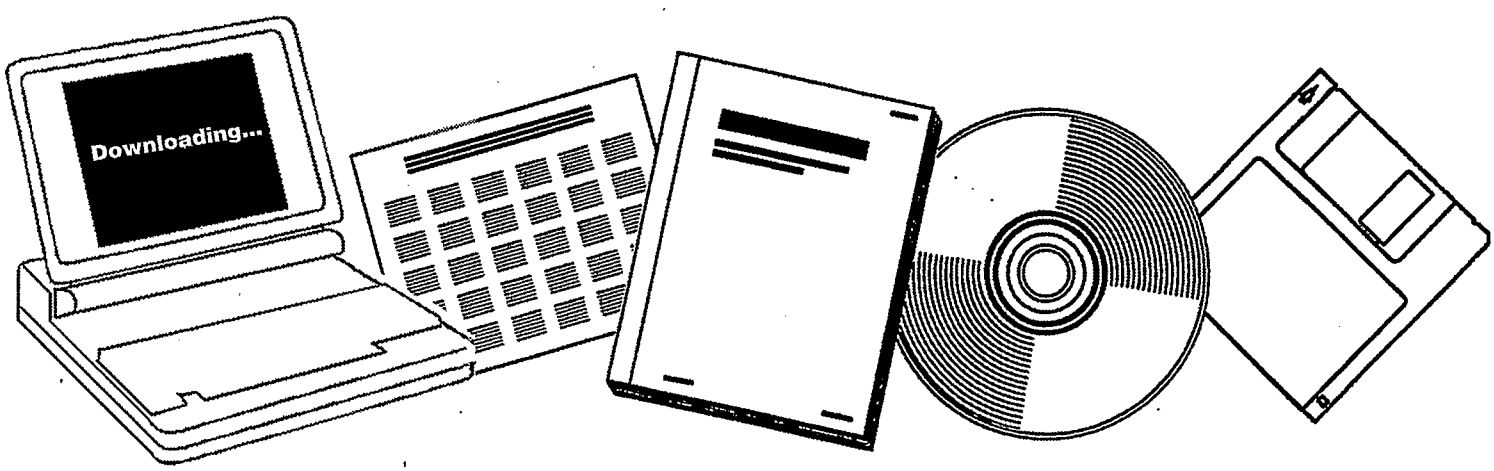
N8429016

NTIS
One Source. One Search. One Solution.

FUNDAMENTAL RESEARCH FOR PRODUCTION OF HIGH POLYMERS ON SYNTHESIS GAS BASIS

IMHAUSEN-CHEMIE G.M.B.H., LAHR (GERMANY, F.R.)

APR 1984



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

N8429016

BMFT-FB-T 84-075

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 84-075

Technologische Forschung und Entwicklung

Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von Hochpolymeren auf Synthesegasbasis

von

Dr. Siegbert Rösch

Dr. Eugen Lang

Wolfgang Tomek

IMHAUSEN-CHEMIE GMBH

Lahr/Schwarzwald

April 1984

REPRODUCED BY
U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
NATIONAL TECHNICAL
INFORMATION SERVICE
SPRINGFIELD, VA 22161

Document Control Sheet

1. Report No.	2. Type of Report	3.
BMFT-FB-T 84-075	Final Report	

4. Report Title

Fundamental research for production of high polymers on synthesis gas basis

5. Author(s) (Family Name, First Name(s))

Rösch, Siegbert; Lang, Eugen;
Tomek, Wolfgang

8. Performing Organization (Name, Address)

IMHAUSEN-CHEMIE GMBH
Kaiserstraße 95

7630 Lahr

6. Report Date
December 1982

7. Publication Date
April 1984

9. Originator's Report No.

10. BMFT-Reference No.
03C012

11. No. of Pages
78

13. No. of References
11

14. No. of Tables
18

15. No. of Figures
9

12. Sponsoring Agency (Name, Address)

Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)

Postfach 200706

5300 Bonn 2

16. Supplementary Notes

17. Presented at (Title, Place, Date)

18. Abstract

During heterogeneous-catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen on ruthenium catalysts under high-pressure macromolecular paraffinic hydrocarbons (polymethylene) will be produced, which are very similar to high-density polyethylene after ZIEGLER. The object in view of this intent was further development of ruthenium catalysts in respect of activity and selectivity as well as the preparation of a continuous high-pressure process. For testing the catalysts two high pressure autoclaves suitable upto a pressure of 3.5 kbar have been used. The stirring of the catalytic suspension has been achieved through gas circulation. Through optimization of the catalyst production, especially the utilization of suitable supporting materials and improvement of reduction conditions it was possible to increase the metal specific polymethylene yield by a factor of 10, compared with the values given in the literature. In respect of the continuous synthesis of polymethylene two process variants - with and without dosing of solvent - have been tried.

The achieved results show that with the help of catalyst supports it is possible to gain high polymers with good yield direct from synthesis gas.

19. Keywords

Carbon monoxide hydrogenation, polymethylene synthesis, ruthenium catalysts, high-pressure synthesis.

3

20.	21.	22. Price
		DM 16,50

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH. D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

Preceding page 5 blank

(1 & 2)

Berichtsblatt

1 Berichtsnummer	2 Berichtsart	3
BMFT-FB- T 84-075	Schlußbericht	

4 Titel des Berichts

Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von Hochpolymeren auf Synthesegasbasis

5 Autor(en) (Name, Vorname(n))

Rösch, Siegbert; Lang, Eugen;
Tomek, Wolfgang

6 Abschlußdatum des Vorhabens
Dezember 1982

7 Veröffentlichungsdatum
April 1984

8 Durchführende Institution (Name, Adresse)

IMHAUSEN-CHEMIE GMBH
Kaiserstraße 95
7630 Lahr

9 Ber. Nr. Durchführende Institution

10 Förderungskennzeichen
03C012

11 Seitenzahl
78

12 Literaturangaben
11

13 Fördernde Institution (Name, Adresse)

Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)

Postfach 200706

5300 Bonn 2

14 Tabellen
18

15 Abbildungen
9

16 Zusätzliche Angaben

17 Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

18 Kurzfassung

Bei der heterogen-katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Rutheniumkontakten werden bei hohen Drucken makromolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe (Polymethylen) erhalten, die dem Niederdruckpolyethylen nach ZIEGLER sehr ähnlich sind. Die Zielsetzung dieses Vorhabens bestand in der Weiterentwicklung der Rutheniumkatalysatoren bezüglich Aktivität und Selektivität sowie in der Ausarbeitung eines kontinuierlichen Hochdruckverfahrens. Für die Katalysatortestung wurden zwei Hochdruckautoklaven mit Gasumwälzrührung verwendet, die für Drucke bis 3,5 Kbar ausgelegt waren. Durch Optimierung der Katalysatorherstellung, insbesondere der Verwendung geeigneter Trägermaterialien und der Verbesserung der Reduktionsbedingungen, gelang es, die metallspezifische Polymethylenausbeute um einen Faktor von 10 gegenüber den bisher in der Literatur bekannten Werten zu steigern. Bezüglich der kontinuierlichen Synthese von Polymethylen wurden zwei Verfahrensvarianten - mit und ohne Dosierung von Lösungsmittel - erprobt.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß es mit Hilfe von Trägerkatalysatoren möglich ist, Hochpolymere mit guter Ausbeute direkt aus Synthesegas zu gewinnen.

4

19 Schlagwörter

Kohlenoxid-Hydrierung, Polymethylen-Synthese, Rutheniumkatalysatoren, Hochdrucksynthese

20	21	22 Preis
		DM 16,50 + MWSt.

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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Apparaturen

2.1 Diskontinuierliche Fahrweise

2.2 Kontinuierliche Fahrweise

3. Produktaufarbeitung

3.1 Diskontinuierliche Versuchsführung

3.2 Kontinuierliche Versuchsführung

4. Analytik

4.1 Synthesegas und Syntheserestgas

4.2 Reaktionswasser

4.3 Polymethylen

5. Katalysatoren

5.1 Trägermaterialien

5.2 Herstellung und Reduktion

5.3 Granulierung

6. Diskontinuierliche Syntheseversuche

6.1 Katalysatorscreening

6.2 Einfluß von Promotoren

6.3 Einfluß des Belegungsgrades

6.4 Einfluß der Reaktionsbedingungen

6.4.1 H_2/CO-Verhältnis im Synthesegas
6.4.2 Reaktionstemperatur
6.4.3 Versuchsdauer
6.4.4 Zusatz von Polymethylen

7. Kontinuierliche Syntheseversuche

7.1 Kontinuierliche Polymethylensynthese ohne Lösungsmittelzusatz

7.1.1 Variation der Reaktionsbedingungen
7.1.2 Optimierung der Reduktionsbedingungen
7.1.3 Standzeituntersuchungen

7.2 Kontinuierliche Polymethylensynthese unter Zugabe von Lösungsmittel

7.2.1 Standzeituntersuchungen
7.2.2 Druckeinfluß auf Ausbeute und Selektivität der Umsetzung

7.3 Überkritische Extraktion von Polymethylen

8. Zusammenfassung

9. Ausblick

1. Einleitung

Die katalytische Umsetzung von Kohlenoxid und Wasserstoff an Übergangsmetallkatalysatoren gehört aufgrund ihrer Variations- und Einsatzmöglichkeit zu den vielfältigsten chemisch-technischen Reaktionen. Bei der Synthese wird ein Spektrum von Produkten erhalten, deren Art und Zusammensetzung je nach Katalysator und Versuchsbedingungen in weiten Grenzen beeinflußbar sind [4].

In der Großtechnik sind bisher Nickelkontakte für die Methanisierung sowie Kobalt- und Eisenkatalysatoren für die Benzinsynthese zum Einsatz gelangt [7].

Von den Platinmetallen erweist sich Ruthenium als sehr aktiver Katalysator für die Kohlenoxidhydrierung, wobei bei Atmosphärendruck jedoch vorrangig Methan gebildet wird. Die von PICHLER und seinen Mitarbeitern entwickelte Polymethylen-Synthese basiert auf dem besonders differenzierten katalytischen Verhalten des Rutheniums unter Druck. Es werden auf direktem Wege makromolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten, deren hochmolekulare Anteile (Polymethylen) in ihren charakteristischen Eigenschaften, wie Linearität, Dichte, Kristallinität und Schmelztemperatur dem Niederdruckpolyäthylen nach ZIEGLER ähnlich sind [1].

Als Alternativen zu einer direkten Synthese von Hochpolymeren aus Kohlenoxid und Wasserstoff sind

- die Homologisierung von Methanol zu Äthanol mit nachfolgender Dehydratisierung zu Äthylen,

- die Umsetzung von Methanol an Zeolithkatalysatoren zu Äthylen, Propen und Butenen und

- die Synthese von C_2 - C_4-Olefinen nach einer modifizierten FISCHER-TROPSCH-Synthese

zu erwähnen.

Der wesentliche Vorteil der Polymethylensynthese besteht darin, daß es sich um einen Einstufenprozeß handelt, der aus Synthesegas direkt das Polymere erzeugt.

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, einerseits Trägerkatalysatoren mit hoher metallspezifischer Katalysatorleistung zu entwickeln und andererseits ein Verfahren für die kontinuierliche Synthese der Hochpolymeren zu erarbeiten.

Die Arbeiten zur Katalysatorentwicklung wurden von physikalisch-chemischen Untersuchungen (SIMS, Hg-Porosimetrie, BET) gebrauchter und frischer Kontaktproben begleitet, die von der DORNIER SYSTEM GMBH im Rahmen des FE-Vorhabens

> " Verbesserung technischer Katalysatoren mit Hilfe der Oberflächenanalytik " |8|

vorgenommen wurden.

2. Apparaturen

2.1 Diskontinuierliche Fahrweise

Zur Austestung der Katalysatoren sowie zur Optimierung der Versuchsbedingungen wurde eine Versuchsapparatur mit diskontinuierlicher Fahrweise verwendet (Bild 1). Sie bestand im wesentlichen aus zwei Autoklaven, von je 400 cm^3 Inhalt, die parallel betrieben werden konnten. Die Autoklaven waren für einen maximalen Druck von 3,5 Kbar bei 300 °C ausgelegt. Um ein Absitzen des Katalysators zu vermeiden und außerdem einen guten Stoffaustausch von der Gas- zur Flüssigphase zu gewährleisten, wurde eine Gasumlaufrührung vorgenommen, die mit zwei Umwälzkompressoren bewerkstelligt wurde. In den Gaskreislauf waren Abscheider mit Keramikfiltern eingebaut, die den Austrag feiner Katalysatorpartikel und Suspensionsmittel verhinderten.

Das Synthesegas wurde durch Umpressen von H_2 und CO in eine Stahlflasche hergestellt. Eine schnelle Durchmischung der Gase kann dabei durch einseitiges Erwärmen der Stahlflasche erreicht werden. Das gut gemischte Synthesegas wurde zunächst in zwei Hochdruckspeicherflaschen gepreßt (maximal 500 bar) und dann auf den gewünschten Reaktionsdruck verdichtet.

Die Drucke im Reaktionsraum wurden mit Dehnmeßstreifen, die Temperaturen mit Doppelmantelthermoelementen gemessen und digital in der zentralen Meßwarte angezeigt. Die gesamte Anlage war durch Berstscheiben gegen Überdruck gesichert.

Die Beheizung der Autoklaven erfolgte elektrisch mit Keramikheizkörpern. Die Aufheizzeit betrug für Temperaturen bis 160 °C ca. 30 Minuten.

