

### 3.3 Versuchsdurchführung

#### 3.3.1 Vorversuche im Normaldruckreaktor

Zweck der Vorversuche, die in dem unter 3.1.1 beschriebenen Normaldruckreaktor durchgeführt wurden, war, zum einen, Kenntnisse über das Verhalten der Flüssigphase unter Reaktionsbedingungen zu erhalten. Von großem Interesse sind die folgenden Punkte:

- optimaler Gasdurchsatz
  - Schaumbildung
  - Bereich der Kolbenblasenströmung
  - vollständige Durchmischung
  - Sedimentieren bzw. Aufschwimmen des Katalysators.
- Zum anderen diene die Laboratoriumsapparatur zum Aus-  
testen der Steuer- und Regелеlektronik.

Der Gasdurchsatz wurde so gewählt, daß eine optimale Blasenströmung gewährleistet wird. In diesem Bereich perlt das Gas in kleinen Blasen durch die Flüssigphase des Reaktors; Kolbenblasenströmung tritt nicht auf. Der Katalysator ist homogen über die gesamte Flüssigphase verteilt. Es wird kein Sedimentieren oder Aufschwimmen beobachtet (Daten siehe 3.3.3).

Die Parameter des rechnergesteuerten PID-Ansatzes der Druckregelung wurden anhand dieses Reaktors optimiert und gewährleistet die unter 3.1.3 beschriebenen Abweichungen in Druck und Temperatur bei relativ schnellem Erreichen der Betriebsbedingungen.

#### 3.3.2 Vorversuche im Technikumsreaktor

Folgende Vorversuche wurden in dem unter 3.1.2 beschriebenen Technikumsreaktor durchgeführt:

- Aktivität des Edelstahlreaktors:  
Eventuelle katalytische Aktivitäten des Reaktors und der Edelstahl-Rohrleitungen wurde mit Hilfe von GC-Messungen untersucht. Es zeigte sich, daß durch die Apparatur keinerlei chemische Umsetzungen katalysiert werden.

- Aktivität des als Flüssigphase eingesetzten Paraffins:  
Es wurden Versuche gefahren ohne Katalysator. Die Untersuchung der Gasphase erfolgte ebenfalls anhand von GC-Messungen. Auch hier wurde keine katalytische Aktivität beobachtet. Bei einem Druck von 10 oder 15 bar ist die flüssige Paraffinphase stabil bis zu einer Temperatur von ca. 350°C.

- Aktivität der Zeolith-Träger  
Unter Reaktionsbedingungen wurde die Aktivität der unprägnierten und undotierten Zeolithe untersucht. Durch den Träger wurden keine chemischen Reaktionen katalysiert.

### 3.3.3 Versuchsprogramm

Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte in Abhängigkeit vom Grundmetall direkt in der Blasen säule oder in einer Festbettapparatur unter den in 3.2.4 beschriebenen Bedingungen. In den Fällen, in denen im Festbettreaktor aktiviert wurde, wurde der Katalysator unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) in den Blasen säulenreaktor gefüllt und 24 h bei 10 bzw. 15 bar und 200°C unter Synthesegas gehalten. Diese Zeit ist als Induktionsperiode für die Fischer-Tropsch-Synthese einzuhalten /Norval, Phillips 1988/, /Varma, Bakhshi, Mathews, Ng 1987/.

Nach 24 h wurde die Temperatur von 200°C bis auf 300°C in Schritten von 10°C alle 12 h erhöht. Hierbei wurde jedesmal eine Gasprobe und eine Flüssigprobe direkt aus dem Reaktor und (falls vorhanden) aus dem ersten Zyklonabscheider gezogen. Im zweiten Abscheider (Normaldruckabscheider) wurde in keinem Fall Produkt gefunden. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigphase abgelassen und der Reaktor gesäubert.

Tabelle 7 gibt die Versuchsparameter bzw. Reaktor-Kennwerte wieder:

Katalysatormenge (dotierter Träger) Katalysatorkonzentration (Metall) bezogen auf	5-7 g
- Flüssigphase - expandierte Säule	9.3 g/l 5.6 g/l
Druck	10 bar
Temperatur	200-300°C
Dauer	14 d
Synthesegas	0.2 lN/min
Stickstoff	0.05 lN/min
CO oder H <sub>2</sub>	optional
h <sub>b</sub>	0.70 m
h <sub>r</sub>	0.42 m
RG	100 h <sup>-1</sup>
ε	0.4
KB	0.017 Nm <sup>3</sup> /(g·h)
u <sub>STP</sub>	2.35 cm/s
u <sub>RTP</sub> (10 bar, 250°C)	0.45 cm/s

Tab. 7: Versuchsparameter und Reaktor-Kennwerte

Die Raumbeschwindigkeit RG wurde berechnet in Nm<sup>3</sup> Eduktgas (CO und H<sub>2</sub>, jedoch kein N<sub>2</sub>) je m<sup>3</sup> Flüssigphase und Stunde. Hierbei wurde eine (begaste) Paraffinsäule mit einer Höhe von 70 cm angenommen. Der mittlere Gasgehalt ε errechnet sich aus der Differenz der Höhe der begasten Flüssigphase (Betriebshöhe) und der Ruhhöhe, dividiert durch die Betriebshöhe:

$$\epsilon = \frac{h_b - h_r}{h_b} \quad (16)$$

(mit ε = mittlerer Gasgehalt)

h<sub>b</sub> = Betriebshöhe

h<sub>r</sub> = Ruhhöhe)

Die Katalysatorbelastung errechnet sich nach:

$$KB = \dot{V} / m_K \quad (17)$$

(mit  $K_B$  = Katalysatorbelastung

$\dot{V}$  = Synthesegasvolumenstrom

$m_K$  = Masse des Katalysatormetalls im Reaktor)

Die lineare Leerrohrgeschwindigkeit unter Standardbedingungen  $u_{GTP}$  ergibt sich aus dem Durchsatz und dem Reaktorquerschnitt nach:

$$u_{GTP} = \dot{V} / A \quad (18)$$

(mit  $u_{GTP}$  = Leerrohrlineargeschwindigkeit unter Standardbedingungen

$A$  = Reaktorquerschnitt)

Gleichung (19) gibt die Formel zur Berechnung der linearen Leerrohrgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen (hier 250°C, 10 bar) wieder:

$$u_{RTP} = u_{GTP} \cdot (p_{RTP} / p_{GTP}) \cdot (T_{RTP} / T_{GTP}) \quad (19)$$

(mit  $u_{RTP}$  = Leerrohrlineargeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen

$p$  = Druck

$T$  = Temperatur

Indices:

$s_{TP}$  = Standardbedingungen

$r_{TP}$  = Reaktionsbedingungen)

Einige Versuche wurden mit einem anderen Druck (15 statt 10 bar) oder mit einem variierten  $CO/H_2$ -Verhältnis (0.6 statt 1.0) gefahren, um den Einfluß dieser Parameter auf Umsatz und Produktverteilung zu untersuchen.

#### 4. Analytik

##### 4.1 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Hilfe der unter 7.2 beschriebenen Geräte durchgeführt. Es konnten  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  und Kohlenwasserstoffe im Bereich von Methan bis  $C_{15}$  detektiert werden, wobei die Ermittlung der Korrekturfaktoren anhand von Eichsubstanzen erfolgte.

Die Unterscheidung zwischen gradkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffen sowie zwischen Paraffinen und Olefinen wurde ebenfalls per GC getroffen. Dieses gilt zumindest für den  $C_2$ -Zahlenbereich von  $C_2$  bis  $C_{12}$ . Bei länger-kettigen Substanzen war die Trennung mittels Gaschromatographie nicht mehr möglich. Ebenso wurde Propan und Propen zusammengefaßt (in den Tabellen bzw. Diagrammen als  $C_3$  bezeichnet), da sich die entsprechenden GC-Signale überlagern.

Die Flüssigproben wurden in Toluol aufgenommen (Abscheiderproben) bzw. gelöst (Paraffinproben direkt aus dem Reaktor). Bei den Abscheiderproben wurde die organische Phase von der wäßrigen abgetrennt und die organische Phase gaschromatographisch analysiert. Als innerer Standard für diese Analysen diente Phenol. Bei den wäßrigen Proben wurde das Vorhandensein hydrophiler Gruppen mittels IR-Spektroskopie und der Wassergehalt durch Titration nach Karl-Fischer bestimmt. Die Existenz von aromatischen Verbindungen in den Flüssigproben wurden mittels HPLC untersucht.

