

5 THE EFFECT OF THE CONVERSION AND THE RECYCLE OF PRODUCT GAS ON THE OLEFIN SELECTIVITY OVER POTASSIUM PROMOTED FUSED IRON IN A BUBBLE COLUMN

5.1 Introduction

At industrial scale a bubble column type of reactor is more suitable than a stirred reactor. Using the kinetic data obtained in the stirred autoclave and the mass transfer data obtained from ethene hydrogenation experiments, the performance of such a reactor can be predicted.

To verify this, a bubble column reactor was built and operated with the fused iron catalyst. Unfortunately, this catalyst is not sufficiently active to demonstrate severe effects of mass transfer limitations. It is very interesting however to compare selectivities obtained in the bubble column reactor, which behaves more like a plug flow system, as one would expect, with those from the stirred reactor.

As the reactor was equipped with a gas recycle compressor direct evidence was obtained of the effect of "backmixing" of product gas on selectivity at various conversion levels. At high recycle ratio this column should closely resemble the stirred system.

A simple reactor model for the bubble column was designed based on results obtained in the stirred autoclave. The model was derived as support to experimental data and may be used to explain trends observed rather than to predict absolute values of conversion and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis in a bubble column.

5.2 Modelling a bubble column with recycling of product gas

In this section a simple model is presented which predicts the conversion of synthesis gas in a bubble column for which part of the product gas is recycled. The objectives of the model are to predict the olefin selectivity and support experimental results.

A schematic drawing of the reactor system is given in Figure 5.1. Fresh synthesis gas is fed together with recycle gas to the bubble column. Products and unconverted synthesis gas are cooled in a cold trap in which water and higher hydrocarbons condense. A part of the gas, consisting of low boiling products and unconverted CO and H₂ is recycled by means of a compressor. The remainder leaves the system.

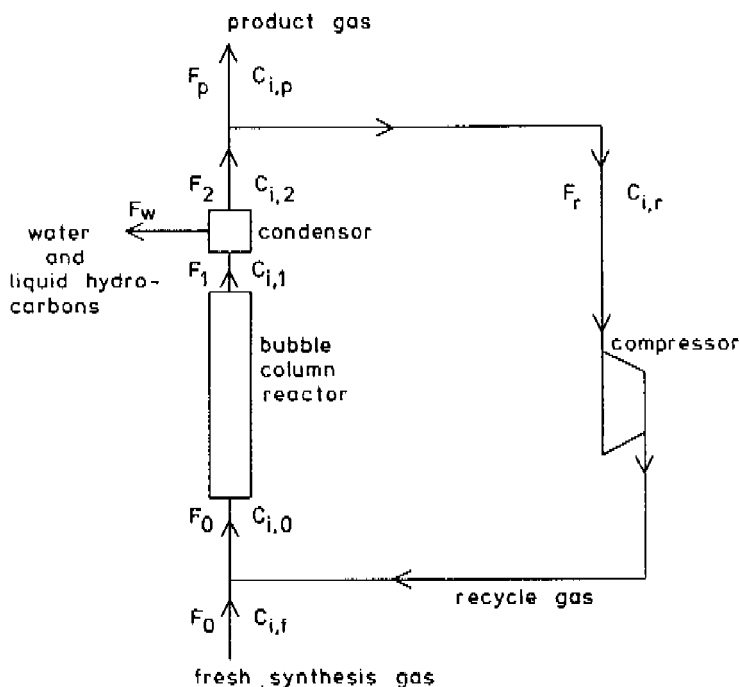


Fig. 5.1 Schematic diagram of the reactor system

The mass balances of the gas phase are derived on the grounds that both the concentration of water in the outlet stream of the condenser and the concentration of hydrocarbons in the water phase of the condenser are equal to zero. The gas flows of reactor inlet and outlet and the condenser outlet are equal to:

$$F_0 = F_r + F_f \quad (5.1)$$

$$F_1 = F_w + F_r + F_p \quad (5.2)$$

$$F_2 = F_r + F_p \quad (5.3)$$

For the concentration of various components in these streams, the following equations apply:

$$C_{i,0} = \frac{F_f C_{i,f} + F_r C_{i,r}}{F_f + F_r} \quad (5.4)$$

$$C_{i,1} = \frac{F_p C_{i,p} + F_r C_{i,r}}{F_p + F_r + F_w} \quad (5.5)$$

$$C_{i,2} = C_{i,p} = C_{i,r} \quad (5.6)$$

The conversion of CO or H₂ per pass is:

$$X_{i,ps} = \frac{F_0 C_{i,0} - F_1 C_{i,1}}{F_0 C_{i,0}} \quad (5.7)$$

The (total) conversion $X_{i,t}$

$$X_{i,t} = \frac{F_f C_{i,f} - F_p C_{i,p}}{F_f C_{i,f}} \quad (5.8)$$

can be related to the conversion per pass as follows:

$$X_{i,ps} = \frac{X_{i,t}}{1 + (1 - X_{i,t})F_r/F_p} \quad (5.9)$$

or, after introduction of the recycle ratio R, which is defined as the recycle flow/fresh synthesis gas flow ratio (F_r/F_f), and rearrangement

$$X_{i,t} = \frac{X_{i,ps}(1 + R F_f/F_p)}{1 + X_{i,ps} R F_f/F_p} \quad (5.10)$$