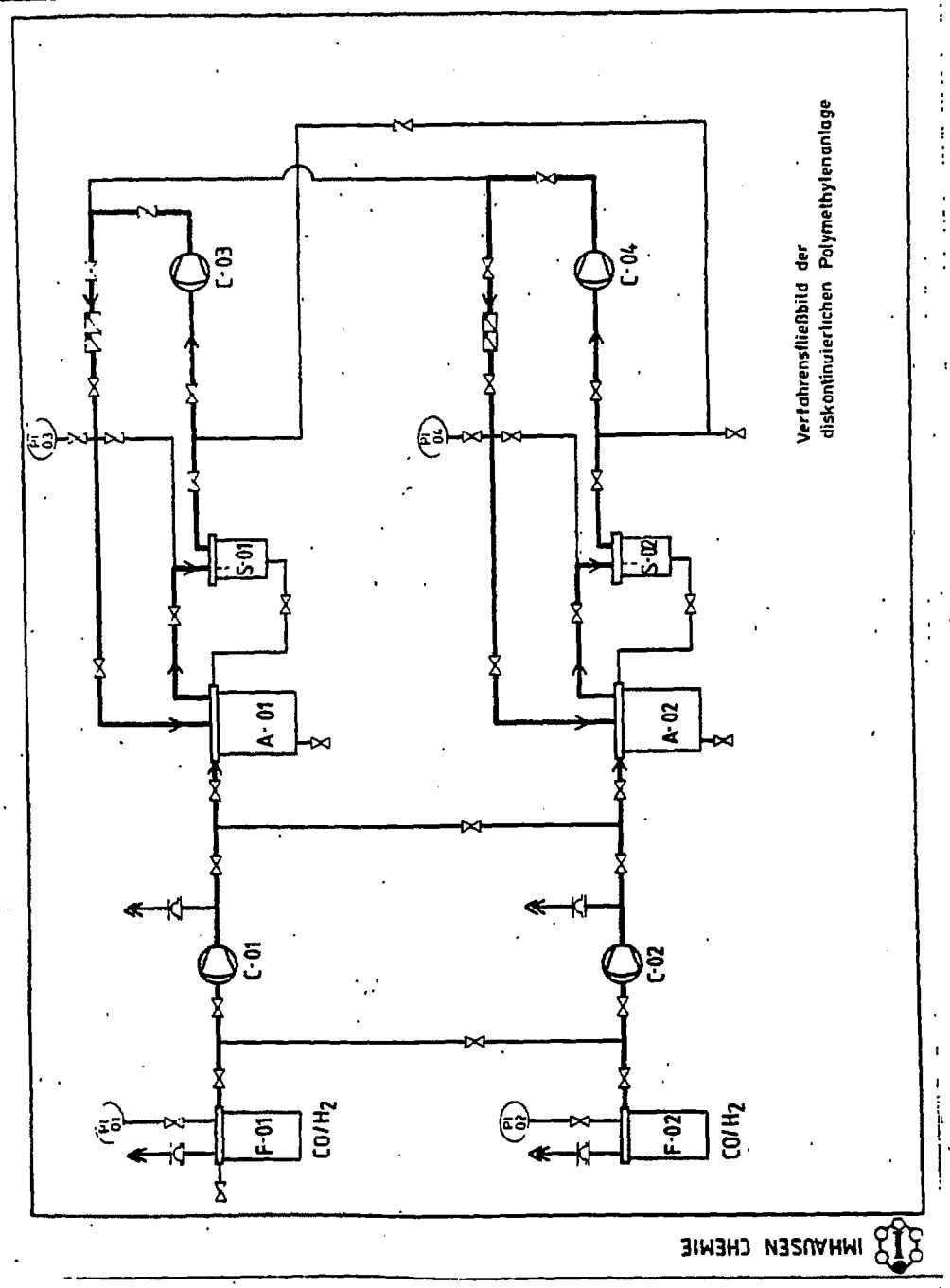

Verfahrensfließbild der
diskontinuierlichen Polymethylenanlage
C-03
C-04
S-01
S-02
A-01
A-02
C-01
C-02
F-01
F-02
CO/H2
CO/H2
IMHAUSEN CHEMIE

Bild 1

Erläuterungen zu Bild 1

F-01, F-02	Synthesegasspeicher
C-01, C-02	Hochdruckkompressoren
A-01, A-02	Hochdruckautoklaven
S-01, S-02	Hochdruckabscheider
C-03, C-04	Umwälzkompressoren
P-01 bis P-04	Druckmeßgeräte

2.2 Kontinuierliche Fahrweise

Bei der kontinuierlichen Synthese von Polymethylen sind insbesondere folgende Schwierigkeiten zu bewältigen:

1. Abfuhr der hohen Reaktionswärme,

2. Entfernung der hochmolekularen Produkte aus dem Reaktionsraum sowie

3. Arbeiten unter hohem Reaktionsdruck.

Zur Entfernung der hochmolekularen Produkte aus dem Reaktionsraum wurden drei Möglichkeiten getestet:

1. Das Arbeiten bei Temperaturen oberhalb des Produktschmelzpunktes, d. h. bei mehr als 135 °C.

2. Die Extraktion der hochmolekularen Produktanteile durch Zudosierung von Decan oder anderen geeigneten Lösungsmitteln.

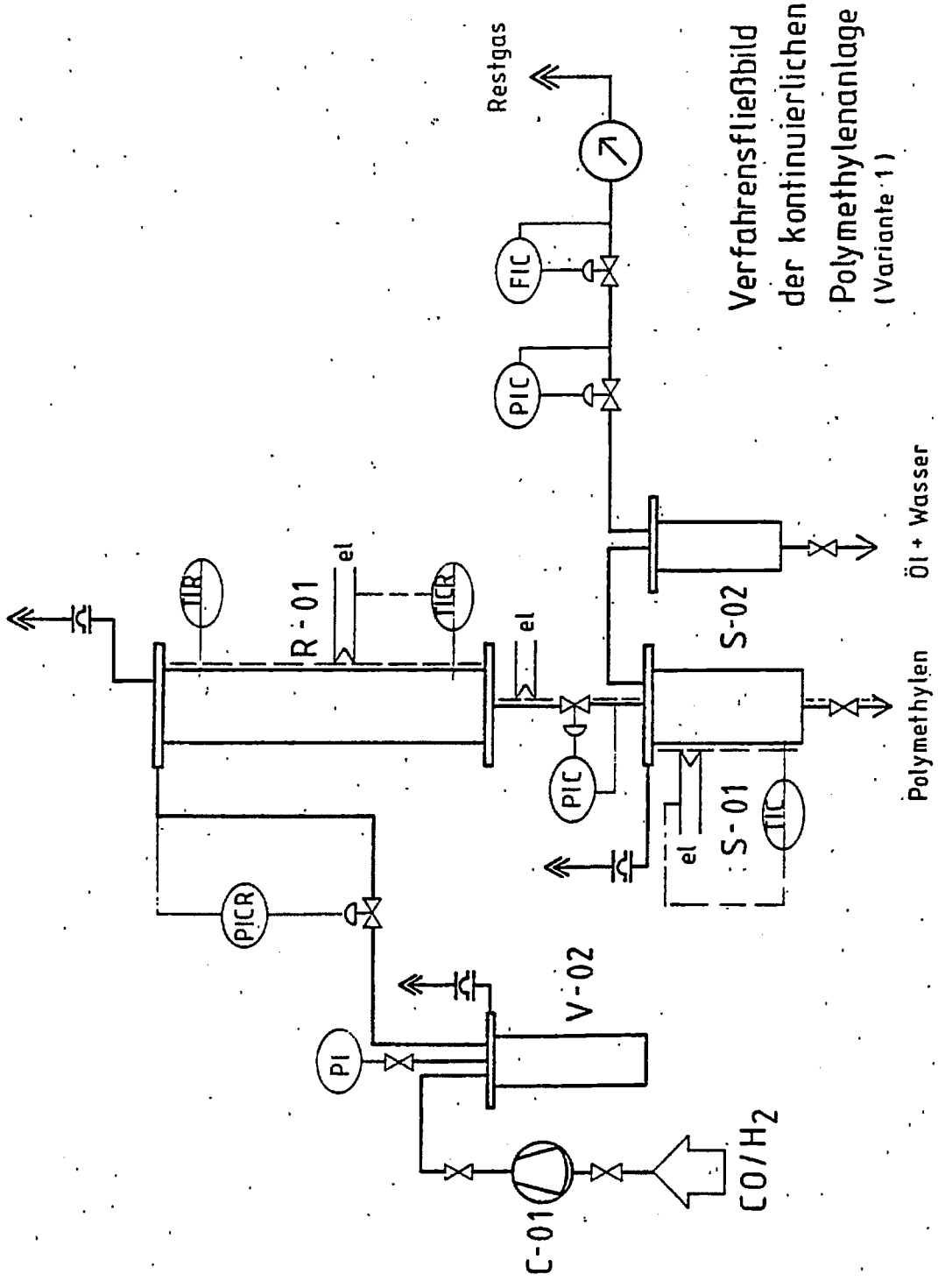
3. Die überkritische Extraktion der hochmolekularen Reaktionsprodukte mit Propan oder CO_2.

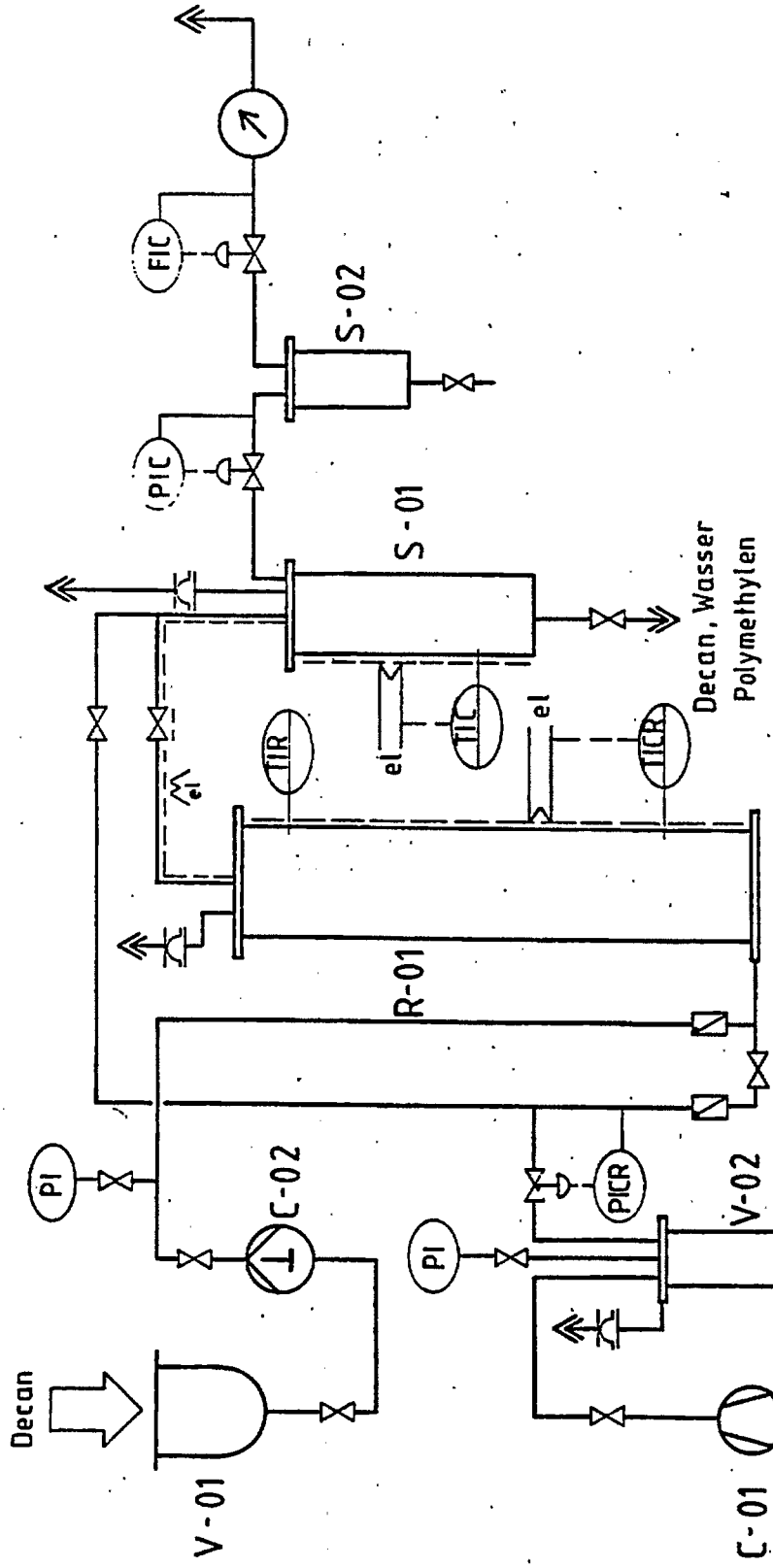
Die Bilder 2 und 3 zeigen für die beiden ersten Möglichkeiten die entsprechenden Verfahrensvarianten.

Zunächst zu Variante 1, d. h. das Arbeiten oberhalb der Produktschmelztemperatur.
Das Synthesegas wurde einer Druckspeicherflasche entnommen und mit einem Kompressor auf einen Druck verdichtet,

der über dem Reaktionsdruck lag. Der gewünschte Reaktionsdruck wurde mit Hilfe eines Regelventils eingestellt. Das Syntheserestgas wurde zusammen mit dem Produkt direkt hinter dem Reaktor in einen ersten Abscheider entspannt, der auf einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polymethylens gehalten wurde. Die Verbindungsleitungen zwischen Reaktor und Heißabscheider waren beheizt. In einem zweiten, nicht beheizten Abscheider wurden das Reaktionswasser und die anfallenden Kohlenwasserstoffe im Öl- und Benzinbereich auskondensiert. Das Restgas, das noch leichte Produktkohlenwasserstoffe (Methan bis Pentan) enthielt, wurde über eine weitere Druckreduzierung und eine Strömungsregelung auf Normaldruck entspannt. Die Gasmenge wurde mit einer Gasuhr bestimmt.

Bei Verfahrensvariante 2 wurde Decan, das als Lösungsmittel für die hochmolekularen Produktanteile diente, zusammen mit dem Synthesegas am Boden des Reaktors eindosiert, wobei der Druck im Reaktor durch den Synthesegasdruck bestimmt wird. Der Katalysator, der ca. 3/4 des Reaktionsraumes ausfüllte, wurde mit Hilfe einer Sintermetallfritte im Reaktor gehalten. Das Restgas, das mit Hochpolymeren beladene Decan, die niedermolekularen Reaktionsprodukte und das Reaktionswasser gelangten über eine beheizte Rohrleitung in den Hochdruckheißabscheider. Aus dem Heißabscheider wurde das Restgas über den Kaltabscheider und eine Strömungsregelung entspannt. Die im Heißabscheider gesammelten Produkte wurden periodisch abgelassen.