Die Gasanalysenwerte werden durch Herausrechnen der Eduktgase Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Produktgas, also auf  $CO_2$  und auf Kohlenwasserstoffe im Bereich von  $C_1$  bis  $C_4$ , bezogen. Pentane oder Pentene wurden nicht gefunden.

Der Umsatz der Fischer-Tropsch-Synthese wird in der Literatur meist als  $CO$ -Umsatz angegeben; in manchen Literaturstellen findet man auch den Umsatz auf  $CO+H_2$  bezogen. In dieser Arbeit wurde der Umsatz auf  $CO$  bezogen angegeben. Allgemein errechnet er sich nach:

$$U_{CO} = \frac{x_{CO, ein} - x_{CO, aus} \cdot (x_{N_2, aus} / x_{N_2, ein})}{x_{CO, ein}} \quad (20)$$

(mit  $U_{CO}$  = Umsatz bezogen auf CO)

$x_{CO, ein}$  = CO-Molenbruch im Eduktgas

$x_{CO, aus}$  = CO-Molenbruch im Produktgas

$x_{N_2, ein}$  =  $N_2$ -Molenbruch im Eduktgas

$x_{N_2, aus}$  =  $N_2$ -Molenbruch im Produktgas)

Da die Fischer-Tropsch-Reaktion unter Volumenkontraktion verläuft, muß der Volumenanteil an CO im Produktgas mit der proportionalen Volumenverringerng verrechnet werden. Hierzu dient die Zugabe von Stickstoff zum Ausgangsgas und die Analyse des  $N_2$ -Anteils im Produktgas.

In dieser Arbeit wird der nach Gleichung (20) berechnete Umsatz, mit 100 multipliziert, in Prozent angegeben.

#### 4.2. EDX-Untersuchungen

Die EDX-Untersuchungen, die am Institut für Chemische Technologie der KFA Jülich durchgeführt wurden, vermitteln ein Bild der Elementenverteilung direkt auf der Katalysatoroberfläche. Nach Beschichtung des Katalysators mit Gold werden mit Hilfe energiedisperser Röntgenspektroskopie die Röntgenspektren der detektierten Elemente aufgenommen und sowohl qualitativ als auch quantitativ ausgewertet.

Bei diesen EDX-Untersuchungen mußte die Art bzw. Anzahl der in die Auswertung aufzunehmenden Atomspecies vor der Analyse vorgegeben werden, um Aussagen über quantitative Verteilungen erhalten zu können. In den folgenden Ausführungen beziehen sich die Prozentangaben auf detektierbare Atome, die als 100 Gew.-% berechnet wurden. Eventuelle Differenzen zu 100 % ergeben sich durch Spuren anderer Atomspecies, die nur in geringen Mengen auftraten.

## 5. Versuchsergebnisse und Diskussion

### 5.1 EDX-Untersuchungen

An einigen Zeolithen wurden mittels Energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX) Oberflächenuntersuchungen durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse in Stichpunkten zusammengefaßt.

Zeolith	Element	Gew.-%
Zeolith $\beta$	Si	92.43
	Al	6.34
	K	0.91
	Fe	0.32
Zeolith $\beta$ , Co-dotiert	Si	63.63
	Al	4.10
	Co	32.27
Zeolith $\beta$ , Co-dotiert, nach FR-Synthese	Si	60.02
	Al	4.78
	Co	32.92
Zeolith $\Omega$	Si	66.20
	Al	13.54
	K	20.00
	Fe	0.26
Zeolith $\Omega$ , Co-dotiert, nach Reduktion	Si	46.57
	Al	10.85
	K	14.53
	Co	25.93

Tab. 8: Ausgewählte Beispiele von EDX-Untersuchungen an undotierten und dotierten Zeolithen (Die Prozentangaben beziehen sich auf detektierbare Atome als 100 Gew.-% berechnet. Eventuelle Differenzen zu 100 % ergeben sich durch Anwesenheit von Spuren anderer, nicht in der Tabelle aufgeführter Atomspezies)

Es zeigt sich, daß der Kobaltgehalt der dotierten Zeolithe über die gesamte Zeolith-Oberfläche annähernd homogen ist. Somit ist sichergestellt, daß Kompleximprägnierung als Dotierungsmethode eine gleichmäßige Verteilung des Grundmetalles auf der Trägeroberfläche gewährleistet.

Wie am Beispiel des Zeolithen  $\beta$  zu ersehen ist, ändert sich die Beladung der Zeolithoberfläche mit Metall durch die Synthese nicht. Dieses ist besonders wichtig, da eine abnehmende Katalysatoraktivität somit nicht auf den Austrag der Dotierungskomponente zurückzuführen ist. Die Zeolithproben, die für die Untersuchungen nach der Reduktion und nach der Synthese verwendet wurden, stammen aus einem Festbettreaktor (unter sonst identischen Reaktionsbedingungen), um die Ergebnisse nicht durch Paraffinreste aus der Flüssigphase zu verfälschen.

## 5.2 Fe-Referenz-Fällungskatalysator

Als trägerfreier Referenzkatalysator wurde ein Eisen-Fällungskatalysator eingesetzt (die Herstellung und Aktivierung ist unter 3.2.3 bzw. 3.2.4 beschrieben). Die Aktivierung des Katalysators erfolgte in einer Normaldruckapparatur; hierbei wurde ein beheiztes Quarzrohr benutzt.

Tabelle 9 gibt für den Temperaturbereich von 200 bis 300°C exemplarisch fünf analysierte Produktgaszusammensetzungen und den jeweilig errechneten Umsatz wieder.

T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 86.3	[Vol.-%] 88.1	[Vol.-%] 76.0	[Vol.-%] 74.0	[Vol.-%] 40.3
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 5.3	[Vol.-%] 8.9	[Vol.-%] 8.2	[Vol.-%] 9.8	[Vol.-%] 3.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 0.8	[Vol.-%] 2.0	[Vol.-%] 2.0	[Vol.-%] 2.3	[Vol.-%] 2.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[Vol.-%] 3.1	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 1.4	[Vol.-%] 1.7	[Vol.-%] 0.0
C <sub>3</sub>	[Vol.-%] 3.8	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 9.6	[Vol.-%] 11.0	[Vol.-%] 34.8
n-Butan	[Vol.-%] 0.8	[Vol.-%] 1.0	[Vol.-%] 0.7	[Vol.-%] 0.6	[Vol.-%] 4.7
i-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.9
cis-Buten	[Vol.-%] 0.0				
tr-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 2.1	[Vol.-%] 0.6	[Vol.-%] 14.6
Umsatz <sub>CO</sub>	6.1	5.8	6.8	4.5	0.6

Tab. 9: Fe-Referenz-Fällungskatalysator; ausgewählte Produktgasanalysen

Im Anhang, Kapitel 7.3, sind diese Daten zur Veranschaulichung graphisch dargestellt (Diagr. 12). Diagramm 13 zeigt die prozentuale Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas, Diagramm 14 den Umsatz-Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur.

Auffällig ist der hohe Kohlendioxid-gehalt im Produktgas. Die Bildung von Methan tritt im Vergleich zur C<sub>3</sub>-Fraktion bei höheren Temperaturen zurück. Erst bei einer Temperatur von 300°C ist nennenswerte C<sub>4</sub>-Bildung zu beobachten.

Der CO-Umsatz nimmt im untersuchten Temperaturbereich von

knapp 7 % bis beinahe 0 % ab. Ein Grund für die leichten Schwankungen im Umsatz wird in der steten Veränderung der Katalysatoraktivität über der Zeit liegen. Bei einer Temperaturerhöhung muß mit einer strukturellen Veränderung der Katalysatoroberfläche gerechnet werden. Zum einen verdampft schon gebildeter Wachs in den Poren bzw. auf der Oberfläche, und zum anderen bilden sich die aktiven Zentren um (siehe 2.3.3.1). Ferner tritt sowohl eine Ablagerung von gebildetem Kohlenstoff als auch (vor allem bei einer Temperaturerhöhung) ein Abbrand (Hydrirung, Boudouard-Reaktion) dieser Kohlenstoffablagerung auf. Da diese Phänomene sowohl zeit-, temperatur- als auch Katalysatorabhängig sind, ist zum Zeitpunkt der Probenahme immer mit einer gewissen Schwankungsbreite im Umsatz zu rechnen.

In den beiden Flüssigkeitsabscheidern wurde keine Substanz gefunden. Die Analyse der Flüssigphase im Reaktor zeigte keine Veränderung zu den Untersuchungen des eingesetzten Paraffins.