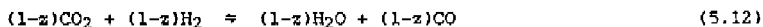
The assumptions made to develop the model are:

- The synthesis gas conversion rate is first order in H₂ and zero order in CO and products
- The rate of the secondary hydrogenation is equal to

$$r = k C_{Oe,L} C_{H_2,L}/C_{CO,L}$$
- The water-gas shift reaction completely reaches equilibrium
- The usage ratio and chain growth probability are constant
- Equilibrium is achieved between gas and liquid according to Henry's Law
- The gas phase behaves as plug flow
- The liquid phase is non-mixed
- The catalyst particles are uniformly suspended
- Steady-state isothermal and isobaric operation

- j) The overall reaction rate is dependent on the chemical reaction rates only and not on mass transfer rates
- k) Gases behave as ideal

In this model the formation of hydrocarbons and the water-gas shift reaction are defined in a slightly different way to facilitate the computation:



The material balance equations for hydrogen with regards to Eq.(5.11) are:

Gas phase:

$$d((F_G \text{ CH}_2)_G)/dz = k_{L,H_2} a(\text{CH}_{2,L} - \text{CH}_{2,G}/m_{H_2})A \quad (5.13)$$

Liquid phase:

$$k_{L,H_2} a(\text{CH}_{2,L} - \text{CH}_{2,G}/m_{H_2}) = -k(1-\epsilon_G)C_{Fe} \text{ CH}_{2,L} \quad (5.14)$$

By substitution of Eq.(5.14) into Eq.(5.13) follows:

$$-d(F_G \text{ PH}_2)/dz = k C_{Fe}(1-\epsilon_G)\text{PH}_2 A/m_{H_2} \quad (5.15)$$

The value of the holdup is calculated according to the relation below which follows from experiments presented in Chapter 3:

$$\epsilon_G = 0.942(F_G/A)^{0.7} \quad (5.16)$$

It is assumed in Eq.(5.11) that only CO_2 is formed. This means that the concentration of H_2 must be adjusted for the water-gas shift reaction. The correction of H_2 ($-d\text{PH}_2$) is equal to the increase of H_2O ($d\text{PH}_2\text{O}$) by which Eq.(5.15) changes into:

$$- \frac{d(F_G \text{ PH}_2)}{dz} = k C_{Fe}(1-\epsilon_G)\text{PH}_2^H A/m_{H_2} + \frac{d(F_G \text{ PH}_2\text{O})}{dz} \quad (5.17)$$

The decline of the CO pressure and the increase of both the pressure of the CO_2 and hydrocarbons are:

$$- \frac{d(F_G \text{ PCO})}{dz} = \frac{k C_{Fe}(1-\epsilon_G)\text{PH}_2^H A}{m_{H_2} U} - \frac{d(F_G \text{ PH}_2\text{O})}{dz} \quad (5.18)$$

$$\frac{d(F_G \text{PCO}_2)}{dz} = \frac{k C_{F_8}(1-\varepsilon_G)P_{H_2} A}{m_{H_2} 2U} - \frac{d(F_G P_{H_2O})}{dz} \quad (5.19)$$

$$\frac{d(F_G P_{\text{prod}})}{dz} = \frac{k C_{F_8}(1-\varepsilon_G)P_{H_2} A}{m_{H_2} 2U \sum C_n} \quad (5.20)$$

where $\sum C_n$ represents the number of moles of CO which is required to produce 1 mole of hydrocarbons. The value of $\sum C_n$ can be calculated by means of the Schulz-Flory distribution:

$$\sum C_n = \sum_{i=1}^n \left[(i \alpha)^{i-1} (1-\alpha) \right] = 2.5 \quad \text{for } \alpha = 0.6 \quad (5.21)$$

The pressure of water is calculated by means of the water-gas shift equilibrium:

$$P_{H_2O} = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_s P_{CO}} \quad 1) \quad (5.22)$$

The value of the gasflow, F_G , in the reactor varies along the height due to the contraction which is calculated with the help of the Schulz-Flory distribution.

The calculation of the olefin selectivity is based on the model developed in section 2.9. According to this model the increase of the pressure of ethene, for example, can be written as:

$$\frac{d(F_G C_{C_2H_4,G})}{dz} = (r_1 - r_3)A \quad (5.23)$$

and for the increase of ethene + ethane:

$$\frac{d(F_G C_{C_2,G})}{dz} = (r_1 + r_2)A \quad (5.24)$$

in which the production rates of ethene and ethane directly from $CO+H_2$ are represented by r_1 , and r_2 , respectively. The secondary hydrogenation of ethene is represented by r_3 . Following the assumptions on the kinetics of these reactions (see section 2.9.2) Eq.(5.23) can be written as:

1) The value of K_s is reported in section 2.6

$$\frac{d(FG \text{ PC}_2\text{H}_4)}{dz} = \frac{r_1 \alpha(1-\alpha)}{r_1 + r_2} \cdot \frac{d(FG \text{ P}_{\text{prod}})}{dz} - k_3' \frac{P_{\text{H}_2} \text{ PC}_2\text{H}_4}{\text{PCO}} \quad (5.25)$$

The olefin selectivity follows from the outlet pressure of ethene and ethane, obtained by integration of Eq.(5.24) and (5.25).

