<	>
Alkoholsekativ.	<	>	>	<	>
C-Ablagerungen	>	-	>	>	-
Methanselektiv.	>	<	<	>	<

**Tab. 1:** Selektivitätskontrolle (nach /Schulz 1979/)

( <: nimmt mit zunehmendem Parameter ab  
>: nimmt mit zunehmendem Parameter zu  
-: kein eindeutiger Zusammenhang)

Folgende Punkte sind ferner bei der Planung von Experimenten auf dem Gebiet der Fischer-Tropsch-Synthese zu beachten:

- Im Festbett erleichtert eine hohe Raumgeschwindigkeit die gleichmäßige Wärmeabfuhr und den Stofftransport.

- Der Reaktionsführung bei hohem Druck, die aus den oben

aufgeführten Gründen wünschenswert wäre, sind nicht nur aus apparativen und wirtschaftlichen Gründen gewisse Grenzen gesetzt. Die Tatsache, daß die Katalysatormetalle ab einer bestimmten Druckgrenze unerwünschte, leichtflüchtige Carbonyle bilden (und somit die Konzentration des aktiven Metalles herabgesetzt wird), bewirkt einen optimalen Druckbereich für jedes der Metalle. So liegt dieser Bereich z.B. bei Eisen bei 10-40 bar und bei Kobalt bei 5 bis 15 bar. Hierdurch wird der Einsatzbereich der Fischer-Tropsch Katalysatoren eingeschränkt.

- Der Umsatz fällt mit wachsender Raumgeschwindigkeit. Dieses ist besonders wichtig bei der Planung von Fischer-Tropsch Anlagen, da hierdurch die Raum-Zeit-Ausbeute (in kg Produkt je m<sup>3</sup> Kontakt und Tag) begrenzt wird.

### 2.3.3 Beeinflussung der Reaktion durch Katalysatoren

#### 2.3.3.1 Wahl der Grundmetalle

Als Grundmetalle für Fischer-Tropsch Katalysatoren werden praktisch nur Eisen und Kobalt verwendet. Syntheseaktiv ist hierbei nicht das Metall, sondern Einlagerungsverbindungen der frisch hergestellten Katalysatoren mit den Reaktanden. Vor allem Eisenkatalysatoren ändern während der Synthese mehrmals ihre Phasenzusammensetzung, ihren Oxidationszustand und die ausgebildeten Kohlenstoffeinlagerungsstrukturen /Kölbel, Ralek 1977/. Eine bekannte und eingehend untersuchte Eisenphase ist hierbei das Hägg'sche Carbid ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ), das sich zu Beginn der Synthese durch Carbidierung des metallischen Eisens ausbildet.

Nickel ist ebenfalls aktiv bezüglich der Hydrierung von Kohlenmonoxid, bildet jedoch hauptsächlich Methan. Geringe Aktivität zeigen hingegen Iridium, Palladium und Platin. Typische Produktverteilungen zeigen Rhodium (sauerstoffhaltige Produkte), Osmium (gasförmige Produkte) und Ruthenium (sog. 'Polymethylen'). Letztere Synthese, die von /Pichler, Buffleb 1940/ entwickelt wurde, liefert bei hohem Druck (zwischen 150 und 2000 bar) und niedriger Temperatur (um 100°C) Paraffine mit einem Molekulargewicht von bis zu 200000.

Weitere Metalle, wie Titan, Vanadium, Chrom oder Mangan, zeigen keinerlei FT-Aktivität, da die Oxide unter den Reaktionsbedingungen schwer oder gar nicht zu den Metallen reduziert werden können /Kölbel, Ralek 1977/. Mangan kann jedoch Eisen in einem Verhältnis von etwa 1:1 als Co-Katalysator zur Erhöhung der Olefinausbeute zugesetzt werden /Kölbel, Tillmetz 1976/.