### 5.3 Fe-Fällungskatalysator auf Erionit

Die Aktivierung des Eisenfällungskatalysators auf Erionit erfolgte wiederum in der Normaldruckapparatur in einem beheizten Quarzrohr. Ebenso wie beim Eisen-Referenz-Fällungskatalysator ist auch bei diesem Kontakt Kohlendioxid das überwiegend gebildete Produkt (Tabelle 10 und Diagramm 15):

T [°C]	200	220	240	260	280
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 93.5	[Vol.-%] 92.8	[Vol.-%] 83.1	[Vol.-%] 79.4	[Vol.-%] 69.4
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 2.9	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 8.9	[Vol.-%] 9.3	[Vol.-%] 13.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 1.7	[Vol.-%] 3.2	[Vol.-%] 4.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[Vol.-%] 0.6	[Vol.-%] 0.9	[Vol.-%] 2.8	[Vol.-%] 3.5	[Vol.-%] 4.7
C <sub>3</sub>	[Vol.-%] 1.8	[Vol.-%] 3.2	[Vol.-%] 2.6	[Vol.-%] 1.8	[Vol.-%] 3.3
n-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.2	[Vol.-%] 0.5	[Vol.-%] 0.5	[Vol.-%] 0.7
i-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.1	[Vol.-%] 0.5	[Vol.-%] 1.4
cis-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.1	[Vol.-%] 0.8	[Vol.-%] 0.8
tr-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.1	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 1.1
UmsatzCO	1.5	4.0	6.4	7.6	8.0

Tab. 10: Fe-Fällungskatalysator auf Erionit; ausgewählte Produktgasanalysen

Wie Diagramm 16 zu entnehmen ist, liegen in der Gasphase Kohlenwasserstoffe im gesamten Bereich von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> vor. Der Methan-Anteil an den Kohlenwasserstoffen im Produktgas liegt zwischen 25 und über 50 Vol.-%. Ethan und Ethen werden jeweils zwischen 10 und 18 Vol.-% gebildet (bezogen auf die Kohlenwasserstoffe im Produktgas). Die C<sub>3</sub>-Fraktion besitzt bei T < 240°C einen großen Anteil (bis ca. 45 Vol.-%); bei höheren Temperaturen werden etwa genau soviel C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe gebildet wie C<sub>4</sub>-Verbindungen (unter 10 Vol.-%).

Es wurde, im Gegensatz zum Fe-Fällungskatalysator ohne Träger, ein zunehmender CO-Umsatz mit zunehmender Temperatur gefunden, wobei dieser im untersuchten Temperaturbereich immer kleiner gleich 8 % war.

Flüssige Produkte wurden nicht gefunden.

### 5.4 Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit

Durch einen technischen Defekt in der Heizregelung konnte dieser Versuch nur bei einer Temperatur von maximal 255°C gefahren werden. Es bot sich somit an, bei diesem Katalysator die zeitliche Veränderung der Produktzusammensetzung und die Reproduzierbarkeit der Analysen zu untersuchen.

Bei 230°C wurden über 28 Tage hinweg Gasproben gezogen und analysiert. Tabelle 11 und die Diagramme 18, 19 bzw. 20 geben die Ergebnisse wieder:

Dauer [d]	4	12	20	28
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 95.5	[Vol.-%] 90.3	[Vol.-%] 94.3	[Vol.-%] 94.1
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 0.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0
C <sub>3</sub>	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 3.6	[Vol.-%] 2.3	[Vol.-%] 2.5
n-Butan	[Vol.-%] 0.9	[Vol.-%] 2.4	[Vol.-%] 1.1	[Vol.-%] 0.9
i-Butan	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 2.4	[Vol.-%] 1.2	[Vol.-%] 1.3
cis-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0
tr-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.1	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 1.2
UmsatzCO	11.6	10.2	10.2	9.5

Tab. 11: Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit; ausgewählte Produktgasanalysen bei 230°C

Den Analysenwerten sind nur graduelle Schwankungen in der Produktgaszusammensetzung bzw. im Umsatz zu entnehmen. Die Propan/Propen-Fraktion nimmt zwar mit der Zeit unter Zurückdrängung der anderen Kohlenwasserstoff-Produkte leicht zu (Diagramm 19), jedoch handelt es sich bei einem durchschnittlichen Umsatz von 10 % und einem CO<sub>2</sub>-Gehalt im Produktgas von ca. 95 Vol.-% nur um geringe absolute Mengen.

### 5.5 Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L

Die Aktivierung dieses Katalysators, genau wie die der im folgenden beschriebenen Kontakte, erfolgte unter Druck in einem Edelstahl-Festbettreaktor.

Die Analysen des Produktgases sind in Tab. 12 und den Diagrammen 21, 22 und 23 zusammengefaßt:

T [°C]	225	250	275	300	325
CO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9
CH <sub>4</sub>	61.5	71.4	71.0	70.7	12.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	23.1	4.8	3.2	7.1	13.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.7	14.3	12.9	11.1	14.8
C <sub>3</sub>	7.7	4.8	6.5	7.1	22.1
n-Butan	0.0	4.8	3.2	2.0	5.0
i-Butan	0.0	0.0	0.0	2.0	22.1
cis-Buten	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
tr-Buten	0.0	0.0	3.2	0.0	0.0
UmsatzCO	4.6	3.8	6.0	2.9	2.5

Tab. 12: Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L; ausgewählte Produktgasanalysen

Es wird deutlich, daß, im Gegensatz zu den drei bisher beschriebenen Kontakten, die Bildung von Kohlendioxid beinahe vollständig unterdrückt ist. Hauptprodukt bis 300°C ist mit einem Anteil von 60-70 Vol.-% Methan; erst bei noch höheren Temperaturen steigt der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Anteil, wobei der Umsatz bei einer Temperatur > 275°C deutlich sinkt.

Diagramm 22 zeigt die Verteilung der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe im Produktgas. Folgende Schlüsse können aus den Analysen gezogen werden:

- Bei 225°C wird prozentual doppelt soviel Ethan wie Ethen gebildet. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der Anteil an ungesättigtem C<sub>2</sub>-Kohlenstoff.

- Propan und Propen hat bis 300°C nahezu konstanten Anteil am Produktgas. Ebenso wie die C<sub>4</sub>-Fraktion nimmt auch der prozentuale C<sub>3</sub>-gehalt bei höheren Temperaturen zu.
- Bis zu einer Temperatur von 300°C dominiert n-Butan im Vergleich zum verzweigtem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff. Bei noch höheren Temperaturen kehren sich die Verhältnisse um.
- Weder cis- noch trans-Buten wurde in nennenswerten Mengen gefunden.
- Wie bei den bereits untersuchten Katalysatorsystemen wurden auch beim kobaltdotierten Fällungskatalysator auf Zeolith L keine Flüssigprodukte gebildet.

### 5.6 Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L

Der mit Eisen dotierte Fällungskatalysator auf Zeolith L zeigt in der Fischer-Tropsch-Synthese ein ähnliches Verhalten wie das Kobalt-Analogon (Tabelle 13 und Diagramme 24, 25 und 26):

T [°C]	220	240	310	320
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 35.7	[Vol.-%] 51.2
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 63.6	[Vol.-%] 62.4	[Vol.-%] 36.0	[Vol.-%] 27.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 8.4	[Vol.-%] 10.7	[Vol.-%] 7.6	[Vol.-%] 5.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[Vol.-%] 7.5	[Vol.-%] 6.3	[Vol.-%] 6.6	[Vol.-%] 5.3
C <sub>3</sub>	[Vol.-%] 13.1	[Vol.-%] 13.7	[Vol.-%] 9.5	[Vol.-%] 7.2
n-Butan	[Vol.-%] 3.7	[Vol.-%] 3.4	[Vol.-%] 2.9	[Vol.-%] 2.1
i-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.1	[Vol.-%] 0.1
cis-Buten	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 1.5	[Vol.-%] 0.9	[Vol.-%] 0.5
tr-Buten	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 2.0	[Vol.-%] 0.8	[Vol.-%] 0.5
UmsatzCO	13.2	13.2	10.9	7.8

Tab. 13: Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L; ausgewählte Produktgasanalysen (durch technische Probleme mit den Gasanalysatoren konnten nur die Spektren bei 220, 240, 310 und 320°C ausgewertet werden)

Auch bei diesem Kontakt ist CO<sub>2</sub>-Bildung nur bei höheren Temperaturen zu beobachten. Die Kohlenwasserstoff-Verteilung verläuft ebenfalls ähnlich wie beim eisen-dotierten L-Katalysator, jedoch liegt bei hohen Temperaturen im Falle des Eisenkatalysators das Hauptgewicht bei Methan und Kohlendioxid.

Flüssige Produkte wurden weder in den Abscheidern noch in der Paraffin-Flüssigphase gefunden.