The differential equations were solved by numerical integration using Euler's method. The concentration changes due to the Fischer-Tropsch and water-gas shift reaction were accounted for. To start the integration initial values are given for:

- * the extent and composition of the fresh synthesis gas supply
- * the recycle ratio
- * the recycle gas composition

The latter is an estimate, which should match the composition of the recycle gas that follows from calculations over the column. Hence the solution is reached by iteration.

5.3 Experimental

5.3.1 Materials and catalyst

The gases, the liquid phase, the catalyst and the method of catalyst reduction are identical to those used for experiments in the stirred autoclave. Only the catalyst particle diameter, approximately 3 μm , was considerably smaller in order to prevent settling of catalyst particles in the bubble column.

5.3.2 Apparatus

A schematic diagram of the apparatus is shown in Figure 5.2. The equipment is principally made of stainless steel. The flows of oxygen and water-free CO and H₂ are regulated by thermal mass flow controllers, mixed by a static mixer and fed to the bubble column together with recycle gas. The inlet gas of the reactor is distributed by a perforated plate which contains 19 0.3 mm diameter holes (equal to the perforated plate used for the experiments presented in Chapter 4). The head of the

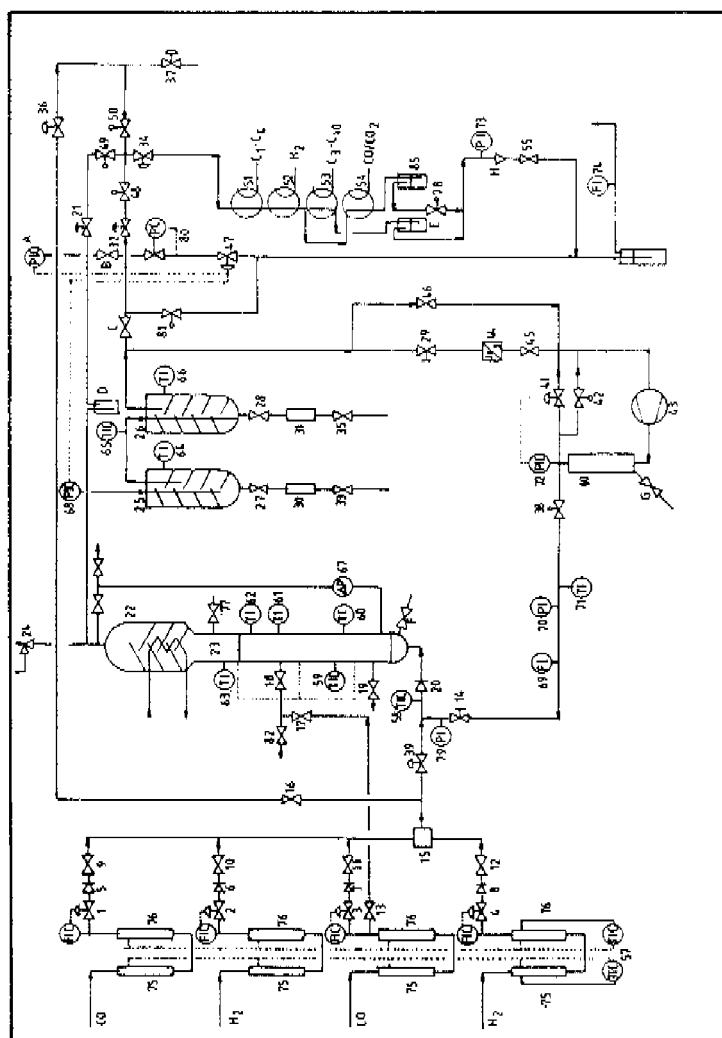


Fig. 5.2 Schematic diagram of the apparatus

reactor is enlarged and provided with baffles for decreasing liquid entrainment. The outlet gas flow is cooled in two steps; the high boiling products are condensed first at 90°C and the lower ones thereafter at 4°C. The recycle gas is slightly pressurized (a pressure increase of 0.3-1 bar) and fed to the column. The gas rate of the recycle flow is measured by means of a turbine meter and is independent of the gas viscosity, density and composition. The composition of the fresh synthesis gas, the reactor outlet and the recycle gas are analyzed by means of on-line gas chromatography. The flow rate of the product gas is measured by a wet or dry gas meter.

5.4 Results and discussion

The reaction conditions of the experiments carried out in the bubble column are shown chronologically in Table 5.1. All the experiments are carried out at 9 bar. The experiments are divided into four series of which three are discussed. The reliability of the last series (no.4) proved insufficient to be included.