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung typischer Synthesebedingungen:

Grundmetall	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Produktspektrum
Eisen	10-30	200-350	Paraffine, Olefine
Kobalt	1-20	170-190	Paraffine, Olefine
Nickel	1	170-190	Methan, Paraf., Olef.
Ruthenium	150-2500	100-150	Polymethylen

**Tab. 2:** Temperatur-/Druckbereich typischer FT-Grundmetalle

### 2.3.3.2 Wahl von Promotoren und Regulatoren

Unter Promotoren versteht man Katalysatorzusätze, die Aktivität oder Selektivität positiv beeinflussen. Regulatoren sind Substanzen, die als milde Katalysatorgifte ebenfalls Einfluß nehmen auf die Produktzusammensetzung bzw. die Ausbeute einer Reaktion.

Die Fischer-Tropsch-Synthese kann auf vielfältige Art durch Zusatz von Promotoren (auch 'Energetische Promotoren' /Kölbel, Ralek 1977/ genannt; 'Strukturelle Promotoren' werden unter 2.3.3.3 behandelt) bzw. Regulatoren gesteuert werden. Einige typische Beispiele sollen genannt werden:

*- Dotierung mit Alkalimetallen:*

Alkalimetalle beeinflussen besonders bei Eisenkatalysatoren die Hydrieraktivität. Dabei hängt ihre Effektivität von der Basizität ab:



----->  
Abnahme der Basizität und Effektivität

Die Wirkung von Alkalipromotoren beruht zum einen auf ihrer Fähigkeit, die Chemisorption der Reaktanden und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der CO-verbrauchenden Reaktionen zu erhöhen, und zum anderen auf der Tatsache, daß die Wasserstoffadsorption und die Hydrierreaktion herabgesetzt wird.

*- Dotierung mit Kupfer:*

Kupfer besitzt zwar keinen Einfluß auf die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese, beschleunigt jedoch die Reduktion, speziell bei Eisen.

*- Behandlung der Katalysatoren mit Ammoniak:*

Die Nitrierung von Eisenkatalysatoren erfolgt bei 30-350°C. Sie bewirkt eine bevorzugte Bildung niedrigmolekularer Alkohole, vor allem von Ethanol. Weiterhin werden grö-

Bere Mengen von Propanol und Butanol gebildet.

- *Dotierung mit Mangan:*

Die Wirkung von Manganzusätzen beruht auf einer Steuerung der Größe der aktiven Katalysatorzentren. Gibt man einen Überschuß an Mangan z.B. zu Eisenkatalysatoren, so erhält man eine fast homogene Manganoberfläche, in die hochdisperse Eisencluster eingelagert sind. Hierdurch wird das Fischer-Tropsch Produktspektrum in Richtung zu kurzkettigen Olefinen (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) verschoben.

Ein weiterer Aspekt dieser Dotierungsmethode ist die hohe Affinität zu CO, die im nächsten Absatz näher beschrieben wird.

- *Dotierung mit Vanadium, Mangan und Titan:*

Diese Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine hohe Affinität zu Kohlenmonoxid aus. Resultate einer Dotierung mit diesen Metallen sind Ausbeuten von ca. 70 % an Olefinen bei hohem Umsatz.

- *Dotierung mit Halogenid-Regulatoren:*

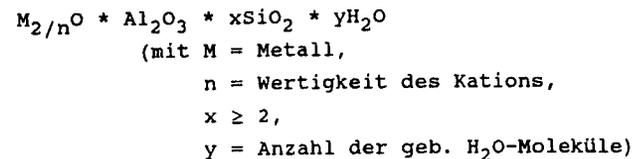
Durch den Zusatz von milden Katalysatorgiften, wie z.B. Chlorid und Bromid, wird der Aufbau von langen Kohlenwasserstoffketten unterdrückt /Anderson 1956/, /Hammer, Biedarra, Bittner, Friedrichs, Jorichs, Koppenhagen, Müller 1982/, /Hammer, Bittner 1978/, /Hofer, Anderson, Peebles, Stein 1951/. Beobachtet wird somit eine Selektivitätssteigerung in Richtung zu niedermolekularen Olefinen.