### 5.7 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L

Zeolith L wurde nicht nur durch Metallsalz-Fällung, sondern auch mit Hilfe von Carbonyl-Zersetzung dotiert. Die Produktgaszusammensetzung, erhalten durch Katalyse mit einem nach letzterer Methode hergestellten Kobalt-Kontakt, ist in Tabelle 14 bzw. in den Diagrammen 27, 28 und 29 zusammengefaßt (es wurden in die Tabelle exemplarisch fünf Temperaturen aufgenommen):

T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 3.5	[Vol.-%] 11.2	[Vol.-%] 12.7	[Vol.-%] 19.5
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 65.3	[Vol.-%] 51.7	[Vol.-%] 50.0	[Vol.-%] 51.5	[Vol.-%] 35.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 8.0	[Vol.-%] 10.3	[Vol.-%] 10.6	[Vol.-%] 11.1	[Vol.-%] 20.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[Vol.-%] 4.0	[Vol.-%] 2.7	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 1.3
C <sub>3</sub>	[Vol.-%] 13.3	[Vol.-%] 15.3	[Vol.-%] 14.0	[Vol.-%] 12.6	[Vol.-%] 8.1
n-Butan	[Vol.-%] 9.3	[Vol.-%] 14.1	[Vol.-%] 11.6	[Vol.-%] 9.4	[Vol.-%] 10.5
i-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.4	[Vol.-%] 0.2	[Vol.-%] 0.3	[Vol.-%] 3.9
cis-Buten	[Vol.-%] 0.0				
tr-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 1.9	[Vol.-%] 0.4	[Vol.-%] 0.5	[Vol.-%] 0.7
UmsatzCO	4.7	6.7	7.8	8.2	13.3

Tab. 14: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L; ausgewählte Produktgasanalysen

Auffällig ist, daß analog zum Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L die Bildung von Kohlendioxid zugunsten der Methanbildung stark zurückgedrängt ist. Der Umsatz liegt jedoch deutlich über dem des Fällungskatalysators. Auch die C<sub>3</sub>-Bildung ist bei dem Kobalt-Katalysator, der durch Carbonyl-Zersetzung hergestellt wurde, gegenüber der C<sub>2</sub>-Bildung begünstigt. Bis 300°C werden bei beiden Katalysatorsystemen nur geringe Mengen an Butanen und Butenen gebildet.

Auch in diesem Fall konnten keine flüssigen Produkte gefunden werden.

### 5.8 Fe-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L

Analog zum Kobalt-Katalysator, dargestellt durch Carbonyl-Zersetzung, wurde Zeolith L auch mit Eisenpentacarbonyl dotiert. Erstaunlicherweise zeigte dieser Kontakt keinerlei Aktivität. Es wurde nicht nur kein Flüssigprodukt gebildet; die Eduktgase verließen ohne Reaktion den Reaktor.

Über mögliche Gründe für dieses Verhalten kann nur gemutmaßt werden: die Herstellung des Katalysatorsystems mit Hilfe von Fe(CO)<sub>5</sub> ist wegen der hohen Flüchtigkeit des Eisencarbonyls sehr diffizil. Es ist möglich, daß die Beladung mit Fe-Carbonyl noch zu gering war, um ausreichende Katalysatoraktivitäten zu erreichen.

### 5.9 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\eta$ , CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1.0

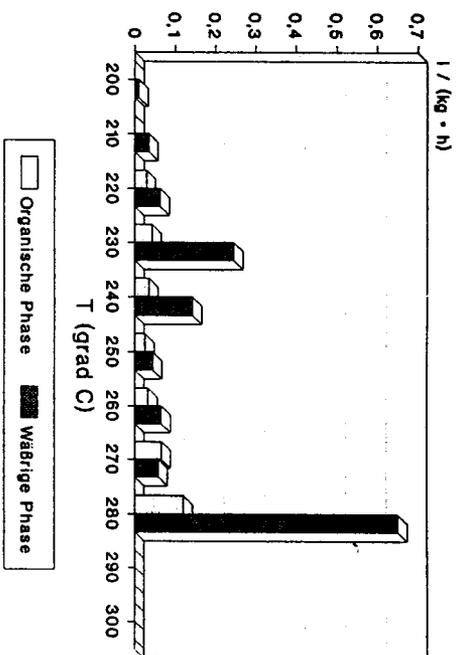
Tabelle 15 und die Diagramme 30 bis 32 geben die Analysen der Produktgaszusammensetzung bzw. des Umsatzes wieder:

T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	0.0	7.8	10.6	2.1	21.8
CH <sub>4</sub>	84.6	76.3	72.4	81.8	57.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.9	6.1	6.2	5.4	6.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.9	0.7	0.8	1.0	2.7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.8	6.8	6.4	6.2	7.6
n-Butan	3.9	2.4	3.1	2.8	2.3
i-Butan	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
cis-Buten	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
tr-Buten	0.0	0.0	0.6	0.6	0.7
Umsatz CO	6.1	2.7	5.8	3.3	7.7

Tab. 15: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf  $\eta$ , CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1; ausgewählte Produktgasanalysen

Bemerkenswert bei diesem Katalysatorsystem ist wiederum die hohe CH<sub>4</sub>-Rate im Vergleich zur Bildung von Kohlendioxid und zur Bildung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen. Diagramm 31 zeigt deutlich, daß sämtliche Nicht-Methan-Verbindungen in Mengen von weniger als 10 Vol.-% gebildet werden.

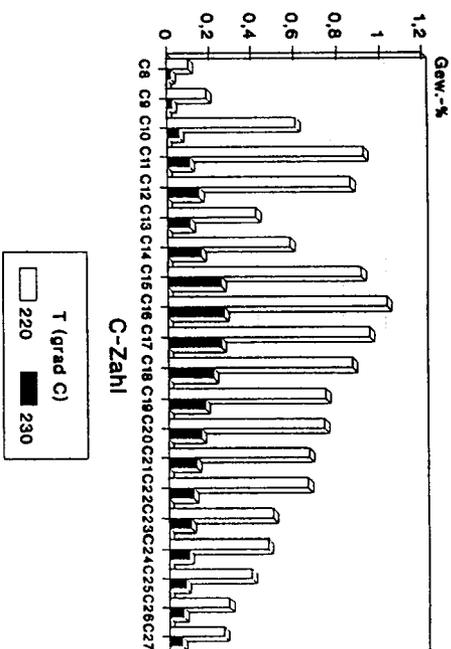
Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Katalysatoren wurden an diesem Kontakt flüssige Produkte gebildet. Aus dem Druckabscheider hinter dem Reaktor wurde ein Produkt abgezogen, das sich in eine wäßrige und eine organische Phase trennen ließ. Die Ausbeute ist in Diagramm 3 graphisch dargestellt; sie wurde berechnet in Liter Flüssigprodukt je kg Katalysatormetall und Stunde (2 g Co<sub>2</sub>(CO) g auf 5 g Zeolith ergeben 0.69 g Kobalt pro Reaktorfüllung). Das deutliche Bildungsmaximum liegt bei 280°C. Bis auf die Analyse der 270°C-Fraktion ergibt sich stets ein Überschuß an wäßrigem im Vergleich zum organischen Produkt.



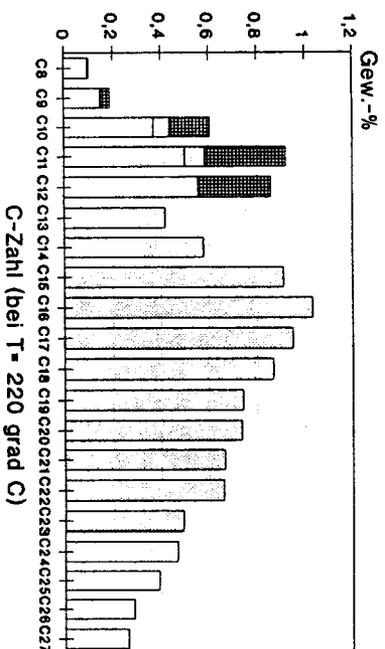
**Diagr. 3:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\bar{U}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0; Ausbeute an flüssigprodukten

Die wäßrige Phase wurde mittels Karl-Fischer-Titration auf den Wassergehalt untersucht. Ca. 80 Gew.-% dieser Phase besteht aus  $\text{H}_2\text{O}$ ; die anderen ca. 20 Gew.-% bestehen aus ein- und mehrwertigen organischen Säuren, wie aus infrarot-spektroskopischen Analysen ersichtlich ist. Die Anzahl der funktionellen Gruppen in diesem wäßrigen Produktgemisch konnte nicht quantitativ ermittelt werden, so daß eine genaue Produktanalyse nur für die organische Phase vorliegt.