In series 1 the recycle ratio R is changed while the fresh synthesis gas flow is kept constant. The conversion per pass decreases continuously with increasing recycle ratio, as shown in Figure 5.3, due to the higher space velocity in the reactor. The (total) conversion decreases as well, because the plug flow character of the gas phase changes into that of ideally mixed. The deviation of the first data point from the calculated curve is caused by a higher catalyst activity in comparison with other experiments. The last data point ($R=14$), shown in Figure 5.3, deviates for unknown reason. It is interesting to note that the first order rate constant used for calculating the conversion of hydrogen in the simulation agrees well with the experimental value observed in the stirred autoclave.

Table 5.1

Reaction conditions of the experiments carried out with 260 g fused iron at 9 bar in the bubble column reactor. The initial amount of squalane is 1.54 kg.

Exp. No. [-]	Series No. [-]	Start after [h]	Temp. [°C]	H ₂ /CO [-]	Flow in 1) [l/min]	Recycle ratio [-]
1	1	0	250 2)	0.65	2.04	3.2
2	1	86	250	0.66	1.94	10.2
3	4	119	250	0.74	8.06	0
4	1	134	250	0.66	1.93	14.5
5	-	161	250 3)	0.66	1.94	6.7
6	-	174	250	- 4)	1.94	0
7	-		250	0.66	1.94	11.8
8	1	246	250	0.66	1.94	13.8
9	1	278	250	0.66	1.98	9.6
10	2	306	250	0.72	12.2	0
11	2	316	250	0.62	5.64	1.3
12	2	331	250 5)	0.69	0.81	14.00
13	2	381	250	0.71	1.34	6.7
14	4	404	270	0.71	1.34	9.5
15	4	424	270	0.69	0.8	9.0
16	4	482	270	0.67	6.25	0
17	3	501	270	4.00	6.25	0
18	3	529	270	3.88	8.52	0
19	3	553	270	4.12	16.6	0
20	3	599	270	3.76	10.2	0

1) measured at 20°C and 1 bar

2) the centre heat element of the reactor failed

3) too high wall temperature above the suspension level

4) only H₂ gas flow

5) the lowest heat element of the reactor failed

The pattern of the olefin selectivity and olefin/ CO pressure ratio are shown in Figure 5.4. The experimental data shows that increasing the recycle ratio above $R=9$ does not significantly affect the olefin selectivity, in accordance with the simulation. The experimentally observed low olefin selectivity at $R=3$ is caused by the high olefin/ CO pressure ratio. This ratio is higher than predicted due to the high activity of the catalyst during this experiment (see above). The $\text{PC}_2\text{H}_4/\text{PCO}$ ratios of the other points are much lower than that predicted from the model. This difference is partly caused by insertion of ethene as the deviation for propene (not shown) is substantially smaller.

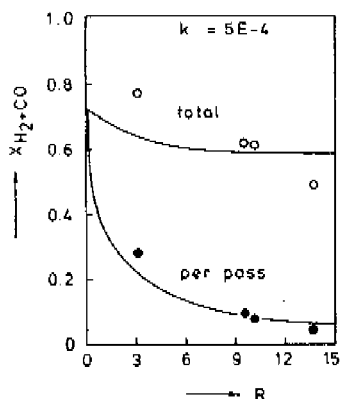


Fig. 5.3
The conversion of $\text{CO}+\text{H}_2$,
overall and per pass,
versus the recycle ratio
at a constant fresh
synthesis gas supply
(series 1)

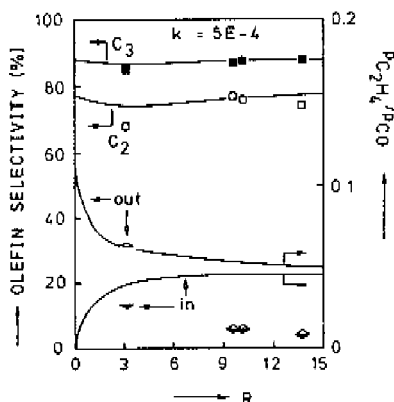


Fig. 5.4
The C_2 and C_3 olefin
selectivity and the $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$
pressure ratio versus the
recycle ratio at a constant
fresh synthesis gas supply
(series 1)

The poor minimum of the olefin selectivity predicted from the model at $R=3$ is caused by the change from plug flow to ideally mixed flow. From the fact that the olefin selectivities at $R=0$ and $R=\infty$ are equal, it can be concluded that the conversion decrease compensates the higher mean olefin/CO pressure ratio due to mixing of the gas phase at a high recycle ratio. The poor minimum and the course of the experimental data took, show that mixing of the gas phase at a moderate conversion level ($\pm 60\%$) is of little importance to the olefin selectivity of this catalyst.

At high recycle ratio the experimental olefin selectivity observed should match the values obtained in the stirred autoclave at an equal olefin/CO partial pressure ratio. The values of the olefin selectivity for the stirred autoclave follow from Figure 2.27 and 2.28. The values of the C_3 olefin selectivity are close together: 88 and 90% for the bubble column and stirred autoclave, respectively. The olefin selectivity of the C_2 fraction observed in the bubble column at high recycle ratio, however, is higher than in the stirred autoclave, namely 76% in the column compared with 65% in the autoclave.