### 2.3.3.3 Wahl der Trägermaterialien

Aufgabe von Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse ist die Bildung einer großen Katalysatoroberfläche mit einer feinen Verteilung der Katalysatormetalle und das Verhindern von Sintervorgängen der Metallphase.

Typische Trägermetalle sind schwerreduzierbare Metalloxide, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>. Ferner werden Träger aus Kohlenstoff (Aktivkohle) und Polymere auf Polystyrolbasis verwendet /Kölbel, Ralek 1977/.

Neuerdings kommen vermehrt Zeolithe als Trägersubstanzen zur Anwendung. Hierbei handelt es sich um kristalline Alumosilikate mit Gerüststruktur /Puppe 1986/, /Kerr 1989/, /Tißler, Müller, Unger 1988/. Natürliche Zeolithe können durch folgende empirische Formel gekennzeichnet werden:



Neben der Verwendung von Zeolithen in einer Vielzahl von katalytischen Prozessen (siehe z.B. /Hölderich, Gallei 1984/, Weitkamp, Ernst, Dauns, Gallei 1986/) wird seit einiger Zeit auch der Einsatz in der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht (siehe z.B. /Abdulahad, Ralek 1972/, /Bein, Schmiester, Jacobs 1986/, /Mitsudo, Komiya, Boku, Ishirara 1988/, /Shamsi, Rao, Gormley, Obermyer 1986/).

Die in dieser Arbeit untersuchten großporigen Zeolithe versprechen folgende Vorteile aufzuweisen:

- Zeolithe besitzen eine hohe thermische Stabilität. In dem für die Fischer-Tropsch-Synthese relevanten Temperaturbereich sind diese Trägermaterialien physikalisch und chemisch stabil.

- Die Poren, die bei Zeolithen eine einheitliche, definierte Größe besitzen, können einen selektivitätsfördernden Effekt verursachen (Formselektivität).

- Innerhalb der Poren können sich die als Katalysator dienenden Metalle vor Abrieb geschützt einlagern (wobei sie für die Reaktanden natürlich noch zugänglich sein müssen). Dieses erschwert ein schnelles Austragen und wirkt sich fördernd auf die Standzeiten aus.

- Die als unerwünschte Nebenreaktion auftretende Verkokung des Katalysators führt an großporigem Material weniger schnell zu Aktivitätsverlust.

- Saure Zentren am Zeolithen bewirken Cyclisierungs- und Isomerisierungsreaktionen.

- Durch den inerten Charakter der Zeolithmaterialien ist nicht mit Korrosionsproblemen in den Apparaturen zu rechnen; ebensowenig entstehen Abfall- und Entsorgungsprobleme, da Alumosilikate keine umweltschädigenden Substanzen darstellen.

#### 2.3.3.4 Katalysatorherstellung

Die Wahl der Herstellungsart nimmt großen Einfluß auf die Aktivität und Selektivität der Fischer-Tropsch Katalysatoren. Die folgende Aufzählung beinhaltet die gebräuchlichsten Techniken:

- Fällungspräparation /Hammer 1968/, /Rähse 1977/, /Rähse 1978/. Zu einer wäßrigen Lösung des Metallsalzes, in der der Träger suspendiert ist, wird  $K_2CO_3$  als Fällungsmittel gegeben.

- Ionen-Austausch /Chen, Wang, Goodwin 1983, 1984/, /Lee, Ihm 1987/, /Leith 1985/, /Lin, Schwartz, Butt 1986/, /Pennline, Sidney 1986/, /Suib, McMahon, Tau, Bennett 1984/. Es werden die Kationen des Zeolithen gegen katalytisch aktive Metallkationen ausgetauscht.

- Kompleximprägnierung /Ballivet-Tkatchenko, Coudurier, Mozzanega 1980/, /Ballivet-Tkatchenko, Tkatchenko 1981/, /Commereuc, Chauvin, Hugues, Basset, Olivier 1980/, /Lee, Ihm 1987/, /Pennline, Sidney 1986/. Eisen- oder Kobaltcarbonyle lassen sich auf der Zeolithoberfläche leicht zersetzen, so daß ein gleichmäßig beladener Träger resultiert. Ein weiterer Vorteil dieser Dotierungsmethode ist die Tatsache, daß keinerlei Fremdatome beteiligt sind.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Beschreibung der Versuchsanlagen

Die Vorversuche zur Hydrodynamik und zur Steuer- und Regelungstechnik wurden in einer Normaldruck-Glasapparatur durchgeführt, die in ihren Dimensionen der späteren Edelstahl-Technikumsanlage entsprach.