Durch HPLC-Untersuchungen, bei denen gezielt nach zyklischen Substanzen gesucht wurde, konnte festgestellt werden, daß sich keinerlei aromatische Verbindungen in dem Produktgemisch befinden. Die Produktverteilung im C-Bereich von  $\text{C}_8$  bis  $\text{C}_{27}$  ist für zwei Temperaturen in Diagramm 4 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich im Bereich von  $\text{C}_{16}$  ein Produktmaximum befindet. Unterhalb von  $\text{C}_8$  wurde kein Produkt gefunden, ebenso ist bei  $\text{C}_{13}$  ein Produkt-‘Einbruch’ zu verzeichnen.



**Diagr. 4:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\bar{U}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0; Produktspektrum der organischen Flüssigphase



**Diagr. 5:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\bar{U}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Flüssigprodukt bei 220°C

Im Diagramm 5 ist exemplarisch für eine Temperatur (220°C) der Gehalt der Kohlenwasserstoff-Fraktion an gradkettigen, verzweigten bzw. ungesättigten Verbindungen dargestellt. Oberhalb C<sub>13</sub> wurden nur n-Alkane gefunden, aber auch bei tieferen Temperaturen werden nur geringe Mengen an i-Alkanen gebildet.

5.10 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\Omega$ , CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 0.6

Der unter 5.9 beschriebene Katalysator wurde auch bei einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 0.6 eingesetzt. Hierbei wurde jedoch so gut wie kein Flüssigprodukt gebildet (in 312 h insgesamt 6.75 g bzw. 7.8 ml, davon 0.5 g (1.5 ml) organische und 6.25 g (6.3 ml) wässrige Phase).

Das Produktgasspektrum und der erhaltene CO-Umsatz ist in Tabelle 16 und in den Diagrammen 33, 34 und 35 dargestellt:

T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	32.5	13.9	0.0	0.0	0.0
CH <sub>4</sub>	60.0	73.6	88.4	91.0	78.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.5	2.8	3.9	4.5	6.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	1.4	1.0	0.5	2.2
C <sub>3</sub>	2.5	5.6	4.9	3.5	7.4
n-Butan	2.5	2.8	1.9	0.5	3.9
i-Butan	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
cis-Buten	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
tr-Buten	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
Umsatz CO	12.5	7.5	8.0	4.9	6.3

Tab. 16: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\Omega$ , CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 0.6; ausgewählte Produktgasanalysen

Methan ist wiederum das Hauptprodukt; nur bei 200 bzw. 210°C besteht das Produktgas zu rund einem Drittel aus Kohlendioxid. Der Umsatz nimmt zu höheren Temperaturen hin ab, wobei bei 280°C ein Minimum von 2.7 % zu verzeichnen ist.

Die Produkte im C-Bereich von 2 bis 4 sind nur zu geringen Teilen gebildet worden.

**5.11 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 10 bar**

Für den Temperaturbereich von 200 bis 300°C sind die Analysendaten des Produktgases in Tabelle 17 und den Diagrammen 36, 37 und 38 zusammengefaßt:

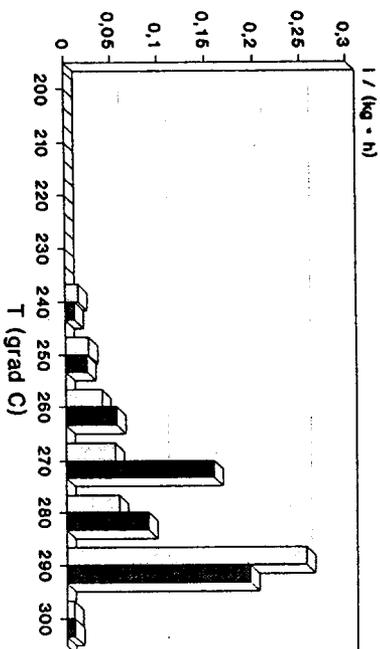
T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 4.9	[Vol.-%] 17.7
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%] 79.0	[Vol.-%] 71.9	[Vol.-%] 62.6	[Vol.-%] 54.5	[Vol.-%] 61.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%] 5.3	[Vol.-%] 8.3	[Vol.-%] 8.3	[Vol.-%] 9.4	[Vol.-%] 7.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[Vol.-%] 2.1	[Vol.-%] 1.4	[Vol.-%] 1.7	[Vol.-%] 2.1	[Vol.-%] 1.8
n-Butan	[Vol.-%] 9.5	[Vol.-%] 7.3	[Vol.-%] 7.8	[Vol.-%] 7.3	[Vol.-%] 5.6
i-Butan	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 8.9	[Vol.-%] 14.6	[Vol.-%] 12.9	[Vol.-%] 2.7
cis-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 1.7	[Vol.-%] 4.9	[Vol.-%] 8.4	[Vol.-%] 1.5
tr-Buten	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.2	[Vol.-%] 0.0	[Vol.-%] 0.2	[Vol.-%] 0.4
UmsatzCO	4.2	0.4	0.2	0.3	0.7
	7.0	6.9	9.2	7.0	7.6

**Tab. 17:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 10 bar; ausgewählte Produktgasanalysen

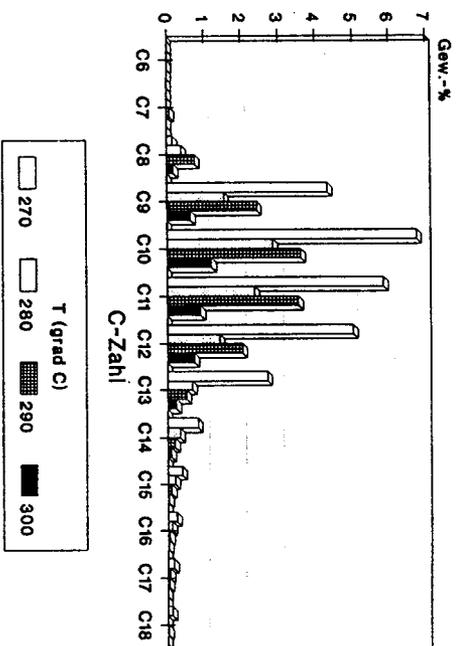
Zwischen 55 und 80 Vol.-% Methan wurden im untersuchten Temperaturbereich gebildet. Kohlendioxid trat in nennenswerten Mengen erst bei T > 280°C auf. Auffällig ist der relativ hohe Anteil an C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>, vor allem im mittleren Temperaturbereich. Die C<sub>4</sub>-Fraktion wird hauptsächlich durch n-Butan gebildet.

Der Umsatz liegt im Bereich von 200 bis 300°C mit geringen Schwankungen bei ca. 8 %.

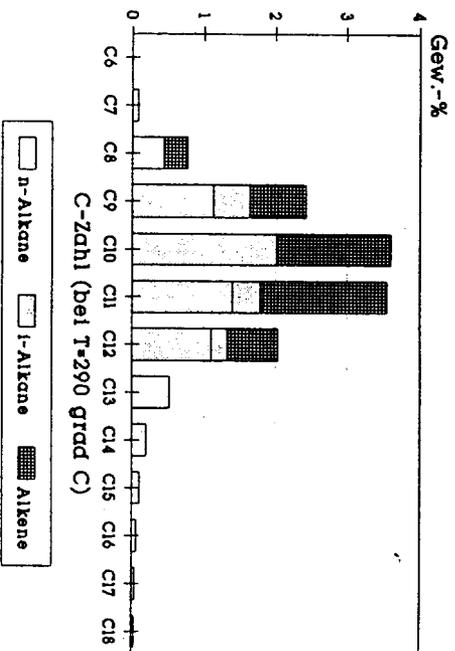
Im Druckabscheider hinter dem Reaktor konnte ein Flüssigprodukt abgezogen werden. Die Diagramme 6, 7 und 8 geben einen Überblick über die Flüssigausbeute und die Flüssig-Produktspktrren, die mit diesem Katalysatorsystem erhalten wurden. Ab 240°C wird Flüssigprodukt in wechselndem organisch/wäßrigen Verhältnis gebildet. Die Analyse der Flüssigphase des Reaktors ergab keinen signifikanten Unterschied zum eingesetzten Paraffin.



**Diagr. 6:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 10 bar; Ausbeute an Flüssigprodukten



**Diagr. 7:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 10 bar; Produktspektrum der organischen Flüssigphase



**Diagr. 8:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 10 bar; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Flüssigprodukt bei 290°C

Das Produktspektrum bei verschiedenen Temperaturen (Diagramm 7) zeigt einen relativ engen C-Bereich von C<sub>8</sub> bis C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> mit einem Maximum bei C<sub>12</sub>. Die Lage dieses Maximums ist temperaturunabhängig.