In contrast to series 1, in series 2 the gas flow at the entrance of the reactor is stays constant. This means that the conversion per pass stays constant with increasing recycle ratio if the reaction rate is first order. The experimental data are in accordance with this theory as shown in Figure 5.5. A constant conversion per pass means that the total conversion increases with increasing recycle ratio. The experimental conversion follows the trend of the simulation but the absolute values are lower (see Figure 5.5).

As a result of the increasing conversion the olefin/CO pressure ratio increases with increasing recycle ratio as shown in Figure 5.6. The experimental values are considerably lower than those obtained in the simulation. This was also observed in series 1. From Chapter 2 we know that the olefin selectivity decreases with increasing olefin/CO pressure ratio. Hence, the olefin selectivity decreases with increasing recycle ratio as shown in Figure 5.6. The experimental values are lower than the simulated values, indicating that the hydrogenation activity is higher than was estimated in the model.

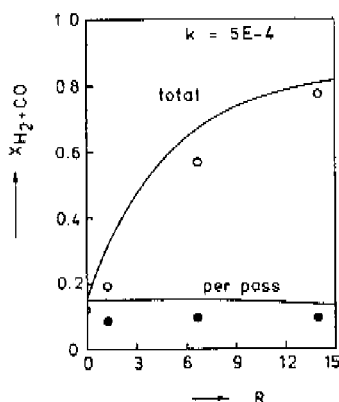


Fig. 5.5

The conversion of $\text{CO}+\text{H}_2$, overall and per pass, versus the recycle ratio at a constant gas flow at the entrance of the reactor (series 2)

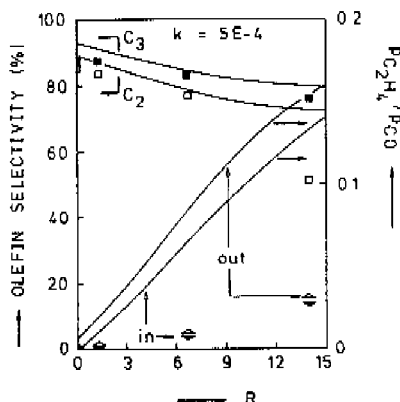


Fig. 5.6

The C_2 and C_3 olefin selectivity and the $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ pressure ratio versus the recycle ratio at a constant gas flow at the entrance of the reactor (series 2)

At a high recycle ratio the olefin selectivity should match comparable experiments in the stirred autoclave. The similarity is reasonable as shown in Table 5.2. The last series, number 3, is carried out without recycling product gas. The inlet H_2/CO ratio was 4 (instead of 0.67) and the temperature 270°C (instead of 250°C) in order to obtain a high CO conversion. This high CO conversion level was chosen because it is particularly interesting to measure the olefin selectivity reached in a bubble column at a high CO conversion level.

The experimental conversion of CO (Figure 5.7) clearly deviates from the simulation at lower gas velocities, probably due to mass transfer limitation of CO and inhibition by H_2O . Both factors are caused by the high H_2/CO ratio which varies from 4 (inlet) to ≥ 10 (outlet).

Table 5.2

Comparison of the C_2 and C_3 olefin selectivity observed in the bubble column at high recycle ratio (series 2) with those in the stirred autoclave. The latter originate from Figure 2.27 and 2.28 at equal olefin/CO pressure ratio.

	Olefin selectivity [%]	
	C_2	C_3
Bubble column	51	76
Stirred autoclave	40	85

The olefin selectivity appears to be independent of the gas flow and is 77 and 84% for C_2 and C_3 respectively as shown in Figure 5.8.

The simulated olefin selectivity on the contrary increases sharply with increasing gas velocity as a result of the strong decline of the CO conversion. As the experimental conversion is less dependent on the gas velocity, so the olefin/CO pressure ratio will change less than what would be expected according to the model. Thus the olefin selectivity will also vary less than expected. When the olefin selectivity observed in the bubble column at the lowest gas velocity is compared with results obtained in the stirred autoclave it can be concluded that the olefin selectivity is very high relative to the olefin/CO pressure ratio at the exit of the reactor. The olefin selectivity in the stirred autoclave was only 40% and 76% for C_2 and C_3 respectively at these high olefin/CO pressure ratios (see Figure 2.30). The large difference of the olefin selectivity observed in the bubble column and the stirred autoclave supports the model of secondary hydrogenation of primary olefins as developed in Chapter 2. According to this model the olefin selectivity depends on the (local!) olefin/CO pressure ratio. The average value of this ratio will be lower in a bubble column, resulting in a higher olefin selectivity as shown in this section.