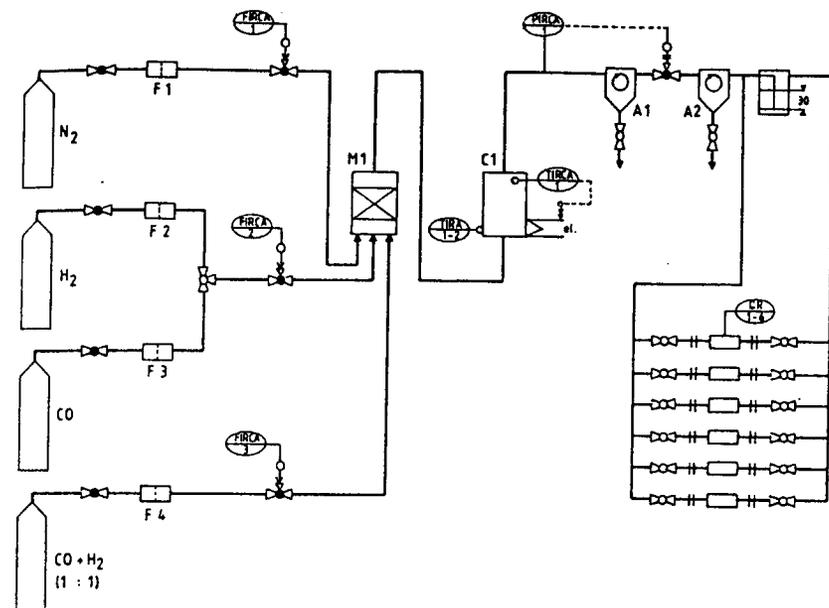
##### 3.1.1 Normaldruckreaktor

Die Laboranlage besteht aus einem Glasrohr mit 1.5 cm Innendurchmesser und einer Höhe von 1.50 m. Durch eine am Boden des Rohres angebrachte Keramikfritte mit einer Porengröße von  $100 \mu$  kann das Gas eingeleitet werden. Als Flüssigphase wurde 100 g kommerziell erhältliches Paraffin der Fa. Merck mit einem Schmelzbereich bei ca.  $55^\circ\text{C}$  gewählt. Die Beheizung des Reaktors erfolgt mit Hilfe eines Heizbandes. Die Temperaturregelung wird wie unter 3.1.3 beschrieben durchgeführt.

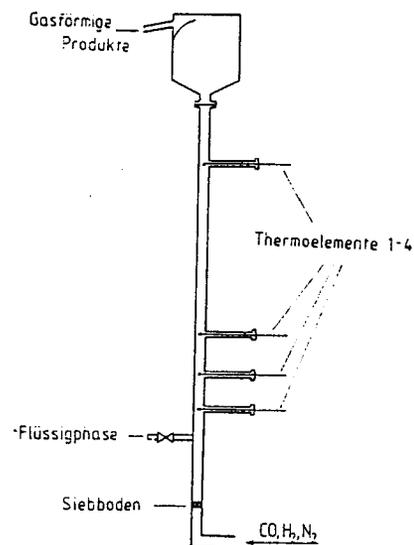
##### 3.1.2 Technikumsapparat

Kernstück der Anlage (Diagramm 1) ist der 1.50 m hohe Blasensäulenreaktor mit einem Innendurchmesser von 1.5 cm und der Edelstahlfritte mit einem Porendurchmesser von  $100 \mu$ . Um Verstopfen der Verbindungsrohre durch eventuelles Überschäumen der Flüssigphase zu vermeiden, ist an den Kopf des Reaktors ein Auffangbehälter mit seitlichem Auslaß und Prallblech geflanscht. Oberhalb der Stahlfritte ist ein seitlicher Auslaß angebracht, um während der Versuche Flüssigproben aus der Blasensäule entnehmen zu können.