Im Bereich von C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Da in keinem der Versuche Pentan bzw. Penten gefunden wurde, lag die Vermutung nahe, daß beim Entspannen der Gase im Druckabscheider zur Probenahme die C<sub>5</sub>-Fraktion gasförmig entweichen konnte. Durch Ausfrieren der Gase konnte jedoch nachgewiesen werden, daß keine C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe auf diese Weise entweichen.

Im Bereich bis C<sub>12</sub> wird die gebildete organische Phase zu etwa gleichen Teilen gebildet aus n-Alkanen und den entsprechenden Olefinen. Verzweigte Kohlenwasserstoffe sind in geringen Mengen ebenfalls vorhanden.

### 5.12 Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\beta$ , 15 bar

Um die Druckabhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese zu untersuchen, wurde Zeolith  $\beta$ , mit Kobalt durch Carbonyl-Zersetzung dotiert, auch bei einem Arbeitsdruck von 15 bar eingesetzt. Die Produktgaszusammensetzung und der Verlauf des Umsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 18 und den Diagrammen 39, 40 und 41 dargestellt:

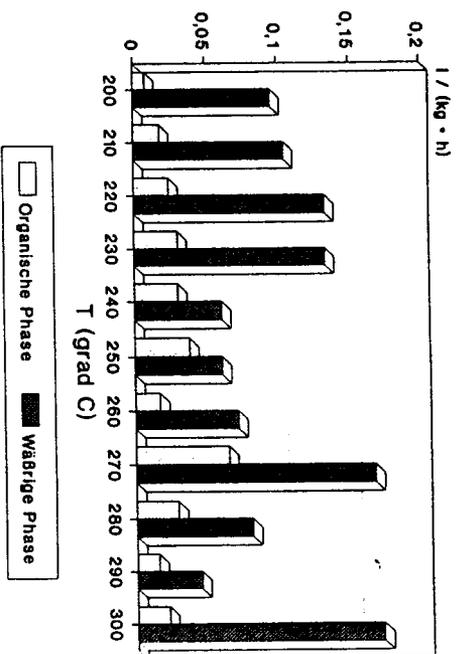
T [°C]	200	230	250	270	300
CO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	73.5	22.9
CH <sub>4</sub>	80.0	68.5	49.8	15.6	41.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.9	4.8	5.5	2.3	15.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.9	5.5	4.0	1.8	3.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.6	13.7	11.1	4.4	10.7
n-Butan	5.7	6.9	13.8	1.8	6.0
i-Butan	0.0	0.0	11.3	0.1	0.6
cis-Buten	0.0	0.7	0.6	0.0	0.0
tr-Buten	0.0	0.0	0.1	0.7	0.3
UmsatzCO	5.3	7.6	7.0	6.2	14.0

**Tab. 18:** Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 15 bar; ausgewählte Produktgasanalysen

Bei diesem Kontakt wird bis 250°C Methan als Hauptprodukt gebildet. Bei höheren Temperaturen (zwischen 260 und 290°C) liegt der Gehalt an Kohlendioxid höher. C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Verbindungen werden unabhängig von der Temperatur zu etwa gleichen Teilen gebildet.

Der Umsatz steigt von ca. 5.5 % bei 200°C auf etwa 14 % bei 300°C an.

Die Paraffinphase im Reaktor änderte sich während der Reaktion nicht signifikant. Die Diagramme 9 bis 11 geben die folgenden Ergebnisse der Analysen des aus dem Druckabscheider abgezogenen Flüssigproduktes wieder:

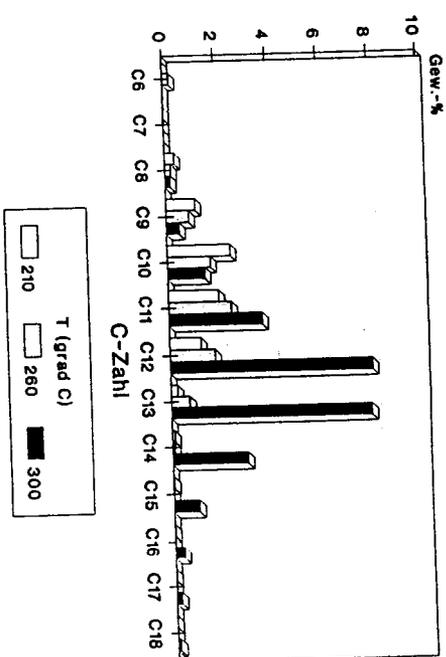


Diagr. 9: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 15 bar; Ausbeute an Flüssigprodukten

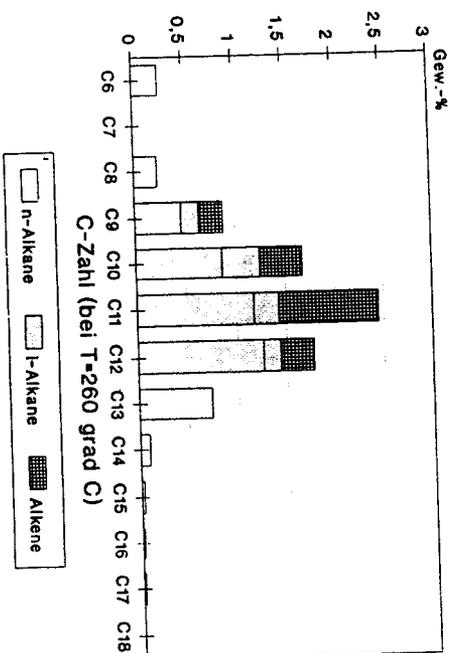
- Ab 240°C werden flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, wobei die Mengenverteilungen zwischen der organischen und der wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur schwanken.

- Der Bereich der gebildeten Kohlenwasserstoffe umfaßt die C-Zahlen von C<sub>8</sub> und C<sub>15</sub>/C<sub>17</sub>, wobei sich das Maximum temperaturunabhängig bei den Dodecanen einstellt.

- Hauptsächlich werden geradkettige Alkane gebildet. Es finden sich jedoch, vor allem im C-Bereich von C<sub>9</sub> bis C<sub>11</sub>, auch i-Alkane und Olefine.



Diagr. 10: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 15 bar; Produktspektrum der organischen Flüssigphase



Diagr. 11: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith  $\beta$ , 15 bar; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Flüssigprodukt bei 260°C

### 5.13 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Druck

Zeolith  $\beta$ , dotiert durch Zersetzung von  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ , wurde sowohl bei 10 als auch bei 15 bar eingesetzt. Es zeigten sich folgende Unterschiede in den erhaltenen Ergebnissen:

- Der CO-Umsatz lag mit einem Maximum von 14 % bei 15 bar geringfügig höher als bei 10 bar (9 %).
- Oberhalb von 250°C wird bei 15 bar ein hoher Anteil an Kohlendioxid produziert (bis 85 Vol.-%). Bei 10 bar ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Produktgas deutlich geringer (15 Vol.-%).
- Die Kettenlänge ist bei höherem Druck eindeutig in Richtung zu längeren Verbindungen verschoben (was thermodynamisch auch zu erwarten war). Oberhalb 250°C wird bei 15 bar ein deutlich niedrigerer Anteil an Methan gebildet, während die Bildung von  $\text{C}_3$  durch hohen Druck begünstigt wird.

- Während bei 10 bar die Bildung von flüssigprodukten erst ab 240°C zu beobachten ist, wurden bei 15 bar schon ab 200°C flüssige Produkte gebildet, wobei die Lage des Produktmaximums druckunabhängig bei  $\text{C}_{10}$  bis  $\text{C}_{12}$  liegt.

Diese Ergebnisse befinden sich im Einklang mit der Theorie (siehe Tabelle 1), die fordert, daß durch Erhöhung des Druckes die Kettenlänge zunimmt und die Methanselektivität sinkt.

### 5.14 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis

Durch Zudosieren von Wasserstoff wurde das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis des Synthesegases, das bei 1.0 liegt, auf 0.6 gesenkt. Kohlenmonoxid und Wasserstoff liegen somit im Verhältnis von 3:5 vor.

Die Ergebnisse der Versuche bei  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1.0$  bzw. 0.6 sind im folgenden zusammengefaßt:

- Der CO-Umsatz liegt zumindest bei Temperaturen kleiner 250°C höher bei einem niedrigen  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis als bei einem hohen.