Verfahrensfließbild
der kontinuierlichen
Polymethylenanlage
(Variante 1)
Restgas
FIC
PIC
TIR
R-01
el
TICR
el
S-02
Öl + Wasser
PIC
S-01
el
TIC
Polymethylen
PICR
V-02
PI
C-01
CO/H2



Verfahrensfließbild
der kontinuierlichen
Polymethylenanlage
(Variante 2)

Erläuterungen zu Bild 2 und Bild 3

C-01	Hochdruckkompressor
C-02	Lösungsmittelpumpe
V-01	Decanvorlage
V-02	Hochdruckgasspeicher
R-01	Reaktor
S-01	Heißabscheider
S-02	Kaltabscheider

3. Produktaufarbeitung

3.1 Diskontinuierliche Versuchsführung

Nach Abkühlen des Autoklaven wurde das Reaktionsgas mit einem Feindosierventil abgelassen. Um mitgerissene Flüssigkeitströpfchen aus dem Gasstrom zu entfernen, war ein Abscheider in den Abgasstrom eingebaut. Die im Autoklaveneinsatz verbliebenen Substanzen (Lösungsmittel, Katalysator, ausgefallenes Polymethylen, Reaktionswasser) wurden mit der im Abscheider erhaltenen Fraktion vereinigt und dann zusammen weiter aufgearbeitet.

Die Aufarbeitung erforderte folgende Arbeitsgänge:

- Absaugen des Lösungsmittels und des Reaktionswassers,
- Abtrennung des Wassers vom Lösungsmittel,
- Destillation des Lösungsmittels im Vakuum,
- Abwiegen des Sumpfes (Wachse und niedermolekulares Polymethylen),
- Extraktion des Filtrierrückstandes mit heißem Toluol über eine Zeit von 12 bis 16 Stunden,
- Abrotieren des Toluols,
- Ausfällen des Polymethylens aus dem Extrakt mit Methanol,

- Absaugen des Methanols,

- Waschen des Rückstandes (Polymethylen) mit Methanol zur Entfernung restlichen Toluols,

- Trocknen des Polymethylens im Trockenschrank bei ca. 60 ° C und

- Abwägen des Polymethylens.

3.2 Kontinuierliche Versuchsführung

Bei der kontinuierlichen Polymethylensynthese unterteilt sich die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in die zwei in Abschnitt 2.2 beschriebenen Verfahrensvarianten.

Variante 1

Bei der Verfahrensführung ohne Lösungsmittelzugabe fiel Polymethylen in reiner Form an. Das im Kaltabscheider auskondensierte Benzin und Öl wurde vom Reaktionswasser abgetrennt und in mehrere Siedefraktionen aufdestilliert.

Variante 2

Die aus dem Hochdruck- und dem Niederdruckabscheider abgelassenen Produkte wurden vereinigt, gewogen und dann zunächst das bei Raumtemperatur unlösliche Polymethylen abfiltriert. Das Filtrat wurde in Öl- und

Wasserphase aufgetrennt. Die Ölphase, die neben dem als Lösungsmittel eingesetzten Decan Reaktionsprodukte im Benzin- und Ölbereich sowie die gelösten Wachsanteile enthält, wurde im Vakuum destilliert. Das abfiltrierte Polymethylen wurde zur Entfernung von Decan- und Ölresten mit Toluol und Methanol gewaschen und getrocknet.

4. Analytik

4.1 Synthesegas und Syntheserestgas

Das eingesetzte Synthesegas sowie das bei den Versuchen erhaltene Restgas wurde adsorptionsgaschromatographisch nach JANAK analysiert. Die Trennung der Komponenten H_2, Ar, CO und CH_4 erfolgte an einer Aktivkohle-Säule mit CO_2 als Trägergas. Im Restgas enthaltenes CO_2 wurde zuvor volumetrisch mit Kalilauge bestimmt. Aus den Gasanalysen lassen sich mit Hilfe des dem Synthesegas zugemischten Argons Kontraktion, Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen und Synthesegasumsatz nach den folgenden Formeln berechnen:

Gaskontraktion

$$Ktr = \frac{\dot{V}_{gesamt,ein} - \dot{V}_{gesamt,aus}}{\dot{V}_{gesamt,ein}} .100 = \frac{x_{Ar,aus} - x_{Ar,ein}}{x_{Ar,aus}} \cdot 100, \ \%$$

mit: $\dot{V}_{Ar} = \dot{V}_{gesamt,ein} \cdot x_{Ar,ein} = \dot{V}_{gesamt,aus} \cdot x_{Ar,aus}$

Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen

$$U_{CO} = \frac{100}{x_{CO,ein}} \left(x_{CO,ein} - \frac{100-Ktr}{100} x_{CO,aus} - \frac{100-Ktr}{100} x_{CO_2,aus}\right), \ \%$$

Synthesegasumsatz

$$U_{CO+H_2} = \frac{100}{1-x_{Ar,ein}} \left((x_{CO,ein} + x_{H_2,ein}) - \frac{100-Ktr}{100} (x_{CO,aus} + x_{H_2,aus}) \right), \%$$

Die Restgasproben enthielten außer Methan auch Kohlenwasserstoffe bis etwa C_5. Eine quantitative Analyse dieser Verbindungen ist mit Kapillar-Gaschromatographie in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor möglich. Folgende Chromatographiebedingungen wurden gewählt:

Trennsäule:	Methylsilikon-Quarzkapillare SP 2100
Trägergas:	Wasserstoff
Detektor:	FID
Temperaturprogramm:	-80 bis 100 °C
Probenteilung:	1 : 100

Die niedrige Anfangstemperatur war nötig, um die leichten Kohlenwasserstoffe (C_1 bis C_3) zu trennen. Bild 4 zeigt ein entsprechendes Chromatogramm. Die quantitative Auswertung erfolgte durch elektronische Integration der Peakflächen.

4.2 Reaktionswasser

Das Reaktionswasser wurde auf seinen Gehalt an organischen Verbindungen hin untersucht. Dazu wurde eine KARL-FISCHER-Titration sowie eine gaschromatographische

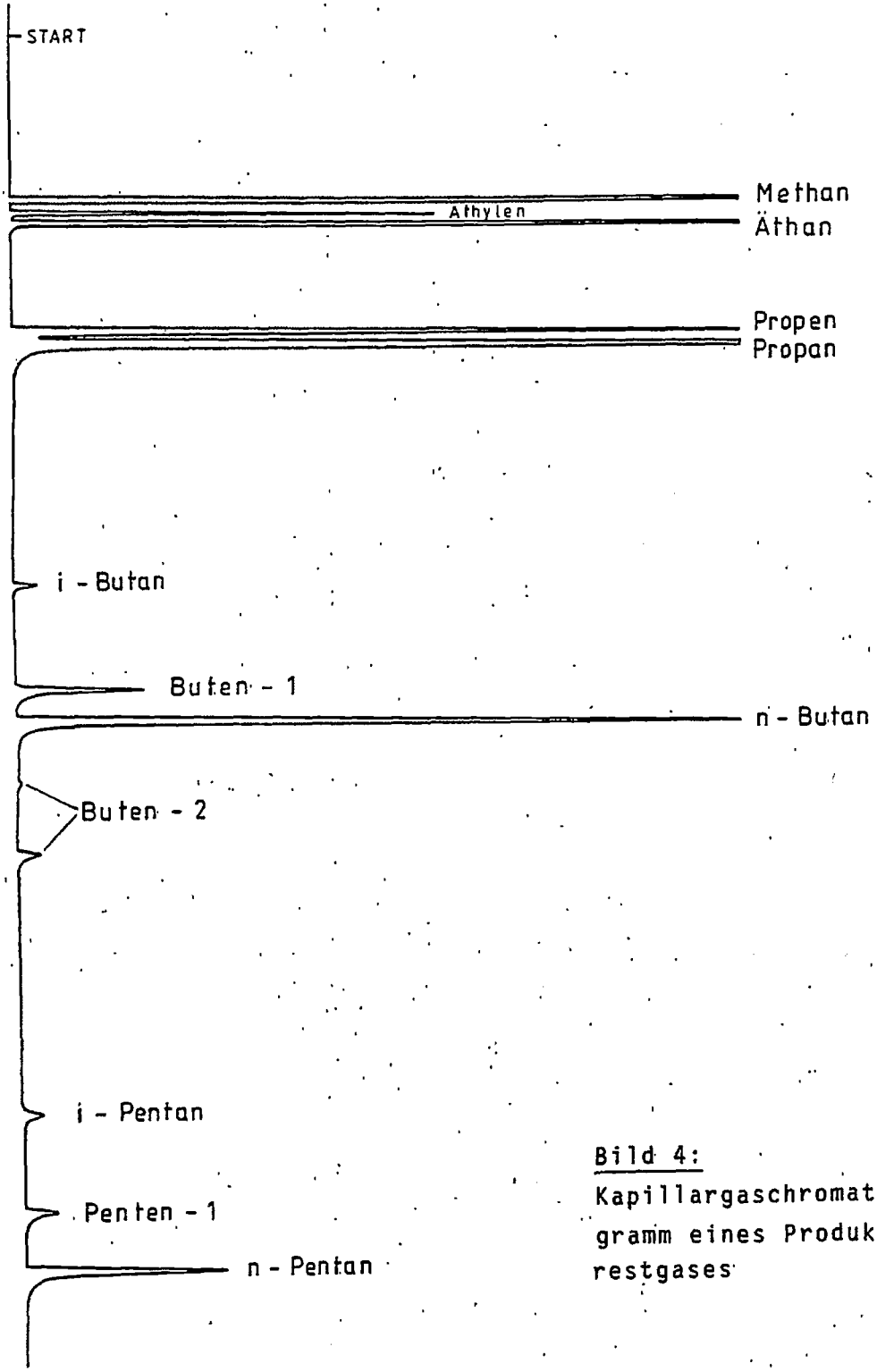


Bild 4:
Kapillargaschromatogramm eines Produktrestgases

Analyse vorgenommen. Der Anteil an organischen Verbindungen war in allen Fällen sehr gering (< 2 % der Wasserphase).

4.3 Polymethylen

Neben der Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das erhaltene Polymethylen gelpermeationschromatographisch untersucht. Dazu wurde ein Gerät der Firma KNAUR verwendet, bestehend aus Hochdruckdosierpumpe, Probengeber, Ofenraum und Refraktometer.
Da Polymethylen erst ab 100 °C löslich ist, mußten alle Teile außer der Flüssigkeitsdosierpumpe beheizbar sein.
Die Trennung erfolgte an 4 Säulen, gefüllt mit PL-Gel der Ausschlußgrenzen 100 Å, 500 Å, 1.000 Å und 10.000 Å. Die Analysentemperatur betrug 130 °C. Als Lösungs- und Elutionsmittel für die Proben wurde 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet.

Die Auswertung der Chromatogramme wurde mit einem Integrator der Firma HEWLETT-PACKARD vorgenommen. Ein von HEWLETT-PACKARD zur Verfügung gestelltes Auswertungsprogramm für die Gelpermeationschromatographie wurde der hier auftretenden Problemstellung angepaßt.

Zur absoluten Bestimmung der mittleren Molekulargewichte sowie der Molekulargewichtsverteilungen ist eine Eichung des Systems notwendig. Dazu wurden im Handel erhältliche Polystyrolstandards mit Molekulargewichten zwischen 1.000 und 250.000 herangezogen. Da ein unterschiedli-

ches Elutionsverhalten für Polystyrol- und Polymethylenmoleküle gleichen Molgewichts besteht, ist zur Absolutwertbestimmung zusätzlich ein Korrekturfaktor notwendig. Durch Mittelung von aus der Literatur [9, 10] entnommenen Werten ergab sich

$$M_{PMe} = 0{,}45 \cdot M_{PStyrol}$$

Bild 5 gibt ein ausgewertetes Chromatogrammbeispiel. Zu Beginn des Chromatogramms wird dem Integrator die Analysenzeit, die Zeit, bei der die Integration beginnen soll, sowie die Slice-Breite vorgegeben. Nach Beendigung des Chromatogramms ist es notwendig, zwei Chromatogrammpunkte zur Korrektur der Basislinie und die Zeit, über die die Probe integriert werden soll, einzugeben. Danach erfolgt die rechnerische Auswertung der Analyse. Es werden verschiedene mittlere Molekulargewichte errechnet, von denen für uns das Zahlen- und das Gewichtsmittel von Interesse sind. Mit Hilfe der differentiellen und integralen Molekulargewichtsverteilung können Rückschlüsse auf die Produktqualität getroffen werden.

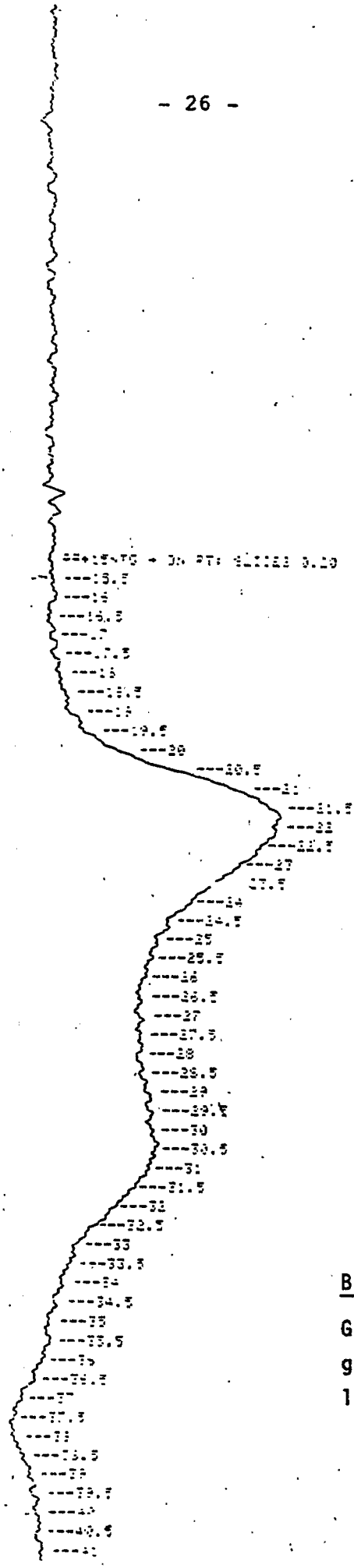


Bild 5:

Gelpermeationschromatogramm einer Polymethylenprobe

Reproduced from best available copy.

```
INJECTION TIME/DATE: 09:22  MAY 27, 1982
START SLICING:  15.1
 STOP SLICING:  41.1

BASELINE CORRECTION (2 VALUES)? 15.5, 40
SAMPLE SUMMATION WINDOW (2 VALUES)? 16, 34
```

[hp] GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY [hp]

BASELINE SETPOINTS: 15.50 AND 40.00 MINUTES.