Zur Beheizung wird der Reaktor mit einem Heizband der Firma HORST umwickelt. Die Temperaturaufnahme erfolgt innen über vier mit Teflonstopfen gas- bzw. druckfest abgedichtete Thermoelemente (von denen eines oberhalb des Flüssigkeitsspiegels angeordnet ist, um eventuelles Überschäumen feststellen zu können) und außen über zwei Thermoelemente im oberen und unteren Bereich der Heizwicklung. Diagramm 2 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktors.



Diagr. 1: Fließschema der Technikumsanlage



Diagr. 2: Schematischer Aufbau des Blasensäulenreaktors

Die Versorgung mit Synthesegas (im Molverhältnis von ca. 1:1), Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid (jeweils in der Reinheit 5.0) erfolgt über das technikumsinterne Hochdruckgasnetz, von dem aus die Gase, auf 20 bar gemindert, zu den Eingangsventilen und von dort zu dem glaskugelgefüllten Gasmischer (M1) geleitet werden. Durch Zudosieren von CO oder H<sub>2</sub> kann das Mischungsverhältnis des Synthesegases variiert werden.

Vom Reaktorausgang (C1) wird das Gas über einen Druckaufnehmer zu einem wassergekühlten Flüssigkeitsabscheider (A1) geführt, der in Zyklonbauweise konstruiert wurde. Im Anschluß daran folgt ein elektronisch betätigtes Ventil der Fa. Kämmer, mit Hilfe dessen der Druck in der gesamten Anlage konstant gehalten wird. Über einen weiteren Zyklonabscheider (A2) wird das Gas in Gasprobengefäße (für die Gasanalyse) und von dort in die Abluft geleitet. Um Schäden durch Überdruck in den Anlagenteilen hinter dem Kämmer-Ventil zu vermeiden, wurde eine quecksilbergefüllte Überdrucksicherung (X1) installiert.

### 3.1.3 Steuer- und Regeleinheiten

Die Steuerung und Regelung der Technikumsanlage erfolgt mit Hilfe eines Microcomputers der Fa. Schneider, der mit einem Z80-Prozessor ausgestattet ist. Mit diesem Rechner sind über einen System-Bus die elektronischen Schaltungen angeschlossen, die die Verbindung zwischen Computer und Anlage herstellen (wie zum Beispiel A/D-Wandler, D/A-Wandler, V24-Kommunikationsschnittstelle). Bei diesen elektronischen Schaltungen handelt es sich ausschließlich um Eigenentwicklungen des Institutes.

Um die Software optimal auf die Bedürfnisse des Prozesses abzustimmen, wurden zur Steuerung bzw. Regelung dieser Anlage eigens Computerprogramme entwickelt. Im Einzelnen handelt es sich um folgende Teilprobleme, die in einem Programmpaket integriert wurden (sämtliche Programme sind in der Programmbibliothek des Institutes für Brennstoffchemie und phys.-chem. Verfahrenstechnik der RWTH Aachen archiviert):

- Der Durchsatz der Eingangsgase wird durch elektronisch geregelte Ventile eingestellt. Der Rechner gibt den Sollwert an diese Ventile (die den Durchsatz mit Hilfe einer nach einem PI-Algorithmus arbeitenden Regeleinheit konstant halten) und nimmt zur Kontrolle den Istwert auf. Es ergeben sich im mittleren Arbeitsbereich Schwankungen von weniger als 5 %.

- Der Druckaufnehmer gibt den Istdruck an den Rechner weiter. Dieser vergleicht ihn mit dem Sollwert und korrigiert nach einem PID-Algorithmus das Signal, das an das Ausgangsventil weitergeleitet wird. Die Höhe der Druckschwankungen richtet sich nach den Betriebsbedingungen in der Blasen säule, beträgt jedoch immer < 2 %.