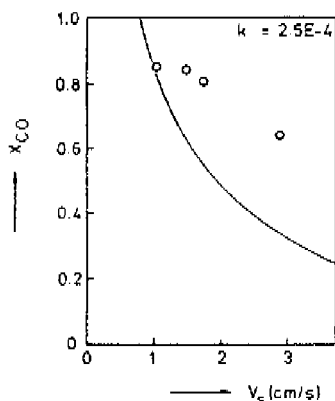


Fig. 5.7

The conversion of CO
versus the superficial
gas velocity
(series 3, $R=0$)

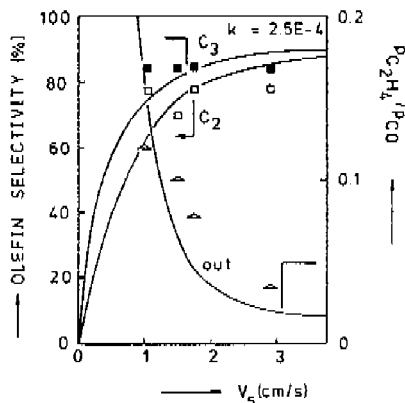


Fig. 5.8

The olefin selectivity
and $P_{\text{olefin}}/P_{\text{CO}}$ ratio
of C_2 and C_3 versus
the superficial gas
velocity (series 3, $R=0$)

5.5 Conclusions

The olefin selectivity observed in a bubble column with product gas recycling depends mainly on the conversion of CO and to minor a degree on the recycling of product gas. If the gas flow at the entrance of the reactor is kept constant, (series 2) the olefin selectivity strongly decreases with increasing recycle ratio because of the combined effect of increased conversion and olefin recycling. However, if the fresh synthesis gas supply is kept constant (series 1) the olefin selectivity increases slightly or stays constant with increasing recycle ratio due to the CO conversion decrease which dominates the effect of olefin recycling.

Without recycling product gas, the value of the olefin selectivity is high even at high CO conversions. The much higher olefin selectivity obtained in the bubble column, when compared with results observed in the stirred autoclave is caused by a lower average olefin/carbon monoxide pressure ratio in the former.

Symbols

a	gas bubble interfacial area	m^2_{G-L}/m^3_{L+G}
A	area of the column	m^2_{L+G}
C _{cat}	catalyst concentration	kg cat/ m^3_L
C	concentration	mol/ m^3
C _{Fe}	catalyst concentration	kg cat/ m^3_L
F	gas flow	m^3_G/s
k	reaction rate constant	$m^3_L/kg\ cat\ s$
k _L	liquid film mass transfer coefficient	$m^3_L/m^2_{G-L}\ s$
k _{La}	volumetric gas-liquid mass transfer coefficient	$m^3_L/m^3_{L+G}\ s$
K _G	equilibrium constant of the water-gas shift	-
m	solubility coefficient	m^3_L/m^3_G
n _i	mol fraction with carbon number i	-
p	pressure	bar
r	reaction rate	mol/ $m^3_{L+G}\ s$
R	recycle ratio (F_r/F_f)	-
T	temperature	°C
U	usage ratio	mol/mol
X	conversion	-
z	vertical coordinate	m_{L+G}
v _G	gas fraction	m^3_G/m^3_{L+G}
ρ _L	density of the liquid phase	kg/ m^3_L
α	chain growth probability	-

Subscripts

0	entrance of the column
1	outlet of the column
2	outlet of the condensor
f	fresh
G	gas
i	component
L	liquid
p	product
ps	per pass
r	recycle
t	total
w	water

SAMENVATTING

Kleine olefinen zoals etheen en propheen zijn belangrijke basischemicaliën, die in het algemeen op dit moment uit ruwe olie worden verkregen, maar in de toekomst kan steenkool een belangrijke koolstofbron worden voor de productie hiervan en die van andere koolwaterstoffen.

Uitgaande van steenkool als grondstof zijn twee routes van belang: extractie met gelijktijdige hydrogenering en vergassing tot synthesesgas dat vervolgens tot koolwaterstoffen en zuurstofhoudende componenten wordt omgezet door de Fischer-Tropsch synthese. Deze studie betreft de laatst genoemde route, d.w.z. de omzetting van synthesesgas, geproduceerd uit steenkool, tot kleine olefinen.

De verhouding van H_2 en CO in het synthesesgas is van groot belang en kan tussen 0.4 en 4 variëren, afhankelijk van het gekozen vergassingsproces. De doelstelling van deze studie is synthesesgas met een lage H_2/CO verhouding (0.46 - 0.68) in één stap in een slurry reactor om te zetten tot kleine olefinen. Dit synthesesgas wordt door moderne kolenvergassers geproduceerd, omdat een lage H_2/CO verhouding economische- en procesvoordelen biedt.

Voor het bereiken van de doelstelling van dit proefschrift is het noodzakelijk uit te gaan van een geschikt katalysatorsysteem, dat niet alleen de gewenste eigenschappen bezit ten aanzien van activiteit en selectiviteit, maar dit systeem dient ook een goede water-gas shift katalysator te zijn voor toepassing in een slurry reactor.

In dit proefschrift is de selectieve productie van kleine olefinen onderzocht bij relatief hoge druk (10 bar) en een hoge conversie van CO rijk synthesesgas. Er zijn twee katalysatoren gebruikt: $RuFe/SiO_2$ en met kalium gepromoteerd "fused iron".

De $RuFe/SiO_2$ katalysator is gekozen vanwege de hoge activiteit en olefineselectiviteit (waargenomen bij een laag conversieniveau). Ter vergelijking is de bekende met kalium gepromoteerde "fused iron" katalysator gekozen.