ACTUAL SLICE POINTS: 15.50 AND 40.10 MINUTES.

SAMPLE SUMMATION WINDOW: 16.10 TO 34.10 MINUTES.*

NUMBER AVERAGE MW: 1729 ΣAREA/Σ(AREA/MW)

WEIGHT AVERAGE MW: 19133 Σ(AREA*MW)/ΣAREA

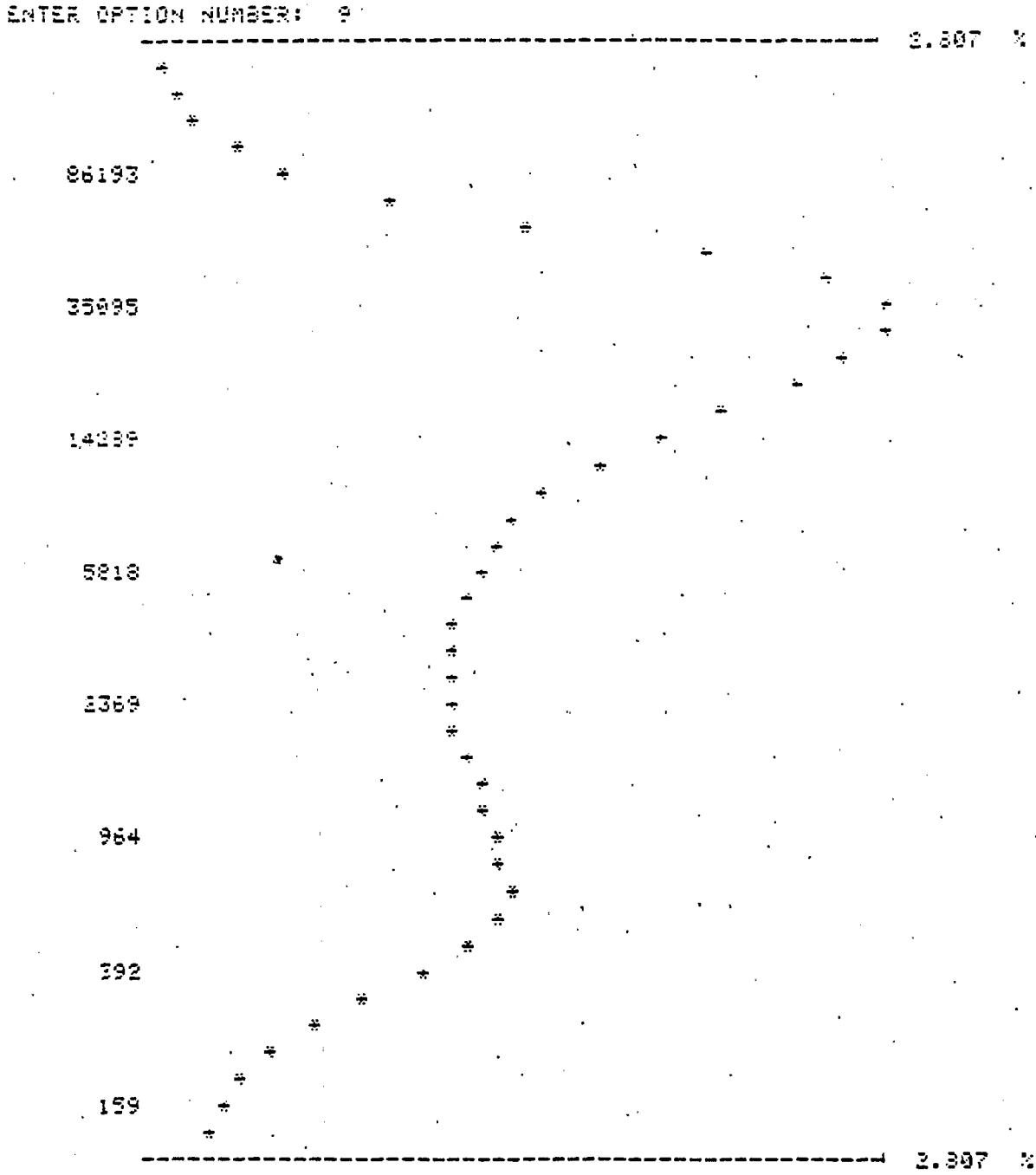
Z-AVERAGE MW: 48265 Σ(AREA*MW^2)/Σ(AREA*MW)

DISPERSITY: 11.063

MAXIMUM SLICE TIME: 21.70
MAXIMUM SLICE MW: 33554

```
BASELINE DRIFT: -1  AREA COUNTS/MIN
SAMPLE INJECTED AT 09:22  MAY 27, 1982
AREA SLICING FROM 15.1 TO 41.1
SLICE WIDTH: .2 MINUTES
CURVE FIT: 8.760 -.195 *X
COMMENTS:  PME 395
```

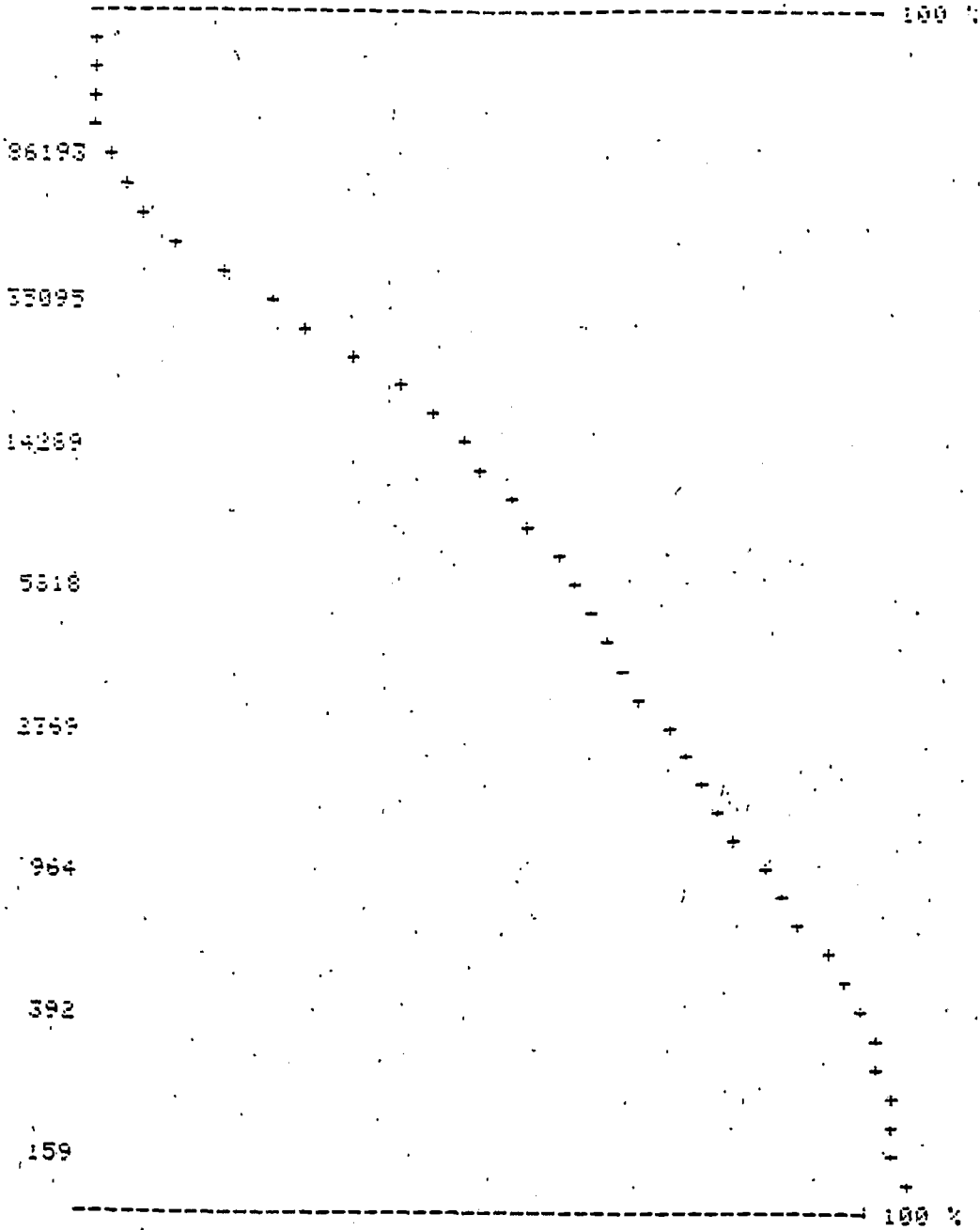
Reproduced from best available copy.



SLICE DATA SUMMED AND AVERAGED EVERY 2 POINTS.
SAMPLE INJECTED AT: 09:22 MAY 27, 1982

Reproduced from best available copy.

ENTER OPTION NUMBER: 10



SLICE DATA SUMMED AND AVERAGED EVERY 2 POINTS.
SAMPLE INJECTED AT: 09:22 MAY 27, 1982

Reproduced from best available copy.

5. Katalysatoren

5.1 Trägermaterialien

Folgende Trägermaterialien kamen bei der Katalysatorherstellung zum Einsatz:

- Silicagele
- Aerosile
- Borcarbid
- Titanoxid
- Aluminiumoxid
- Übergangsmetalloxide

Die Tabellen 1 bis 3 geben einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften dieser Materialien.

Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Trägern handelt es sich um Materialien mit mittleren Porendurchmessern zwischen 60 und 500 Å, der mittlere Teilchendurchmesser beträgt 5 bis 100 µm. Demgegenüber besitzen die in Tabelle 2 und 3 aufgeführten Materialien keine eigentlichen Poren, sondern nur äußere Oberfläche. Die sehr hohen BET-Oberflächen kommen hier durch die sehr geringen Durchmesser der Primärteilchen zustande. Die Primärteilchen sind kugelförmig, so daß sich durch Agglomeration von Teilchen ein Hohlraumsystem bildet.

Als Übergangsmetalloxide wurden ZnO, CeO_2, MnO_2, V_2O_5, MoO_3 und CrO_3 in gemahlener Form verwendet. Die Teilchengröße und die BET-Oberflächen dieser Materialien wurden nicht untersucht.

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften von Trägermaterialien auf Silicagelbasis

Trägermaterial	mittlerer Teilchendurchmesser, µm	mittlerer Porendurchmesser, A	BET-Oberfläche m^2/g	äußere Form
Typ A	30	100	300	kugelförmig
Typ B	5 - 20	60	500	unregelmäßig
Typ C	60 - 100	60	500	"
Typ D	5	100	400	"
Typ E	10	100	250	kugelförmig
Typ F	10	100 - 500	250	"

Tabelle 2 Physikalische Eigenschaften verschiedener pyrogener Kieselsäuren (Aerosile)

Typ	mittlere Größe der Primärteilchen, nm	BET-Oberfläche m^2/g
Aerosil 200	12	200
Aerosil 300	7	300
Aerosil 380	7	380

Tabelle 3 Vergleich der physikalischen Daten von Trägermaterialien

Trägermaterial	mittlere Teilchengröße, nm	BET-Oberfläche m^2/g
Borcarbid (B_4C)	100 - 3000	5
Aerosil (SiO_2)	12	200
Titanoxid (TiO_2)	30	50
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	20	100

5.2 Herstellung und Reduktion

Ruthenium wurde in Form der dreiwertigen Salze ($RuCl_3 \cdot H_2O$ oder $Ru(acac)_3$) durch Imprägnieren aufgebracht. Das dabei als Suspensions- bzw. Lösungsmittel verwendete Wasser oder Methanol wurde nach intensivem Rühren im Rotationsverdampfer abgezogen. Danach erfolgte die Trocknung im Trockenschrank bei ca. 105 °C.

Die Einbringung der als Zuschlagkomponente verwendeten Phosphorsäure erfolgte nach Imprägnierung und Reduktion durch Zugabe methanolischer Phosphorsäurelösung zum Suspensionsmittel.

Ein sehr wichtiger Teilschritt der Katalysatorherstellung stellt die Reduktion der Metallkomponente dar. Frühere Ergebnisse |1,2| zeigten, daß eine möglichst weitgehende Reduktion des Rutheniums für die Polymethylensynthese vorteilhaft ist, da hierdurch die Bildung von Rutheniumcarbonylen, die nicht syntheseaktiv sind, zurückgedrängt wird. Die Bildung von Rutheniumcarbonylen läßt sich leicht an einer gelblichen Färbung des bei der Umsetzung verwendeten Suspensionsmittels erkennen.

Als optimal erwies es sich schließlich, den Katalysator in einem von unten mit Wasserstoff durchströmten Quarzrohr zu reduzieren. Dadurch werden vor allem gleichmäßigere Reduktionsbedingungen für die gesamte Katalysatorcharge gewährleistet.

Neben der Art und Weise der Reduktion spielt auch die Reduktionstemperatur eine entscheidende Rolle. Eine zu niedrige Reduktionstemperatur führt dazu, daß das Ruthenium nur teilweise reduziert ist. Eine zu hohe Temperatur hat leicht ein Zusammensintern kleiner Rutheniumkristallite zur Folge, wodurch die Aktivität erheblich verringert werden kann.