- Das Programm kann, da es auch bei der Regelung zweier Festbettreaktoren Verwendung fand, die Temperaturregelung sowohl über die Innen- als auch über die Außentemperatur vornehmen. Bei der hier beschriebenen Blasen säule bietet sich aufgrund der homogenen Temperaturverteilung innerhalb

der Flüssigphase die Regelung über die Innentemperatur an. Die über die drei unteren Thermoelemente gemittelte Temperatur wird als Istwert an den Rechner gegeben, der diese mit dem vorgegebenen Sollwert vergleicht und nach einem PID-Algorithmus die Heizung ansteuert. Die Temperatureaufnahme zwischen den Heizwicklungen dient der zusätzlichen Kontrolle. Im Falle einer thermisch gleichmäßig verlaufenden Reaktion (d.h. kein plötzliches 'Anspringen' der Reaktion mit starkem Temperaturanstieg) betragen die Temperaturschwankungen innerhalb der Säule weniger als 1 %.

Als weitere Charakteristika des Programmes sollen genannt werden:

- graphische Online-Darstellung von Druck und Innen- bzw. Außentemperatur auf einem Monitor
- Möglichkeit der 'Fernregelung' per Modem
- Schutz gegen unbefugtes Benutzen durch Codewort-Eingabe
- Protokollierung sämtlicher Anlagenparameter auf Protokolldrucker und Speichermedium.
- Akustische Warnung und automatische Abschaltung bei Störungen

Das Programmpaket diene während des gesamten Versuchszeitraumes zur Regelung von drei Fischer-Tropsch-Reaktoren (neben der Blasensäule auch für zwei Festbettreaktoren) und erwies sich bei der relativ langen Dauer der einzelnen Versuche (jeweils zwei Wochen für einen Versuch) zuverlässig sowohl in Bezug auf Konstanzhaltung der Reaktionsparameter als auch die Reaktorsicherheit betreffend.

### 3.1.4 Zusammenfassung der Betriebsbedingungen

Die Anlage ist für folgende Betriebsbedingungen ausgelegt (Tab. 3):

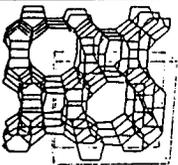
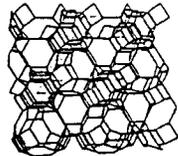
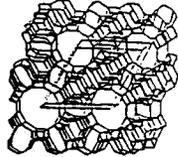
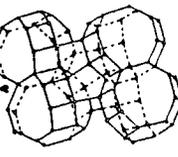
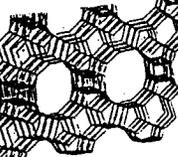
- Gase	- N <sub>2</sub>	0-1 l <sub>N</sub> /min
	- Synthesegas, CO und H <sub>2</sub>	0-5 l <sub>N</sub> /min
- Druck	- Ventile, Druckaufnehmer	0-25 bar
	- Reaktor, Rohre, Abscheider usw.	0-20 bar
- Temp.	- Anlage incl. Heizbänder	bis 450°C
	- Flüssigphase (Paraffin)	bis 350°C (bei 10 bar)

Tab. 3: Auslegungsparameter für die Apparatur

### 3.2 Verwendete Katalysatoren

#### 3.2.1 Zeolithe als Träger

In Tab. 4 sind die als Trägermaterialien verwendeten Zeolithe mit ihren wichtigsten geometrischen Eigenschaften aufgelistet:

	Name	Kanalgröße [Å]	Ring	Literatur
	Mordenit	6.5 x 7.0 2.6 x 5.7	12 8	Meier, Olson 1987
	Erionit	3.6 x 5.1	8	Meier, Olson 1987
	Zeolith L	7.1	12	Meier, Olson 1987
	Zeolith Ω		12	Massiani, Chauvin, Fajula, Figueras 1988
	Zeolith β	12.4x26.5* 12.4x14.5*	12 12	Treacy, Newsam 1988

Tab. 4: Verwendete Zeolithe (\* = Kantenlänge des Gitters)

Die ersten beiden Träger in Tabelle 4 sind den Zeolithen mit kleinen Porenöffnungen zuzurechnen, während Zeolith Ω und β superweite Vertreter darstellen. Mordenit zeichnet sich durch eine eindimensionale Porenstruktur aus; Erionit besitzt zwar große Poren, jedoch kleine Porenöffnungen. Beide verfügen über ovale Öffnungen, Zeolith L weist 7.1 Å große, kreisrunde Öffnungen auf.