- Die Bildung von Kohlendioxid nimmt bei einem Eduktgas mit hohem  $\text{H}_2$ -Gehalt mit steigender Temperatur zugunsten der Methanbildung ab; bei einem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0 kehrt sich dieses um.

- Die Bildung flüssiger Produkte in analysierbaren Mengen wurde nur bei einem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0 beobachtet.

- Bis auf die unterschiedlichen Kohlendioxid-Bildungsraten unterscheiden sich die erhaltenen Produktgasspektren wenig.

Die Erhöhung des Gehaltes an Wasserstoff im Synthesegas bewirkt, wie bereits dargelegt, bei der Fischer-Tropsch-Synthese eine Verlängerung der Katalysator-Standzeiten durch Verlingerung der Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Oberfläche des Kontaktes. Da während der Dauer der durchgeführten Untersuchungen jedoch noch keine Beeinträchtigung der Katalysatoraktivität eintritt (siehe Kapitel 5.4), konnte dieser Effekt im Rahmen des Versuches nicht näher untersucht werden.

### 5.15 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Grundmetall

Zeolith L wurden sowohl Co- als auch Fe-dotiert in der Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt. Die Dotierung erfolgte mittels Fällung und Kompleximprägnierung.

Folgende Unterschiede zwischen der Fe- und der Co-katalysierten Reaktion wurden beobachtet:

- Beim Einsatz der Fällungskatalysatoren lag der CO-Umsatz bei Dotierung mit Eisen etwa doppelt so hoch wie bei dem Kobaltkatalysator.

- Im niedrigen Temperaturbereich ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ) liegt beim Einsatz des eisendotierten Zeolithen ein deutlich höherer Anteil an  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Verbindungen vor, während der Kobaltkontakt anteilmäßig mehr Ethan und Ethen bildet. Bei Temperaturen von mehr als  $300^{\circ}\text{C}$  kehrt sich dieses um. Kohlendioxid findet sich bei diesen hohen Temperaturen hauptsächlich beim Eisenkatalysator.

- Der mit Hilfe von Carbonyl-Zersetzung dotierte Eisenkatalysator auf Zeolith L zeigte keine Aktivität. Mögliche Gründe hierfür sind in Kapitel 5.8 dargelegt.

### 5.16 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Zeolith-Träger

Die untersuchten Katalysatorsysteme zeigten folgende charakteristische Eigenschaften bezüglich ihres Einsatzes in der Fischer-Tropsch-Synthese (es werden, um Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, nur Versuche bei 10 bar und einem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.0 betrachtet):

- Eisenfällungskatalysator ohne Träger:

Der Umsatz bezogen auf Kohlenmonoxid beträgt zwischen 0.5 und 6.5 %. Hauptprodukt ist  $\text{CO}_2$  mit 40 bis 85 Vol.-%. An Kohlenwasserstoffen liegt bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich Methan vor, während bei höheren Temperaturen die  $\text{C}_3$ -Bildung an Bedeutung gewinnt. Kein Flüssigprodukt wird gebildet.

- Eisenfällungskatalysator auf Erionit:

Zwischen 1.5 und knapp 7 % CO-Umsatz wurde gefunden. Wiederrum ist  $\text{CO}_2$  mit gleichbleibend über 80 Vol.-% das Hauptprodukt. Methan ist der Kohlenwasserstoff mit dem höchsten Anteil am Produktgas, wobei bei  $280^{\circ}\text{C}$  auch  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe in nennenswerten Mengen gebildet werden. Flüssige Produkte wurden nicht gefunden.

- Eisenfällungskatalysator auf Mordenit:

Dieses Katalysatorsystem, das aus technischen Gründen nur bei  $230^{\circ}\text{C}$  eingesetzt wurde, produziert bei einem Umsatz von 11-12 % fast ausschließlich Kohlendioxid (über 90 Vol.-%). Die gebildeten Kohlenwasserstoffe bestehen aus  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Verbindungen (Kein Ethan/Ethen!), wobei das Gewicht auf der  $\text{C}_3$ -Fraktion liegt. Auch hier wurde kein Flüssigprodukt gebildet.

- Fällungskatalysator und Kompleximprägnierungskatalysator auf Zeolith L (Eisen und Kobalt):

Deutlich fällt die geringe Bildungsrate von Kohlendioxid auf. Methan ist bei einem CO-Umsatz von 2.5 bis 13 % unabhängig vom Grundmetall und der Dotierungsart das

Hauptprodukt (50-70 Vol.-%). Nur gasförmige Produkte wurden gefunden.

- Co-Kompleximpregnierungskatalysator auf Zeolith  $\Omega$

Wenig  $\text{CO}_2$  wird gebildet, das Hauptprodukt ist wiederum Methan mit einem Anteil von 60 bis 80 Vol.-% am Produktgas. Der CO-Umsatz beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zusammensetzung des Produktgases zwischen 3 und knapp 13 %. Ab einer Reaktionstemperatur von 200°C werden Flüssigprodukte gebildet (bis zu 0.75 l Produkte je kg Katalysatormetall und Stunde). Das Maximum des Flüssigproduktspektrums liegt bei Kohlenwasserstoffen mit 16 Kohlenstoffatomen, also im Kogasin-Bereich (der Begriff Kogasin hat sich speziell im Bereich der Fischer-Tropsch-Synthese eingebürgert für das Koks-Gas-Benzin-Gemisch im Bereich von  $\text{C}_{14}$  bis  $\text{C}_{18}$ ). Kohlenwasserstoffe im Bereich von  $\text{C}_8$  bis  $\text{C}_{27}$  werden gefunden, wobei bis zu einer C-Zahl von 12 auch Olefine und (in geringem Maße) verzweigte Verbindungen gebildet werden.

- Co-Kompleximpregnierungskatalysator auf Zeolith  $\beta$

Der CO-Umsatz liegt bei Einsatz dieses Kontaktes im Temperaturbereich von 200 bis 300°C etwa gleichbleibend bei 7 bis 9 %. Der Methananteil am Produktgas beträgt zwischen 50 und 80 Vol.-%. Weitere gasförmige Kohlenwasserstoffe besitzen im mittleren Temperaturbereich ( $T = 230 - 270^\circ\text{C}$ ) ein Maximum im Bereich der Butane/Butene. Die gebildeten Flüssigprodukte (bis 0.45 l Produkte je kg Katalysatormetall und Stunde) haben ein Maximum im Bereich des Dieselloils ( $\text{C}_{10}$  bis  $\text{C}_{12}$ ). Das Flüssigproduktspektrum erstreckt sich von  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{18}$ ; im Bereich von  $\text{C}_8$  bis  $\text{C}_{12}$  werden in den Flüssigproben neben gradkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen auch Olefine und Gerüstisomere gefunden.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: der trägerfreie Referenzkatalysator sowie die Katalysatoren auf kleinformigen Trägern (Erionit und Mordenit) katalysieren hauptsächlich die Wassergaskonvertierungsreaktion (Kohlendioxid-Bildung). Kohlenwasserstoffe finden sich nur in geringen Mengen,

wobei die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur stark schwankt. Der Umsatz bezogen auf Kohlenmonoxid beträgt im Falle des Mordenits bis 14 %, beim trägerfreien bzw. Erionit-Katalysator unter 7 %.

Zeolith L (mit einer kreisrunden, symmetrischen Porenöffnung von 7.1 Å) bildet im Vergleich zu den oben beschriebenen Kontakten deutlich weniger  $\text{CO}_2$ . Der Methananteil liegt recht hoch, jedoch werden bei höheren Temperaturen auch größere Mengen an längerkettenigen Produktgasen ( $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$ ) gebildet. Der Umsatz liegt (bei Fe-Fällung und Co-Carbonyl-Zersetzung) im untersuchten Temperaturbereich bei 5 bis 13 %, somit höher als beim Referenzkatalysator und beim eisendotierten Erionit.

Bei Verwendung der superweiten Zeolithe  $\Omega$  und  $\beta$  als Trägersubstanzen werden im Gegensatz zu den anderen untersuchten Katalysatorsystemen auch Flüssigprodukte gefunden (Dieselloil bei Zeolith  $\beta$ , Kogasin bei Zeolith  $\Omega$ ).

Aus der Tatsache, daß sich bei Kontakten mit extrem grobporigen Zeolithen (Zeolith  $\beta$  und  $\Omega$ ) als Trägern die Umsatzrate nicht nennenswert vom Zeolith-L-Katalysator unterscheidet, kann geschlossen werden, daß im Bereich der weitporigen Zeolithe der Umsatz hauptsächlich von der Art des Grundmetalles und weniger vom Trägermaterial beeinflusst wird. Die Art des Produktspektrums ist jedoch in hohem Maße abhängig von der Geometrie der verwendeten Träger, wie an den unterschiedlichen Bildungsraten von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CH}_4$  und an der Flüssigprodukt-Bildung zu sehen ist. Dieses deutet darauf hin, daß von den definierten, großen Porenradialen der erwartete selektivitätsfördernde Effekt ausgeht (siehe 2.3.3.3).