Zur Optimierung wurde deshalb die Reduktionstemperatur zwischen 250 und 350 °C variiert. Tabelle 4 gibt die bei der Polymethylensynthese erhaltenen Ergebnisse. Es zeigt sich, daß eine Reduktionstemperatur von 250 °C optimale Ausbeutewerte erbringt.

Tabelle 4 Polymethylenausbeute als Funktion der Reduktionstemperatur

Reduktionstemperatur, °C	Polymethylenausbeute, g/g·h
200	0,75
250	0,78
300	0,71
350	0,66

Versuchsbedingungen:

Druck:	1000 bar
Temperatur:	120 °C
Versuchsdauer:	ca. 45 h
Suspensionsmittel:	Decan
H_2/CO-Verhältnis:	2 : 1
Zusatz:	100 Mol% H_3PO_4 (bezogen auf Ruthenium)

Reduktionsdauer: 30 min

Katalysator: 17 % Ru/Aerosil 200

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Herstellung von Rutheniumkontakten für die Polymethylensynthese ist die Überführung des Katalysators in den Autoklaven, insbesondere aufgrund der Tatsache, daß die Kontakte nach der Reduktion teilweise in einem pyrophoren Zustand vorliegen. Die Katalysatoren wurden deshalb nach der Reduktion zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Inertgas in ein luftdicht verschließbares Gefäß überführt, gewogen und anschließend durch Zugabe von Decan gegenüber Sauerstoff unempfindlich gemacht. Im suspendierten Zustand kann der Kontakt mehrere Tage ohne Schädigung aufbewahrt werden.

5.3 Granulierung

Beim Einsatz der Katalysatoren in der kontinuierlichen Versuchsanlage ist die Verwendung geformter Kontakte für die Verfahrensführung vorteilhaft. Zur Herstellung geformter Katalysatoren wurden zwei Wege beschritten:

a) Belegung geformter Trägermaterialien

b) Verformung des pulverförmigen Kontaktes durch Zugabe von Bindemitteln

Zu a

Als Trägermaterial wurde tablettiertes Aerosil, das auf eine Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert war, sowie tablettiertes Titanoxid derselben Korngröße eingesetzt. Die Belegung erfolgte durch mehrstündiges Kochen des Trägermaterials mit der Metallsalzlösung und nachfolgendem Abdampfen des Lösungsmittels. Beim Zerbrechen der Kontaktkörner kann man im Innern allerdings nur Spuren an Rutheniumsalz erkennen, d. h. es tritt nur eine Belegung der äußeren Kornoberfläche auf.

Zu b

Zur Verformung des pulverförmigen Rutheniumkontaktes wurden folgende Bindemittel verwendet:

- Natronwasserglas
- kolloidale Kieselsäure
- gefällte Kieselsäure

Es wurden verschiedene Herstellungsmethoden untersucht:

- Zugabe von Bindemittel zur Metallsalz-/Trägermaterial-Suspension mit nachfolgendem intensiven Rühren und Abrotieren des Lösungsmittels.

- Besprühen von pulverförmigem Kontakt mit Bindemittellösung in einer rotierenden Trommel.

Die nach der erstgenannten Methode mit Natronwasserglas hergestellten Katalysatoren erwiesen sich insbesondere bei höheren Bindemittelgehalten als sehr stabil, während die unter Zusatz von kolloidaler sowie gefällter Kieselsäure gewonnenen Kontakte nur eine unzureichende Festigkeit besaßen.

Die durch Besprühen erhaltenen Kontaktkörner zerbrachen schon bei geringer Druckbelastung.

6. Diskontinuierliche Syntheseversuche

6.1 Katalysatorscreening

Aufbauend auf den Erfahrungen des vorangegangenen FE-Projektes [3] wurden eine Reihe von Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien für die Polymethylensynthese getestet. In Tabelle 5 sind die untersuchten Katalysatoren sowie die damit erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Die Katalysatoren wurden entsprechend Abschnitt 5.2 präpariert und vorbehandelt. Die Testbedingungen waren wie folgt festgelegt:

Druck:	1000 bar
Temperatur:	120 °C
Suspensionsmittel:	Decan
H_2/CO-Verhältnis im Synthesegas:	2 : 1
Versuchsdauer:	ca. 50 h

Hohe Ausbeuten wurden mit Aerosil als Trägermaterial erreicht. Die synthetischen Silicagele des Types A, B, C und D lieferten nur sehr geringe Umsätze. Nicht berücksichtigt sind in dieser Tabelle die mit Übergangsmetalloxiden als Träger hergestellten Katalysatoren, da diese keine meßbaren Polymethylenausbeuten erbrachten.

Aufgrund der guten Ergebnissen mit Aerosil 200 als Trägermaterial wurden auch noch weitere Aerosil-Typen

getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen. Die Erhöhung der spezifischen Trägeroberfläche von 200 auf ca. 380 m^2/g hat danach keine weitere Steigerung der Polymethylenausbeute zur Folge.

Tabelle 5 Katalysatorscreening

Katalysator	PMe-Ausbeute, g/g·h
5 % Silicagel Typ A	0,08
5 % Silicagel Typ B	0,007
5 % Silicagel Typ C	0,009
5 % Silicagel Typ D	0,10
17 % Ru/Aerosil 200	0,61
5 % Ru/Titandioxid	0,48
5 % Ru/Aluminiumoxid	0,29

Tabelle 6 Katalysatoren auf Aerosilbasis

Trägermaterial	PMe-Ausbeute, g/g·h
Aerosil 200	0,78
Aerosil 300	0,76
Aerosil 380	0,79

Ru-Belegung: 17 Gew. %
Zusatz: 100 Mol% H_3PO_4 (bezogen auf Ru)

6.2 Einfluß von Promotoren

Promotoren sind für die Aktivität und Selektivität zahlreicher Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Dies gilt auch für die FISCHER-TROPSCH-Synthese-aktiven Metalle Eisen, Kobalt und Nickel |6|. Bezüglich der Kohlenoxidhydrierung an Rutheniumkatalysatoren sind bisher keine Promotoren bekannt, die Aktivität oder Selektivität entscheidend verbessern |4|.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden dehalb einige Versuche zur Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung mit Promotorzusätzen vorgenommen. Als Promotoren wurden folgende Verbindungen eingesetzt:
MgO, H_3PO_4, K_2O, Phosphine, H_2SO_4.
Einen positiven Einfluß auf die Aktivität übte davon nur der Zusatz von Phosphorsäure zum Suspensionsmittel aus. Als optimal erwies sich eine zum Ruthenium äquimolare Menge, die in Form einer methanolischen Lösung dem Suspensionsmittel zugegeben wurde. Vergleichende Untersuchungen von vier Katalysatoren mit und ohne Zusatz von Phosphorsäure ergaben eine Aktivitätssteigerung von ca. 30 % (Tabelle 7). Die mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bestimmten mittleren Molekulargewichte zeigten eine geringfügige Erhöhung der mittleren Kettenlänge des gewonnenen Polymethylens.

Tabelle 7

Diskontinuierliche Aktivitätstests mit und ohne Zusatz von H_3PO_4 (Druck 1000 bar, Versuchsdauer ca. 50 h, Temperatur 120 °C, H_2/CO-Verhältnis 2 : 1, Suspensionsmittel: Decan)

Katalysator	Zusatz an H_3PO_4, Mol % (bezogen auf Ru)	PMe-Ausbeute g/g·h	Schmelzbereich °C	mittleres Molgewicht, g/Mol
5 % Ru/B_4C	-	0,26	121 - 129	14.800
5 % Ru/B_4C	100	0,41	120 - 129	13.000
17 % Ru/Aerosil	-	0,61	117 - 123	8.200
17 % Ru/Aerosil	100	0,78	119 - 126	14.000
5 % Ru/TiO_2	-	0,48	111 - 127	14.000
5 % Ru/TiO_2	100	0,59	115 - 124	15.200
5 % Ru/Al_2O_3	-	0,29	117 - 125	12.000
5 % Ru/Al_2O_3	100	0,41	119 - 127	13.500

6.3 Einfluß des Belegungsgrades

Neben dem Träger und den Promotorzusätzen ist auch der Belegungsgrad des Trägermaterials mit der aktiven Komponente ein Parameter bei der Katalysatoroptimierung. Frühere Untersuchungen mit Borcarbid als Träger |3| ergaben optimale Polymethylenausbeuten bei einem Belegungsgrad von ca. 5 Gew. %.

Mit Katalysatoren auf Aerosil-Basis wurde der Belegungsgrad zwischen 5 und 25 Gew. % variiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Außer der metallspezifischen Ausbeute sind hier auch die auf das Katalysatorvolumen und -gewicht bezogenen Ausbeuten aufgeführt. Das Optimum der metallspezifischen Ausbeute liegt bei ca. 10 Gew. % Rutheniumbelegung. Aufgrund der wesentlich höheren spezifischen Oberfläche dieses Materials gegenüber dem früher verwendeten Borcarbid ist dies verständlich. Betrachtet man die auf das Katalysatorvolumen bzw. -gewicht bezogenen Ausbeuten, so ist noch bis zu 25 Gew. % eine Steigerung mit zunehmendem Rutheniumgehalt zu erkennen. Der wirtschaftlich optimale Wert dürfte jedoch zwischen 10 und 15 Gew. % Rutheniumbelegung liegen, da die weitere Ausbeutesteigerung nur aufgrund sehr hoher Metallgehalte erkauft wird.

Tabelle 8 Polymethylenausbeuten in Abhängigkeit vom Belegungsgrad

Belegungsgrad Gew. % Ru	Polymethylenausbeute $g/g_{Ru} \cdot h$	$g/g_{Kat} \cdot h$	$g/l_{Kat} \cdot h$
5	0,60	0,030	8,0
10	0,92	0,092	13,6
17	0,78	0,132	19,3
25	0,59	0,146	19,7

Trägermaterial: Aerosil 380

Zusatz: 100 Mol % H_3PO_4 (bezogen auf Ru)

Versuchsbedingungen:

Druck:	1000 bar
Temperatur:	120 °C
Suspensionsmittel:	Decan
H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1

6.4 Einfluß der Reaktionsbedingungen

6.4.1 H_2/CO-Verhältnis im Synthesegas

Aus der Literatur ist bekannt [5], daß bei niedrigem Reaktionsdruck das Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenoxid im Einsatzgas die Selektivität der Umsetzung an Rutheniumträgerkatalysatoren wesentlich beeinflußt. Ein Überschuß an Wasserstoff begünstigt die Bildung von Methan. Bei stöchiometrischem Einsatz von H_2 und CO wird nur relativ wenig Methan (ca. 10 %) neben flüssigen und wachsartigen Verbindungen gebildet.

Ob auch bei den hier angewandten Reaktionsdrucken das H_2/CO-Verhältnis einen Einfluß auf die Produktselektivität ausübt, wurde in einer Versuchsreihe mit drei unterschiedlichen Synthesegasen untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind der Tabelle 9 zu entnehmen. Die Versuche wurden im Gegensatz zu den anderen diskontinuierlichen Versuchen in Schüttelautoklaven vorgenommen. Innerhalb der Versuchsgenauigkeit wird kein Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Polymethylenausbeute beobachtet. Auch die Kettenlänge ändert sich, wie aus den Werten der Schmelzbereiche und der mittleren Molekulargewichte hervorgeht, nicht. Anzumerken ist, daß im Vergleich zu den mit Gasumwälzung vorgenommenen Versuchen die Polymethylenausbeuten niedriger liegen, während die mittleren Molekulargewichte höhere Werte annehmen.

Tabelle 9 Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Polymethylenausbeute

H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas	1 : 1	2 : 1	4 : 1
Metallspezifische Polymethylenausbeute, g/g·h	0,38	0,35	0,40
Schmelzbereich, °C	126-133	121-128	123-132
mittleres Molekulargewicht	48.000	39.000	43.000

Versuchsbedingungen:

Temperatur:	120 °C
Druck:	700 bar
Suspensionsmittel:	Decanfraktion
Laufzeit:	24 h

Katalysator: 17 % Ru/Aerosil 200

6.4.2 Reaktionstemperatur

Um an Rutheniumkatalysatoren aus CO und H_2 Polymethylen zu erzeugen, müssen Reaktionsbedingungen eingehalten werden, die geeignet sind, die Kettenabbruchreaktion kinetisch und thermodynamisch zurückzudrängen. Niedrige Temperaturen und hoher Druck sind demnach günstige Bedingungen. Mit fallender Temperatur erniedrigt sich zwar die spezifische Umsatzleistung des Katalysators, gleichzeitig erhöht sich jedoch die Selektivität für die Bildung hochmolekularer Produkte |6|.

Zu untersuchen war nun, wie weit die Temperatur und damit auch die Umsatzleistung gesteigert werden kann, ohne die Produktselektivität und -qualität negativ zu beeinflussen. Tabelle 10 gibt die bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen metallspezifischen Ausbeuten sowie den Schmelzbereich und das mittlere Molekulargewicht des erzeugten Polymethylens. Eine Erhöhung der Temperatur von 120 auf 140 °C führt zu einer Verbesserung der spezifischen Ausbeute um ca. 50 %. Die Produkteigenschaften (Schmelzbereich, mittleres Molekulargewicht) werden dabei nicht in allzu starkem Maße betroffen. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C wird eine weitere Erhöhung der PMe-Ausbeute beobachtet, gleichzeitig fällt allerdings die mittlere Kettenlänge und der Schmelzbereich des Produktes stark ab. Insgesamt ergibt sich somit, daß 140 °C als maximale Reaktionstemperatur für die Gewinnung von Hochpolymeren an Rutheniumkatalysatoren angesehen werden kann.