Bei den Zeolithen Ω und β handelt es sich um dreidimensionale 12-Ring-Zeolithe. Die Poren besitzen in Abhängigkeit von der Vorzugsrichtung verschiedene Größen; die Öffnungen sind oval. Während die Geometrien des Kristallgitters von Zeolith β gut erforscht sind, ist die Struktur von Zeolith Ω noch Ziel genauerer Forschungen.

Eingesetzt wurde jeweils die Na-Form der Zeolithe mit einer Korngröße von < 100 μ.

### 3.2.2 Grundmetalle

Als Grundmetalle wurden sowohl Eisen als auch Kobalt gewählt. Ein Eisenfällungskatalysator (Standardkatalysator nach H. Kölbl, Rheinpreußen AG /Rähse 1977/, /Rähse 1978/) wurde als Referenzkatalysator ohne Träger eingesetzt. Die Zeolithe wurden mittels Fällung der Fe- bzw. Co-Nitrate oder durch Zersetzung von Dikobaltoctacarbonyl bzw. Eisenpentacarbonyl beschichtet. Den Fällungskatalysatoren wurde Kupferniträt als Promotor beigegeben; der Einsatz der Carbonyl-Zersetzungs-katalysatoren erfolgte undotiert, um den Einfluß des Trägers besser untersuchen zu können.

### 3.2.3 Katalysatorherstellung

#### - Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Nach /Ullmann 1977/ wird  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  durch Hochdruck-Carbonylierung von Kobalt-II-acetat hergestellt:



In einen 1000 ml-Autoklaven werden 200 g (= 0.8 mol) Kobaltacetat-tetrahydrat, 330 g (= 3.25 mol) Essigsäureanhydrid und 1 g (= 0.003 mol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (als Starter) gegeben. Es wird mit Stickstoff gespült, um die restliche Luft zu entfernen, und 80 bar  $\text{H}_2$  und 120 bar CO werden aufgepreßt. Der Autoklav wird nun auf 130°C erhitzt. Durch gelegentliches Aufpressen von CO wird ein Druck von 200 bar aufrecht erhalten. Das Ende der Reaktion zeigt sich, indem der Druck im Autoklav nicht mehr abfällt. Es wird nun noch vier Stunden auf 120°C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Entspannen wird der Rückstand gefiltert, mit Wasser gewaschen und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. In einem Kühlschranks wird das  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  auskristallisiert und unter Argon gefiltert. Schließlich werden die Kristalle bei 100 Torr über KOH getrocknet. Die Ausbeute beträgt 70-80 % d.Th.

#### - Eisenfällungskatalysator /Rähse 1977/, /Rähse 1978/

In 270 ml siedendes Wasser werden 92.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 0.1 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und unter kräftigem Rühren 130 ml Ammoniaklösung gegeben. Der entstandene Niederschlag wird gefiltert, mit 1.5 l heißem Wasser nitratfrei gewaschen und bei 105°C zwei Stunden getrocknet. Dann wird 0.13 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , in 30 ml destilliertem Wasser gelöst, mit dem Rückstand angerührt. Nach 24-stündigem Trocknen bei 105°C wird der Feststoff gepulvert und auf < 100 µ gesiebt.

Die Herstellung der Co-Fällungskatalysatoren erfolgt analog.

#### - Fällungskatalysatoren auf Zeolithen

5 g des Zeolithen (< 100 µ) werden zusätzlich zu den Nitratsalzen der siedenden Lösung beigegeben.