De slurry bellenkolom lijkt veelbelovend voor de industriële productie van kleine olefinen via de Fischer-Tropsch route. Derhalve is de invloed van het gas-vloeistof massatransport in dit type reactor onderzocht. Vooral het massatransport van waterstof is van belang omdat de omzettingssnelheid van synthesesgas voornamelijk door de waterstofdruk bepaald wordt.

De invloed van het reactortype op de olefineselectiviteit is onderzocht in een bellenkolomreactor waarvan gasvormige reactieproducten en niet omgezet CO en H₂ extern gerecirculeerd werden.

Het experimentele werk bestaat uit drie gedeelten:

1. Een kinetische studie van de Fischer-Tropsch synthese over RuFe/SiO₂ en "fused iron" in een geroerde autoclaaf bij 1,5-17 bar, 200 - 300°C en een conversieniveau tot 98%.
2. Een studie van de gas-vloeistof massatransport coëfficiënt van H₂ in een glazen bellenkolom met een diameter van 5 cm bij atmosferische druk en 250°C, waarbij de hydrogenering van etheen over palladium is toegepast.
3. De omzetting van CO en H₂ tot kleine olefinen in een roestvrij stalen bellenkolomreactor met een diameter van 5 cm bij 9 bar, 250 - 270°C en met "fused iron" als katalysator. Een gedeelte van het gas uit de reaktor wordt met behulp van een compressor gerecirculeerd. De vloeistoffase in deze en in de andere reaktoren is squalane (C₃₀H₆₂), dat beschouwd kan worden als een kunstmatige Fischer-Tropsch was.

In het geval van "fused iron" wordt de C₂ en C₃ olefineselektiviteit voornamelijk bepaald door de mate waarin secundaire hydrogenering van respectievelijk etheen en propheen plaatsvindt. De olefineselectiviteit hangt geheel af van de olefine/koolmonoxide drukverhouding in de reaktor en is onafhankelijk van de waterstofdruk. Dit kan worden verklaard door competitie te veronderstellen tussen koolmonoxide en de gevormde olefinen voor dezelfde plaatsen op het katalysatoroppervlak, waarbij de orde in waterstof van zowel de secundaire hydrogenering, als die van de conversie van synthesesgas, gelijk is. Een toename van de CO conversie resulteert dus in een hogere olefinen/CO drukverhouding, wat een toename van de hydrogenering van olefinen veroorzaakt. Een hogere etheen/CO

drukverhouding blijkt voor ethen ook tot een grotere inbouw te leiden. Met deze inbouw wordt het duidelijk waarom bij hogere conversies het C_2 punt onder de Schulz-Flory lijn valt.

De olefineselectiviteit voor $RuFe/SiO_2$ is zeer laag in vergelijking met "fused iron", vooral enige tijd na start van de reactie. De olefineselectiviteit daalt bijzonder snel met toenemende CO conversie. Aangezien de olefineselectiviteit voor zowel $RuFe/SiO_2$ als Ru/SiO_2 even laag blijkt te zijn en bimetallische $RuFe$ deeltjes uit elkaar blijken te vallen, is het duidelijk dat de werking van het $RuFe/SiO_2$ systeem bepaald wordt door Ru deeltjes. Deze Ru deeltjes zijn verantwoordelijk voor de grote hydrogeneringsactiviteit.

Ook andere eigenschappen van de "fused iron" katalysator zijn superieur aan die van $RuFe/SiO_2$ zoals een hogere activiteit en een aanzienlijk lagere methaansselectiviteit. De laatst genoemde blijkt zelfs lager te zijn dan berekend volgens de Schulz-Flory verdeling indien CO nagenoeg geheel is omgezet.

De activiteit van zowel "fused iron" als $RuFe/SiO_2$ is zo laag dat de snelheid van massatransport in een bellenkolom waarin de Fischer-Tropsch reactie wordt uitgevoerd, voldoende groot is.

De gas-vloeistof massatransportcoëfficiënt k_{La} bereikt in squalane uitzonderlijk hoge waarden ($> 2 \text{ m}^3_L/\text{m}^3_{L+G} \text{ s}$) bij gebruik van een poreuze plaat als gasverdeler, mits de concentratie van vaste stof laag is ($< 1 \text{ gew. \%}$).

De toevoeging van deeltjes, met een diameter van $3-64 \mu\text{m}$, resulterend in een suspensie van $1-20 \text{ gew. \%}$, leidt altijd tot een daling van k_{La} . Deze daling is sterker voor deeltjes met een grotere diameter. De toegevoegde deeltjes veroorzaken waarschijnlijk een toename van coalescentie van gasbellen. Het voordeel van een poreuze plaat, die als doel heeft kleine gasbellen te produceren, gaat dus verloren bij hogere concentraties vaste stof.

Bij gelijke conversie is de olefineselectiviteit in een bellenkolom aanzienlijk hoger dan in een geroerde autoclaaf. Deze hogere olefineselectiviteit wordt veroorzaakt door een gemiddeld lagere olefine/CO drukverhouding als gevolg van het plug flow karakter van de gasstroom. Het effect van "terugmenging" van produktgas, onderzocht door recirculatie van reactieprodukten en niet omgezet synthesesgas, is minder belangrijk dan het effect van de conversie.