Tabelle 10 Polymethylenausbeute als Funktion der Reaktionstemperatur

T, °C	PMe-Ausbeute g/g·h	Schmelzbereich	mittleres Molekulargewicht
120	0,77	121,5 - 126	14.500
140	1,13	119 - 123,5	12.600
160	1,30	110,5 - 120	4.500

Katalysator: 17 % Ru/Aerosil 380

Promotor: 100 Mol % H_3PO_4 (bezogen auf Ru)

Reaktionsbedingungen:

Druck:	1000 bar
H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1
Suspensionsmittel:	Decan
Versuchsdauer:	ca. 50 h

6.4.3 Versuchsdauer

Ein wichtiges Kriterium bei der Entwicklung eines Katalysators stellt das Aktivitätsverhalten als Funktion der Laufzeit dar. Unterstützend zu den hierzu vorgenommenen kontinuierlichen Versuchsläufen wurden auch Autoklavenversuche durchgeführt, wobei außer der Reaktionszeit auch der Belegungsgrad des Katalysators mit der aktiven Metallkomponente und die Reaktionstemperatur variiert wurden. Bild 6 zeigt für vier Katalysatoren mit unterschiedlichem Belegungsgrad die metallspezifische Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit. Die exakten Ausbeutewerte sind zusammen mit dem Schmelzbereich und dem mittleren Molekulargewicht aus Tabelle 11 zu entnehmen. Die Versuchsbedingungen waren wie folgt gewählt:

Katalysator:	Ru/Aerosil 380	
Promotor:	100 Mol % H_3PO_4 (bezogen auf Ru)	
Versuchsbedingungen:	Druck:	1000 bar
	Temperatur:	120 °C
	Suspensionsmittel:	Decan
	H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1

Bei allen Kontakten kann man eine Abnahme der Polymethylenausbeute mit zunehmender Laufzeit beobachten. Bezüglich des mittleren Molekulargewichtes kann man eine geringfügige Abnahme mit zunehmendem Rutheniumbelegungsgrad feststellen. Dies ist eventuell auf die

mit steigendem Belegungsgrad einhergehende Zunahme der Kristallitgröße des Rutheniums zurückzuführen.

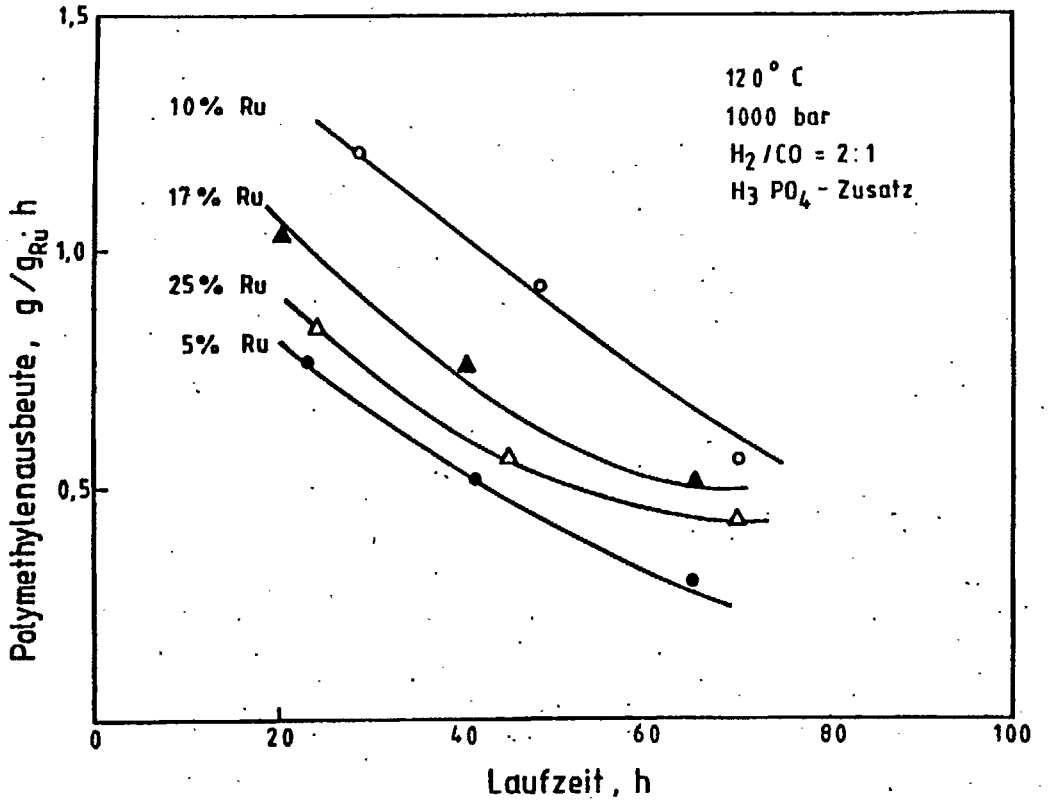


Bild 6 Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit mit Ru/Aerosil-Katalysatoren unterschiedlichen Belegungsgrades

Tabelle 11 Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit für Ru/Aerosil-Katalysatoren mit unterschiedlichem Belegungsgrad

Ru-Gehalt, %	Laufzeit, h	Polymethylenausbeute, g/g·h	Schmelzbereich, °C	mittleres Molgewicht
5	25	0,75	120,5 - 126	14.700
	42	0,52	121 - 127	17.300
	66	0,30	123,5 - 127	19.100
10	28	1,20	120,5 - 126	18.600
	47	0,92	122 - 127	17.800
	68	0,57	119,5 - 125,5	13.200
17	20	1,04	121,5 - 125,5	12.300
	41	0,77	121,5 - 126	14.500
	65	0,50	121,5 - 126	17.300
25	24	0,83	115,5 - 126,5	13.600
	45	0,58	122 - 125,5	16.200
	70	0,45	121,5 - 125,5	11.400

Ein Katalysator mit 17 Gew. % Ruthenium auf Aerosil wurde für Versuche bei erhöhter Reaktionstemperatur verwendet, wobei wiederum die Laufzeit varriiert wurde. Die Ergebnisse sind Tabelle 12 und Bild 7 zu entnehmen.

Es zeigt sich, daß bei 140 bzw. 160 °C die Abnahme der Polymethylenausbeute mit der Laufzeit wesentlich geringer ist als bei 120 °C. Die mittleren Molekulargewichte weisen bei den höheren Temperaturen, wie auch schon in Abschnitt 6.4.2 gezeigt, niedrigere Werte auf.

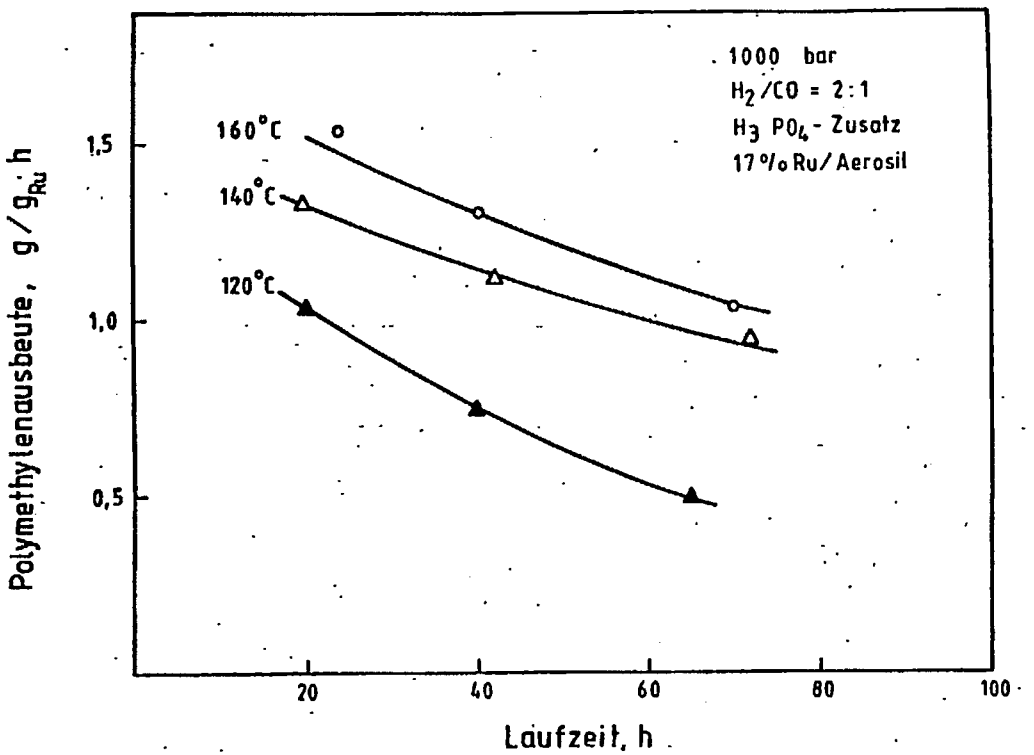


Bild 7 Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit bei drei Reaktionstemperaturen

Tabelle 12 Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit für Ru/Aerosil-Katalysatoren bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur

Reaktionstemperatur, °C	Laufzeit, h	Polymethylenausbeute, g/g·h	Schmelzbereich, °C	mittleres Molgewicht
120	20	1,04	121,5 - 125,5	12.300
	41	0,77	121,5 - 126	14.500
	65	0,50	121,5 - 126	17.300
140	20	1,28	109,5 - 122,5	9.300
	42	1,13	119 - 123,5	12.600
	72	0,96	120 - 123	10.600
160	24	1,53	110 - 122,5	6.200
	40	1,30	110,5 - 120	4.500
	70	1,05	109 - 121,5	4.400

6.4.4 Zusatz von Polymethylen

Eine Erklärung für die Abnahme der Polymethylenausbeute mit der Laufzeit stellt unter der hier angewandten Batch-Fahrweise die Reaktionshemmung, hervorgerufen durch eines der Syntheseprodukte, dar.

Als reaktionshemmender Stoff kommt nur das hochmolekulare Polymethylen in Frage, da die niederen Kohlenwasserstoffe mit dem Lösungsmittel nahezu identisch sind, und Wasser die Reaktion nicht negativ beeinflußt |11|. Entsprechende Versuche konnten diese Annahme bestätigen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Polymethylenausbeute mit und ohne Zugabe von Polymethylen zur Katalysatorsuspension

	mit Zusatz von Polymethylen	ohne Zusatz von Polymethylen
PMe-Ausbeute $g/g_{Ru} \cdot h$	0,79	1,53

Katalysator: 17 % Ru/Aerosil 380

Zusatz: 100 Mol % H_3PO_4 (bezogen auf Ru)

Reaktionsbedingungen:

Druck:	1000 bar
Temperatur:	160 °C
Suspensionsmittel:	Decan
H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1
Laufzeit:	ca. 20 h

zugesetzte Menge an Polymethylen: 2 g ≙ 23 g/g_{Ru}

7. Kontinuierliche Syntheseversuche

In Abschnitt 2.2 sind die bei der kontinuierlichen Synthese von Polymethylen möglichen Verfahrensvarianten beschrieben. Zunächst wurde nach Variante 1, d. h. ohne zusätzliches Lösungsmittel gearbeitet. Es wurden Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen, der Katalysatorvorbehandlung und des Standzeitverhaltens vorgenommen. Als andere mögliche Verfahrensweise wurde die Anwendung von Lösungsmittel im Gleichstrom mit dem Synthesegas erprobt. Auf die dritte Möglichkeit, die Extraktion des hochmolekularen Reaktionsproduktes mit überkritischen Gasen wird abschließend eingegangen.

7.1 Kontinuierliche Polymethylensynthese ohne Lösungsmittelzusatz

7.1.1 Variation der Reaktionsbedingungen

Um den für die kontinuierliche Polymethylensynthese günstigen Temperatur- und Druckbereich zu ermitteln, wurde die Temperatur zwischen 140 und 160 °C, der Druck zwischen 500 und 2000 bar variiert.
Als Katalysator wurde 17 Gew. % Ruthenium auf Aerosil verwendet. Für jede Versuchsreihe wurde eine frische Katalysatorcharge verwendet. Der Katalysator (ca. 25 ml ≙ 0,66 g Ruthenium) wurde in unreduzierter Form in den Reaktor eingebracht. Die Reduktion erfolgte über ca. 14 Stunden bei 180 °C im Wasserstoffstrom (H_2-Druck 80 bar). Nach der Beendigung der Reduktion wurde der Kontakt abgekühlt, mit Synthesegas beaufschlagt und dann auf die gewünschte Reaktionstempe-

ratur aufgeheizt. Die Tabellen 14 und 15 fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Die Erhöhung des Reaktionsdruckes von 500 auf 2000 bar bewirkt eine Zunahme des Kohlenoxidumsatzes und der Polymethylenausbeute. Das Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxid und Wasserstoff beträgt etwa 2, d. h. es wird kein CO zu CO_2 konvertiert. Als sauerstoffhaltige Nebenprodukte treten ausschließlich Wasser und in geringen Mengen Alkohole und Aldehyde auf. Die Selektivität bezüglich Methan liegt unterhalb 8 %.

Die Steigerung der Reaktionstemperatur von 140 auf 160 °C hat ebenfalls eine deutliche Erhöhung des Kohlenmonoxidumsatzes und der Polymethylenausbeute zur Folge. Der Schmelzbereich der hochmolekularen Produkte verschiebt sich dabei allerdings zu niedrigeren Werten.

Für die Produktqualität optimal ist somit eine niedrige Reaktionstemperatur bei einem Reaktionsdruck größer 500 bar, während für die Polymethylenausbeute eine höhere Temperatur vorteilhaft ist.