#### - Darstellung der Co-Carbonyl-Zersetzungs-Katalysatoren

5 g Zeolith (< 100 µ) und 2 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in einen Glaskolben gefüllt und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. -20°C gekühlt. Es wird einige Minuten gewartet, um innerhalb der Mischung eine einheitlich niedrige Temperatur zu gewährleisten. Nun wird ein Vakuum von 0.01 Torr angelegt und der Kolben aus der Kältemischung genommen. Bei Erreichen von Raumtemperatur zersetzt sich das Dikobaltoctacarbonyl. Dieser Vorgang, der unter Farbänderung von lila nach grau bis braun abläuft, ist nach ca. zwei Stunden beendet. Der Kolben wird nun mit Stickstoff gefüllt, und der Katalysator ist einsatzbereit.

#### - Darstellung der Fe-Carbonyl-Zersetzungs-Katalysatoren

Zu 5 g Zeolith (< 100 µ) werden 2.5 ml  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (gekühlt, jedoch noch flüssig) getropft. Nach 12 h Einwirkzeit wird der Katalysator in den Reaktor gefüllt und 12 h bei 320°C und 1 bar unter Wasserstoff aktiviert. Bei 280°C ist das Fe-Carbonyl vollständig zersetzt, so daß eine feine Verteilung des Eisens auf der Katalysatorträgeroberfläche gewährleistet ist.

### 3.2.4 Aktivierung der Katalysatoren

Vor dem Einsatz der so erhaltenen Fällungskatalysatoren müssen diese zuerst aktiviert werden /Köbel, Langheim 1949/. Notwendig ist eine Reduktion der Metalle, die mit Wasserstoff durchgeführt wird. Da diese Reduktion nur unter drastischen Bedingungen (T ca. 400°C) abläuft, geht man bei den eisendotierten Katalysatoren den Umweg über die entsprechenden Carbide. Fe-Carbide bilden sich im Gegensatz zu den Co-Analoga durch Carbidierung recht leicht und sind bereits bei Temperaturen von weniger als 300°C reduzierbar.

Die Aktivierung der Eisenkatalysatoren kann in der Blasen säule direkt durchgeführt werden. Durch die geringe Temperaturstabilität der Paraffin-Flüssigphase in der Blasen säule verbietet sich die Hydrierung der Co-Katalysatoren direkt im Reaktor. Da sich Katalysatoren, die in einem Quarzofen unter Normaldruck reduziert wurden, als wenig aktiv erwiesen, wurde die Hydrierung extern in einem Edelstahl-Festbettreaktor bei 10 bar und 370°C durchgeführt. Der reduzierte Katalysator wurde unter N<sub>2</sub> als Schutzgas in die Flüssigphase eingebracht. Tab. 5 gibt die Parameter für die Katalysatoraktivierung wieder.

	Fe-Katalysatoren	Co-Katalysatoren
<b>Katalysatormenge</b>	5-7 g	5-7 g
<b>Carbidierung</b>		
Druck	10 bar	
Temperatur	280°C	
Dauer	24 h	
CO	0.2 l <sub>N</sub> /min	
<b>Hydrierung</b>		
Druck	10 bar	10 bar
Temperatur	280°C	370°C
Dauer	24 h	24 h
H <sub>2</sub>	0.2 l <sub>N</sub> /min	0.2 l <sub>N</sub> /min

Tab. 5: Katalysatoraktivierung

### 3.2.5 Übersicht

Tabelle 6 faßt die verwendeten Katalysatorsysteme zusammen:

	Fällung	Komplex- imprägn.
Fe-Referenz-Katalysator	X	
Fe auf Erionit	X	
Fe auf Mordenit	X	
Co auf Zeolith L	X	X
Fe auf Zeolith L	X	X
Co auf Zeolith $\Omega$ , CO/H <sub>2</sub> - Verhältnis auf 1.0		X
Co auf Zeolith $\Omega$ , CO/H <sub>2</sub> - Verhältnis von 0.6		X
Co auf Zeolith $\beta$ , p=10 bar		X
Co auf Zeolith $\beta$ , p=15 bar		X

Tab. 6: Übersicht über die verwendeten Katalysatorsysteme