Tabelle 19 und Diagramm 42 (im Anhang) fassen für die mittels  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  dotierten Zeolithe den Verlauf des CO-Umsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen:

T [°C]	200	230	250	270	300
Zeolith L	4.7	6.7	7.8	8.2	13.3
Zeolith $\alpha$ , CO/H <sub>2</sub> - verhältnis von 1.0	6.1	2.7	5.8	3.3	7.7
Zeolith $\alpha$ , CO/H <sub>2</sub> - verhältnis von 0.6	12.5	7.5	8.0	4.9	6.3
Zeolith $\beta$ , p = 10 bar	7.0	6.9	9.2	7.0	7.6
Zeolith $\beta$ , p = 15 bar	5.3	7.6	7.0	6.2	14.0

Tab. 19: CO-Umsatz (in %) für verschiedene Temperaturen und verschiedene mittels CO<sub>2</sub>(CO) g dotierte Zeolithe (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7)

### 5.17 Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese vom Reaktortyp

Die im Rahmen dieser Arbeit in der Blasensäule eingesetzten Kontakte wurden auch in einem Festbettreaktor unter (in Bezug auf T, p, CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis, Raumgeschwindigkeit und Katalysatorbelastung) identischen Versuchsbedingungen auf ihre Aktivität bezüglich des Einsatzes in der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu garantieren, entstammen die Katalysatoren für den Festbett- bzw. Suspensionsreaktor den gleichen Chargen. Die Festbettversuche wurden von /Lüngen 1991/ (Co- und Fe-Kompleximprägnierungs- und Co-Fällungskatalysatoren) und /Winkler 1990/ (Fe-Fällungskatalysatoren) durchgeführt.

Im einzelnen zeigen sich die folgenden Charakteristika:

- Eisenfällungskatalysator ohne Träger und auf Eriolit, Morde-  
nit und Zeolith L:

Der CO-Umsatz lag trotz gleicher Raumgeschwindigkeit und Katalysatorbelastung in der Blasensäule deutlich niedriger als im Festbett. Bei Einsatz im Festbettreaktor wurden neben Methan auch Kohlenwasserstoffe im Bereich von C<sub>6</sub> bis über C<sub>20</sub> gebildet, während bei Reaktion in der Blasensäule keine flüssigen Produkte gefunden wurden. Der weniger hohe CO-Umsatz und das Fehlen von Flüssigprodukten im Suspensionsreaktor läßt sich vermutlich wie folgt begründen: in der Flüssigphase des hier verwendeten Blasensäulenreaktors ist der Katalysator in 100 g katalytisch inaktivem Paraffin suspendiert; dieses bedeutet eine extreme Verdünnung und führt zu einer stark verringerten Stöbwahrscheinlichkeit zwischen Gasmolekülen und Metallkomponente und somit zu einem geringeren Umsatz. Hierdurch sinkt die absolute Menge an gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffen; im Fall der Blasensäule liegt sie unter der Nachweisgrenze.

Ein weiterer Grund für das unterschiedliche Verhalten von Suspensions- und Festbettreaktor bezüglich des CO-Umsatzes ist in den Abmessungen des verwendeten Blasensäulenreaktors zu suchen. Durch den geringen Innendurchmesser (1.5 cm) und die niedrige Betriebshöhe der Flüssigphase (70 cm), die

sich an der untersten Grenze der Ausbildung einer Blasen- säule und der reaktionstechnisch sinnvollen Auslegung be- finden, können sich die hydrodynamischen Verhältnisse nicht in dem Maße ausbilden, wie es für einen optimalen Betrieb eines Suspensionsreaktor notwendig wäre. Faktoren, die in diesem Zusammenhang genannt werden sollen, sind zum Bei- spiel

- Verweilzeit der Gasblasen in der Flüssigphase
- Ausbildung eines einheitlichen Blasenprofils
- Porendurchmesser des Gasverteilers am Reaktorboden
- Gefahr der Bildung von Kolbenblasenströmung.

Vergleicht man die Daten des in dieser Arbeit verwendeten Reaktors mit industriellen Blasenensäulen im Technikumsmaß- stab (z.B. mit der Großtechnikumsanlage nach dem Kölbel- Rheinpreußen-Verfahren /Kölbel, Ackermann, Engelhardt 1956/), so zeigt sich, daß die unterschiedlichen Ergeb- nisse, die in diesen beiden Anlagen erhalten wurden, sehr von den Betriebsparametern der Reaktoren, die auch durch die Geometrie vorgegeben werden, abhängen (vgl. Kapitel 5.18 und /Hammer, Schmal 1968/).

#### - Kobaltfüllungskatalysator auf Zeolith L:

Der CO-Umsatz zeigte sowohl im Festbett- als auch im Blasen säulenreaktor einen sinusförmigen Verlauf als Funktion der Versuchsdauer, wobei die Festbettversuch wiederum höhere Umsätze erzielten (zwischen 5 und 50 % im Vergleich zu 2,5 bis 13 %). Eine Erklärung für diesen Verlauf ist in der Gegenläufigkeit von zwei Vorgängen zu finden: eine Tempera- turerhöhung mit der Zeit führt zur

- Aktivierung am Anfang der Reaktion
- Desaktivierung im Verlauf der Reaktion.

Die Produktgaspektren zeigten deutliche Übereinstimmun- gen: im Gegensatz zu den Gesetzen der Thermodynamik war Me- than bei niedrigen Temperaturen das Hauptprodukt; im hö- heren Temperaturbereich wurde die Bildung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>- Verbindungen und Kohlendioxid begünstigt.

#### - Kompleximprägnierungskatalysator auf Zeolith L (Co und Fe):

Bei den Festbettversuchen war Zeolith L, dotiert durch Zersetzung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, mit einem maximalen CO-Umsatz von knapp 70 % unter den untersuchten Katalysatorsysteme der katalytisch aktivste. Auch bei Einsatz in der Blasen säule zeigte dieser Kontakt hohe Umsätze, hier jedoch unter 14 %. Die Produktgaspektren der Suspensionsversuche entsprachen denen der Untersuchungen im Festbettreaktor. Bei letzteren wurde jedoch Flüssigprodukt gebildet (bis 0.23 l je Kg Ka- talyzatormetall und Stunde).

Zeolith L, dotiert durch Imprägnierung mit Fe(CO)<sub>5</sub>, wies in der Blasen säule keine Aktivität auf; im Festbettreaktor lag der CO-Umsatz ebenfalls für diesen Reaktortyp sehr niedrig (ca 10 % im Bereich von 200 bis 270°C).

#### - Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith $\eta$ und $\beta$ :

Der CO-Umsatz lag im Festbettreaktor zwischen 5 und 40 % (Zeolith  $\eta$ ) bzw. zwischen 5 und 30 % (Zeolith  $\beta$ ). Die ent- sprechenden Werte für die Blasen säule betragen 3 bis 8 % (Zeolith  $\eta$ ) und 7 bis 9 % (Zeolith  $\beta$ ). Beide Katalysatoren waren bezüglich der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe sowohl im Suspensionsreaktor als auch im Festbett aktiv. Zeolith  $\eta$  bildete maximal 0.1 l/Kg<sup>h</sup> Flüssigprodukte im Festbett (in der Blasen säule 0.75 l/Kg<sup>h</sup>). In beiden Fällen wurde hauptsächlich wäßrige Phase gebildet. Die im Fest- bett- und im Suspensionsreaktor erhaltenen Produktspektren der organischen Phase entsprachen einander.

0.5 l Flüssigprodukte je Kg Katalysatormetall und Stunde wurden an Zeolith  $\beta$  im Festbett maximal gebildet. Hiervon entfielen bis 270°C die Hälfte bis zwei Drittel auf wasser- lösliche Verbindungen. Oberhalb 280°C wurde kein Flüssig- produkt gefunden. In der Blasen säule war die maximale Flüs- sigausbeute vergleichbar hoch (ca. 0.45 l/Kg<sup>h</sup>), jedoch wurde ein höherer Anteil an flüssigen organischen Verbin- dungen gebildet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Versuche, die in der Blasen säule durchgeführt wurden, im Vergleich zu jenen im Festbettreaktor in allen Fällen durch niedrigere Umsätze ge-