Tabelle 14 Kontinuierliche Synthese von Polymethylen bei verschiedenen Reaktionsdrucken

p, bar	500	1000	2000
T, °C	160	160	160
RG, h^{-1}	485	570	650
H_2/CO^{ein}	1,87	1,87	1,87
Kontraktion, %	29,0	38,3	39,0
U_{CO}, %	29,4	40,6	43,2
Polymethylenausbeute, $g/g_{Ru} \cdot h$	0,48	0,69	1,52

Tabelle 15 Kontinuierliche Synthese von Polymethylen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

T, °C	140	150	160
p, bar	1000	1000	1000
RG, h^{-1}	280	310	400
H_2/CO^{ein}	1,96	1,96	1,96
Kontraktion, %	12,1	25,0	47,8
U_{CO}, %	10,0	23,1	50,0
Polymethylenausbeute, $g/g_{Ru} \cdot h$	0,12	0,30	0,71
Schmelzbereich, °C	110-119	100-110	95-105

7.1.2 Optimierung der Reduktionsbedingungen

Wie schon bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen erwähnt, haben die Bedingungen der Katalysatorreduktion einen erheblichen Einfluß auf dessen Aktivität. Deshalb wurden drei verschiedenartige Reduktionsbedingungen getestet. Tabelle 16 gibt eine Übersicht der angewandten Reduktions- und Synthesebedingungen. Als Katalysator wurde in allen drei Fällen 17 % Ruthenium auf Aerosil 200 eingesetzt. Durch Erhöhung der Reduktionstemperatur von 180 auf 250 °C und die Verlängerung der Reduktionsdauer bei der höheren Temperatur von 0,5 auf 1,5 Stunden ist eine Steigerung des Kohlenoxidumsatzes von 30 auf 67 % erreichbar. Die Ausbeute an festen Reaktionsprodukten steigt auf etwa den dreifachen Wert an. Die Methanselektivität bleibt dabei mit ca. 5 % sehr niedrig.

Die oben angeführten Versuchsläufe wurden aus Gründen der problemloseren Versuchsdruchführung bei relativ niedrigen Reaktionsdrucken (500 bzw. 250 bar) vorgenommen. Ein mit Katalysator B bei 1000 bar gefahrener Versuch zeigt deutlich den Einfluß des Druckes auf die Katalysatorleistung und die Produktselektivität (Tabelle 17). Die Ausbeute an festen Syntheseprodukten wird bei gleichzeitiger Erhöhung des Produktschmelzbereiches nahezu verdoppelt.

Tabelle 16 Kontinuierliche Synthese von Polymethylen mit unterschiedlich vorbehandelten Katalysatoren

Katalysator	A	B	C
Reduktion:			
T, °C	180	250	250
p, bar	80	10	10
t, h	14	0,5	1,5
Synthese:			
T, °C	160	160	160
p, bar	500	250	250
H_2/CO^{ein}	1,90	1,95	1,95
RG, h^{-1}	485	350	450
Ktr., %	29,0	44,3	61,7
U_{CO}, %	29,5	48,2	67,0
PMe-Ausbeute g/g·h	0,48	0,71	1,30
S_{PMe}, %	30,1	48,2	54,1
Schmelzbereich, °C	91-118	60-118	45-117
S_{CH_4}, %	3,5	3,1	5,2

Tabelle 17 Vergleich zweier Versuchsläufe bei unterschiedlichem Synthesegasdruck

p, bar	250	1000
T, °C	160	160
RG, h^{-1}	350	500
H_2/CO^{ein}	1,95	1,82
Ktr., %	44,3	63,8
U_{CO}, %	48,2	65,0
PMe-Ausbeute, g/g·h	0,71	1,35
S_{PMe}, %	48,2	50,5
Schmelzbereich, °C	60-118	80-121
S_{CH_4}, %	3,1	3,3

7.1.3 Standzeituntersuchungen

Das Standzeitverhalten eines Katalysators ist neben seiner Aktivität und Selektivität ein wichtiges Kriterium für die wirtschaftliche Verwertbarkeit eines katalytischen Prozesses. Für die Desaktivierung des Katalysators bei der Synthese von Hochpolymeren aus Kohlenoxid und Wasserstoff sind verschiedene Ursachen denkbar wie z. B. Carbonylbildung, Verstopfung von Katalysatorporen mit hochmolekularen Produktmolekülen, Zusammensintern von Rutheniumkristalliten und Vergiftung durch Fremdsubstanzen im Einsatzgas (Sauerstoff, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen).

Die bisher beschriebenen Versuchsläufe erstreckten sich im allgemeinen über einen Zeitraum von ca. 70 h. Innerhalb dieser Zeitspanne konnte keine Desaktivierung der Katalysatoren beobachtet werden. Ein Versuchslauf über 250 h sollte Informationen über das Standzeitverhalten der Ruthenium-Trägerkatalysatoren liefern.

Versuchsbedingungen:	Temperatur:	160 °C
	Druck:	250 bar
	H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1
	Raumgeschwindigkeit:	ca. 500 h^{-1}
Katalysator:	17 % Ru/Aerosil 380 reduziert bei 250 °C, 90 min	

Bild 8 zeigt die metallspezifische Ausbeute an festen Reaktionsprodukten als Funktion der Laufzeit. Bis zu einer Laufzeit von ca. 50 h nimmt die Ausbeute an festen Produkten zunächst erheblich zu und erreicht schließlich Werte um 2,5 g/g·h. Um etwa die 70ste Versuchsstunde ist eine plötzliche Abnahme der Katalysatoraktivität zu beobachten. Aus den Schreiberprotokollen ging allerdings hervor, daß in dieser Zeit, bedingt durch Druckschwankungen, eine Überhitzung im Katalysatorbett auftrat. Dies führte wahrscheinlich zur Schädigung des Kontaktes infolge Zusammensinterns des Metalls. Im weiteren Syntheseverlauf erhält man eine etwa lineare Abnahme der Katalysatoraktivität, die durch eine Wasserstoffbehandlung bei 180 °C nicht mehr rückgängig gemacht werden konnte.

Die zwischen der 75sten und 190sten Versuchsstunde gesammelten Reaktionsprodukte wurden zu einer genauen Ermittlung der Produktselektivitätswerte herangezogen. Die durchschnittliche Ausbeute an festen Produkten betrug in diesem Zeitraum ca. 1,2 g/g·h. Der Kohlenoxidumsatz lag bei 65 %. Aus den verschiedenen Produktanalysen wurden folgende Selektivitätswerte bestimmt:

Methan	4,8 %
Flüssiggas (C_2-C_4 K.W.)	8,9 %
Alkohole + Aldehyde in der wässrigen Produktphase	0,7 %
Benzinkohlenwasserstoffe (Siedebereich 30-200 °C)	22,7 %

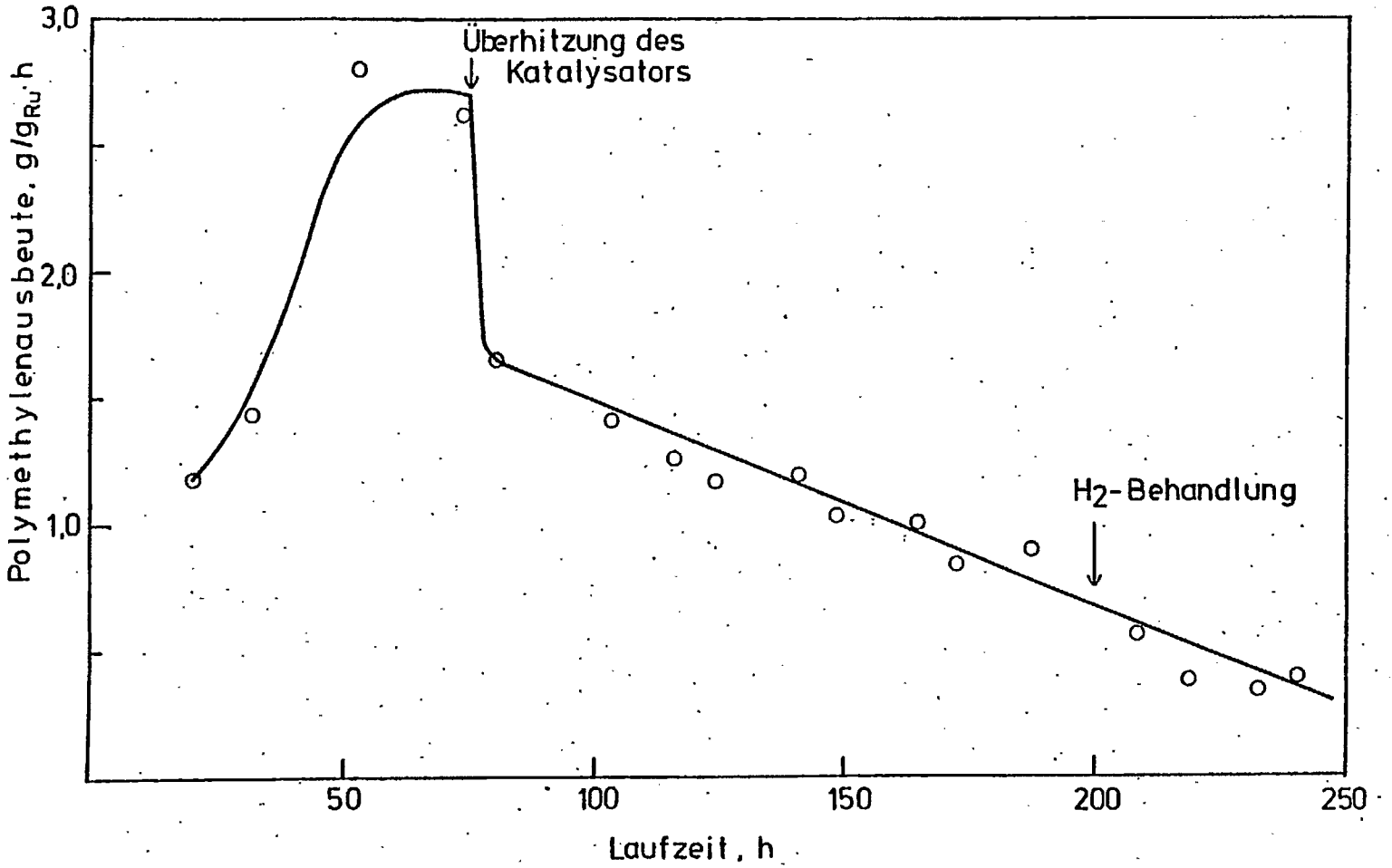


Bild 8: Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit

Kohlenwasserstoffe im Dieselbereich (170-370 °C)	12,6 %
feste Reaktionsprodukte (Schmelzpunkt 85-125 °C)	50,3 %

Durch Verbesserung der Meß- und Regeltechnik gelang es, die Druckschwankungen im Reaktor zu verringern und somit auch die Temperaturbelastung im Katalysatorbett zu minimieren. Ein Versuchslauf über 200 h ergab, eine durchschnittliche Polymethylenausbeute von 2,1 $g/g_{Ru} \cdot h$ (Bild 9). Über die gesamte Laufzeit wurden konstante Ausbeutewerte erhalten.
Folgende Versuchsbedingungen wurden während des Versuchslaufes eingehalten:

Temperatur:	160 - 170 °C
Druck:	250 bar
H_2/CO-Verhältnis im Einsatzgas:	2 : 1
Raumgeschwindigkeit:	ca. 1200 h^{-1}
Katalysator:	17 % Ru/Aerosil 200 reduziert bei 250 °C, 90 min

Der Kohlenmonoxidumsatz lag bei 75 %. Die Produktselektivitätswerte entsprachen etwa denen des zuvor beschriebenen Versuches.

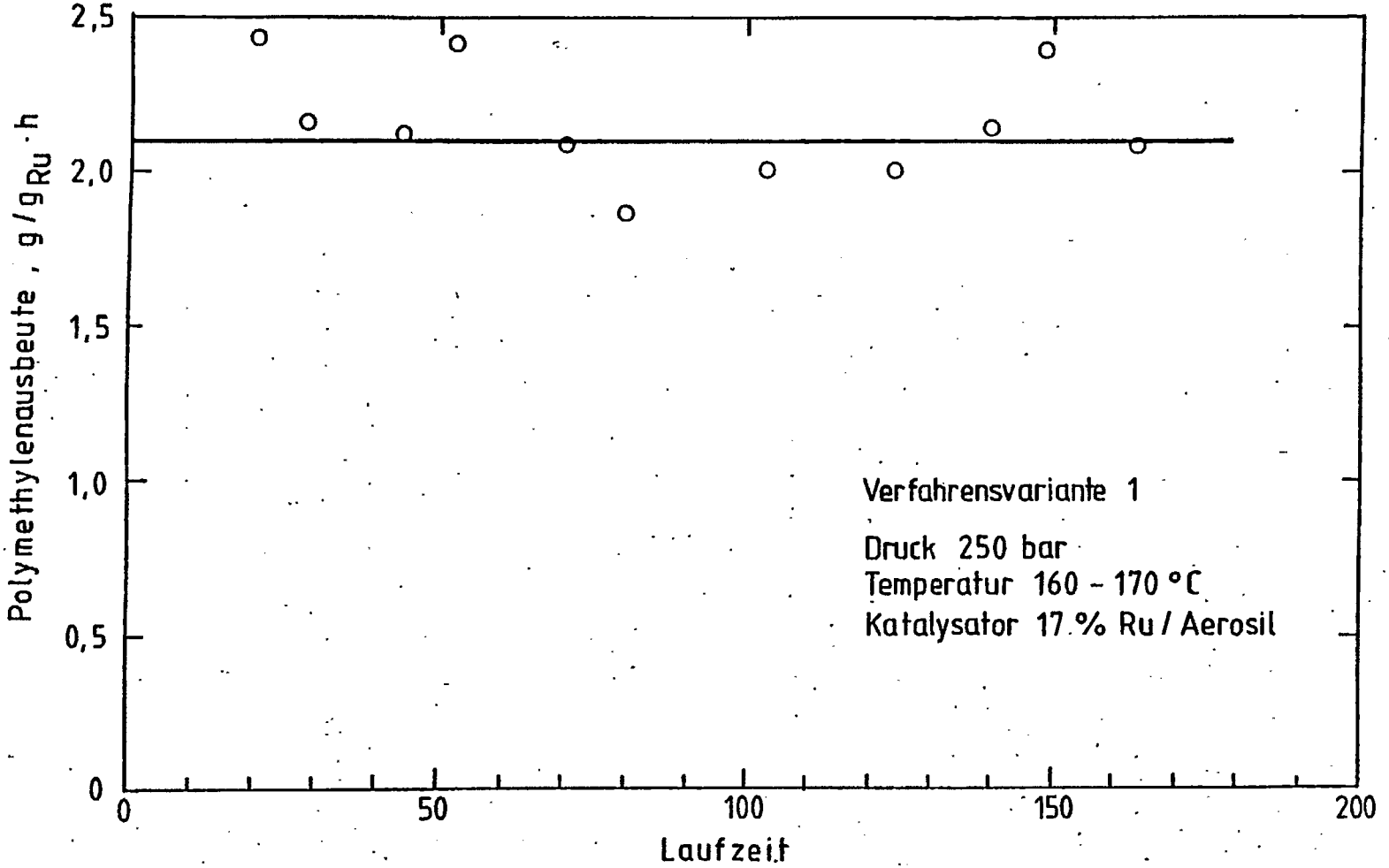


Bild 9: Polymethylenausbeute als Funktion der Laufzeit

Als problematisch bei diesen Versuchsläufen erwies sich die ungenügende Stabilität der Katalysatorschüttung, d. h. nach Beendigung des Versuches war der Kontakt, der in einer Körnung von 0,5 bis 1 mm eingesetzt wurde, völlig zerrieben. Teilweise trat auch eine Verstopfung des Reaktors auf, die durch Absetzen der Kontaktschicht hervorgerufen wurde.

Deshalb kamen auch nach verschiedenen Methoden granulierte Katalysatoren zum Einsatz, die eine wesentlich höhere Druckstabilität aufwiesen. Allerdings lieferten diese Kontakte nur sehr geringe Polymethylenausbeuten ($< 0{,}5$ g/g·h).

7.2 Kontinuierliche Polymethylensynthese unter Zugabe von Lösungsmittel

Die in Abschnitt 2.2 beschriebene Verfahrensvariante 2, d. h. das Arbeiten mit zusätzlicher Dosierung von Lösungsmittel, hat den Vorteil, daß die Wärmeabfuhr verbessert wird und daß auch das Arbeiten mit feinkörnigen Katalysatorteilchen möglich ist. Nach ersten Testversuchen wurde ein Versuchslauf über 240 Stunden durchgeführt. Dabei wurden folgende Reaktionsbedingungen eingehalten:

Katalysator:	17 % Ru/Aerosil 200
Druck:	200 bar
Temperatur:	165-168 °C
Raumgeschwindigkeit:	600 h^{-1}
Decan:	0,65 $ml/ml_{Katalysator} \cdot h$

Der Versuchslauf mußte nach 10 Tagen aufgrund von Undichtigkeiten an der Decanpumpe abgebrochen werden. Während der Laufzeit wurde keine Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt. Die eingesetzten Katalysatorkörner waren zwar zerrieben, ließen sich aber entgegen den Versuchen ohne Decanzusatz mühelos aus dem Reaktor entfernen.

Gemittelt über die gesamte Laufzeit wurden folgende Umsatz- und Selektivitätswerte ermittelt:

Gaskontraktion	50,1 %
Kohlenoxidumsatz	49,8 %
Polymethylenausbeute	0,89 $g/g_{Ru} \cdot h$
Wachsausbeute	0,61 $g/g_{Ru} \cdot h$
Methanselektivität	3,1 %
Polymethylenselektivität	ca. 35 %
Schmelzbereich des Polymethylens	110 - 123 °C

7.2.2 Einfluß des Druckes auf Ausbeute und Selektivität der Umsetzung

Wie schon bei der Verfahrensvariante ohne Dosierung von Lösungsmittel beobachtet, ist eine erhebliche Verbesserung der metallspezifischen Ausbeute durch Erhöhung des Reaktionsdruckes möglich. Entsprechende Versuche wurden nun auch unter Zudosierung von Lösungsmittel vorgenommen. Tabelle 18 gibt die Versuchsbedingungen sowie die erhaltenen Ergebnisse.

Es zeigt sich, daß durch die Erhöhung des Druckes die Ausbeute an festen Reaktionsprodukten wie erwartet

von 2,5 auf 4,3 g/g·h ansteigt, während der Anteil an hochpolymeren Produktfraktionen von 1,5 auf 2,9 g/g·h zunimmt. Das mittlere Molekulargewicht des Polymethylens, charakterisiert durch den Schmelzbereich, nimmt mit steigendem Druck nur geringfügig zu. Dies geht auch schon aus früheren Untersuchungen hervor, die zeigten, daß das Molekulargewicht hauptsächlich durch die Reaktionstemperatur bestimmt wird, während der Reaktionsdruck in erster Linie den Synthesegasumsatz und somit die Polymethylenausbeute verändert.

Tabelle 18 Einfluß des Druckes auf die kontinuierliche Synthese von Polymethylen

Druck, bar	250	500	750
Temperatur, °C	155	157	158
Raumgeschwindigkeit, h^{-1}	750	850	1000
Decan, ml/ml·h	0,65	0,85	1,0
Kontraktion, %	40	47	50
Kohlenoxidumsatz, %	40	46	49
Ausbeute an festen Reaktionsprodukten g/g·h	2,5	3,4	4,3
Polymethylenausbeute g/g·h	1,5	2,2	2,9
Schmelzbereich des Polymethylens, °C	110-123	112-123	112-124

7.3 Überkritische Extraktion von Polymethylen

Neben den zuvor beschriebenen Verfahrenswegen bei der kontinuierlichen Synthese von Polymethylen ist auch eine überkritische Extraktion der Hochpolymeren denkbar.

Um zu prüfen, ob dies prinzipiell möglich ist, wurde in einen Kleinautoklaven eine abgewogene Menge an Polymethylen eingefüllt, der Autoklav unter Druck auf ca. 100 °C erhitzt und dann mit Hilfe eines Feindosierventils das zur Extraktion verwendete Gas abgelassen, wobei der Druck im Autoklaven durch ständiges Nachpressen von Frischgas konstant gehalten wurde. Drei verschiedene Gasgemische kamen dabei zum Einsatz:

a) Synthesegas — 30 % CO, 60 % H_2, 10 % Ar

b) Synthesegas mit Zusatz von CO_2 — 28 % CO, 54 % H_2, 18 % CO_2

c) Synthesegas mit Zusatz von Propan — 30 % CO, 55 % H_2, 15 % Propan

Es ergab sich, daß mit den Gemischen b und c die Extraktion von Polymethylen prinzipiell möglich ist, während sich reines Synthesegas nicht als überkritisches Lösungsmittel eignet. Ein entsprechender Versuch unter Reaktionsbedingungen wurde aus zeitlichen Gründen nicht vorgenommen.

8. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses FE-Vorhabens durchgeführten Arbeiten gliedern sich in folgende Abschnitte:

- Apparaturen und Analytik
- Katalysatorentwicklung
- Diskontinuierliche und kontinuierliche Syntheseversuche

Die Anlage zur kontinuierlichen Synthese von Polymethylen wurde sowohl apparativ als auch hinsichtlich der Meß- und Regeltechnik verbessert. Diese Verbesserungen bilden die Grundvoraussetzung für kontinuierliche Versuchsläufe über mehr als 100 Stunden.

Zur Ermittlung exakter Produktselektivitätswerte bei der kontinuierlichen PMe-Synthese wurde eine kapillargaschromatographische Bestimmung der C_1- bis C_5-Kohlenwasserstoffe im Syntheserestgas erarbeitet. Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte wurde durch Einsatz der Gelpermeationschromatographie optimiert. Neben dem mittleren Molekulargewicht konnte damit auch die Molekulargewichtsverteilung der Hochpolymeren ermittelt werden.

Bei der Weiterentwicklung der Katalysatoren zeigte es sich, daß die Reduktion der Metallkomponente einen sehr wichtigen Teilschritt der Katalysatorherstellung dar-

stellt. Als optimal erwies sich eine Reduktion unter relativ milden Bedingungen in einer mit Wasserstoff durchströmten Schüttschicht.

Die Testung einer Reihe von Katalysatoren ergab, daß mit Kontakten auf Aerosil-Basis sehr gute Polymethylenausbeuten zu erzielen sind.

Relativ gute Werte liefern auch Kontakte mit pyrolytisch gewonnenem Titandioxid und Aluminiumoxid als Trägermaterial.

Versuche zur Aktivitäts- und Selektivitätslenkung mit Hilfe von Promotoren ergaben, daß durch Zugabe von Phosphorsäure die Polymethylenausbeute um ca. 30 % erhöht werden kann. Das mittlere Molekulargewicht der Produkte wird dabei nur geringfügig verbessert.

Die Variation des Belegungsgrades ergab für die Ruthenium/Aerosil-Katalysatoren optimale Ausbeutewerte bei 10 und 15 Gew. % Ruthenium. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einer Versuchsdauer von 48 h wurden ca. 0,95 $g_{PMe}/g_{Ru} \cdot h$ erhalten. Dies bedeutet gegenüber den von PICHLER und Mitarbeitern ermittelten Werten eine Steigerung um einen Faktor von 10 in der Katalysatoraktivität.

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Einsatzgas hat unter den Bedingungen der Polymethylensynthese keinen Einfluß auf Umsatz und Selektivität.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Polymethylenausbeute erheblich verbessert werden, wobei allerdings insbesondere oberhalb von 140 °C die mittlere Kettenlänge des Produktes beträchtlich zurückgeht.

Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung wurde eine starke Abhängigkeit der Polymethylenausbeute von der Versuchsdauer festgestellt. Wie entsprechende Versuche zeigten, ist dies auf eine Reaktionshemmung durch das gebildete Polymethylen zurückzuführen.

Bezüglich der kontinuierlichen Synthese von Polymethylen wurden zwei verschiedene Verfahrensvarianten getestet.

Verfahrensvariante 1 arbeitet oberhalb der Schmelztemperatur des Polymethylens und kommt somit ohne zusätzliches Lösungsmittel aus. Das Produkt fällt in reiner Form an.

Verfahrensvariante 2 beinhaltet die Dosierung von Lösungsmittel (Decan oder Benzinfraktion) zur Ausbringung der Hochpolymeren aus dem Reaktionsraum. Zur Gewinnung des Polymethylens ist eine Abtrennung von dem Lösungsmittel und den anderen im Prozeß gebildeten Produkten notwendig.

Die zunächst nach Verfahrensvariante 1 vorgenommenen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Erhöhung des Reaktionsdruckes von 500 auf 2000 bar hat eine Steigerung der Polymethylenausbeute von ca. 300 % zur Folge.

2. Die Anhebung der Temperatur von 140 auf 160 °C bewirkt eine Zunahme der Polymethylenausbeute um einen Faktor von etwa 6 bei gleichzeitiger Erniedrigung der mittleren Kettenlänge des Hochpolymeren.

3. Wie auch schon bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen sind die Reduktionsbedingungen ein bedeutender Faktor für die Kontaktaktivität. Als optimal erwiesen sich hier eine Reduktionstemperatur von 250 °C bei einem H_2-Druck von 10 bar und einer Reduktionszeit von ca. 1,5 Stunden.

4. Ein Standzeitversuch über 200 Stunden erbrachte eine konstante Polymethylenausbeute von ca. 2,1 $g/g_{Ru} \cdot h$ (Druck 250 bar, Temperatur 160 - 170 °C). Die Selektivität für Hochpolymeren lag dabei bei ca. 50 Gew. % (Schmelzbereich 85 - 125 °C).

5. Als problematisch bei diesen Versuchsläufen erwies sich die ungenügende Stabilität der Katalysatorkörner. Nach verschiedenen Methoden granulierte, teilweise sehr stabile Kontakte zeigten nur geringe Aktivität.

Die nach Verfahrensvariante 2 vorgenommenen Syntheseversuche zeigten, daß bei Dosierung von Synthesegas und Lösungsmittel im Gleichstrom die mechanische Belastung des Katalysators verringert wird. Ein bei 750 bar vorgenommener Versuchslauf ergab metallspezifische Polymethylenausbeuten von 2,9 $g/g_{Ru} \cdot h$.

Außer den beiden Verfahrenswegen mit und ohne Lösungsmitteldosierung konnte gezeigt werden, daß prinzipiell auch eine überkritische Extraktion zur Ausbringung der Hochpolymeren aus dem Reaktionsraum möglich ist.

9. Ausblick

Die im Rahmen dieses FE-Vorhabens erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß es mit Hilfe von Rutheniumträgerkatalysatoren möglich ist, mit guter Ausbeute Hochpolymere direkt aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu gewinnen. Von den verschiedenen getesteten Verfahrensvarianten ist diejenige mit zusätzlicher Dosierung von Lösungsmittel das Verfahren der Wahl, da hierbei auch feinkörnige Kontaktkörner zum Einsatz gelangen können, und weiterhin auch die Probleme der Wärmeabfuhr wesentlich geringer werden. Als Lösungsmittel kann natürlich eine beim Prozeß anfallende Produktfraktion im Bereich der C_8 bis C_{16}-Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen. Um dieses Verfahren zur Synthese von Hochpolymeren in den Bereich der Wirtschaftlichkeit zu bringen, ist auch nach der in diesem FE-Vorhaben erreichten Verbesserung der Katalysatoraktivität noch eine weitere Steigerung der metallspezifischen Ausbeute um mindestens einen Faktor von 10 notwendig.

Literatur

|1| H. Pichler, H. Meier zu Köcker, W. Gabler, R. Gartner, D. Kioussis
Brennst. Chem. 48, 266 (1967)

|2| F. Bellstedt, Dissertation Univ. Karlsruhe 1971

|3| Abschlußbericht zum FE-Projekt 01 VM 319-ZK/ NT/NTS 2036

|4| H. Schulz in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 14

|5| F.S. Karn, J.F. Shultz, R.B. Anderson
IEC, PRD, 4, 265 (1965)

|6| H. Schulz in Chemierohstoffe aus Kohle von J. Falbe, Georg Thieme Verlag 1977

|7| Kohlenoxid-Hydrierung,
Ullmann, 3. Auflage, Bd. 9, S. 684 - 748

|8| FE-Vorhaben C-053 unter Leitung von Dr. M. Seidel

| 9| T. Williams, D.M. Wards
Polymer Letters, Vol. 6 (1968), S.621

|10| J. V. Darkins, Advances in GC

|11| Forschungsbericht von H. Pichler, EBI
Uni Karlsruhe,"Strahlenchemische Beeinflussung des Ablaufs katalytischer Reaktionen, Polymethylen-Hochdrucksynthese an Ruthenium"