Dankwoord

Het in deze dissertatie beschreven onderzoek is mogelijk geweest dank zij de inspanningen van velen. Een woord van dank aan hen, die hetzij direct, hetzij indirect, betrokken zijn geweest, is dan ook op zijn plaats.

Het onderzoek is mede mogelijk gemaakt door de financiële steun van de stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (SON).

Voor de bouw van de geroerde slurry reactor en de hoge drukkellenkolom-reactor gaat mijn dank uit naar Dick Francois en Rinus v.d. Heijden. De technische ondersteuning was van groot belang in dit onderzoek. Hiervoor gaat mijn dank uit naar de Technische Dienst van de TUE, vooral die van de vakgroep TCC en met name Rein van der Weij.

Ook de andere leden van de vakgroep waarvan ik Paul Dijkgraaf speciaal wil vermelden, wil ik bedanken voor hun hulpvaardigheid en belangstelling voor het onderzoek. De prettige herinnering die ik aan de "Eindhovense periode" heb is voor een belangrijk gedeelte te danken aan de prettige sfeer in de vakgroep TCC.

Het experimentele werk is grotendeels door studenten verricht. Cees Hovingh en Leo Kaland hebben de inleidende experimenten met fused iron uitgevoerd. René de Schutter en Reinoud Biesbroek hebben respectievelijk de performance van fused iron en RuFe/SiO_2 in een geroerde slurry reactor onderzocht. De etheenadditie experimenten en de afsluitende experimenten met fused iron zijn door Hans Custers uitgevoerd. Het stof-overdrachtsonderzoek is verricht door Maarten Jansen, Nico Steijaert, Roel Hoff, Adrie Teurlings en Han Lemmens. Frank Groenen en Robert Kint hebben de experimenten in en de simulaties van de Fischer-Tropsch bellenkolom uitgevoerd. Voor het vele werk maar vooral voor de plezierige en leerzame samenwerking wil ik bovengenoemden hartelijk danken.

A.M. van der Kraan en Edo Gerkema van het "Interuniversitair Reactor Instituut" te Delft ben ik erkentelijk voor de Mössbauer experimenten.

Een bijzonder woord van dank gaat uit naar Kees van der Wiele die als promotor niet alleen het onderzoek heeft begeleid maar die het concept proefschrift zeer zorgvuldig heeft gelezen en op vele plaatsen voorzien van kritische opmerkingen en suggesties.

Mijn speciale dank gaat uit naar dhr T. v.d. Zeyde die in korte tijd van het Engels "Engels" heeft gemaakt.

Als laatsten maar niet als minsten wil ik Marquerite de Faber en Tanja Beerden danken voor het typen van het proefschrift dat toch veel meer werk bleek te zijn dan voorzien.

Curriculum vitae

De schrijver van dit proefschrift werd op 16 september 1957 te Leiden geboren. Hij behaalde het HAVO diploma in 1974 en het atheneum diploma in 1976 beide aan de "Christelijke Scholengemeenschap Leiden-Zuidwest" te Leiden. Aansluitend begon hij zijn studie Scheikundige Technologie aan de Technische Universiteit Delft te Delft. Het kandidaatsexamen werd afgelegd in maart 1981. Het ingenieursexamen, met als hoofdvak Bioproces Technologie bij prof. N.W.F. Kossen, werd in juni 1983 behaald.

Van 15 augustus 1983 tot 15 augustus 1987 was hij in dienst van de Technische Universiteit Eindhoven bij de vakgroep Chemische Technologie. Hier werd, onder leiding van prof. dr. ir. K. van der Wiele, het onderzoek uitgevoerd waarvan de resultaten in dit proefschrift zijn beschreven.

Sinds 15 september 1987 is hij werkzaam bij AKZO Chemicals B.V. te Deventer.

Stellingen

- 1) Bimetallische katalysatoren gebaseerd op ijzer en een edelmetaal, bezitten in verse toestand zeer interessante eigenschappen voor de Fischer-Tropsch synthese. Industrieel zijn deze katalysatoren evenwel oninteressant door de instabiliteit van het bimetallische systeem onder technische synthese condities.

Stoop, F., Dissertatie, Technische Universiteit Eindhoven (1986)
Dit proefschrift.

- 2) Ledakowicz e.a. sluiten op verkeerde gronden water uit als inhibitor voor de Fischer-Tropsch synthese over geprecipiteerd ijzer.

Ledakowicz, S.; Nettelhof, H.; Kokuun, R.; Deckwer, W-D.,
I.E.C. Proc. Des. Dev., 24 (1985), 1043-1049

- 3) Het effect van de toevoeging van palladium en ruthenium aan ijzer op de olefineselektiviteit, gemeten bij een (te) laag conversieniveau van CO, levert een sterk vertekend beeld op van de werking van deze metalen.

Gustafson, B.L.; Wehner, P.S., Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 31 (1986), 109-115
Vannice, M.A.; Lam, Y.L.; Garten, R.L., Adv. Chem., 178 (1979), 25-34

- 4) Aan de lage (schijnbare) activeringsenergie en de hoge katalysatoractiviteit, gemeten voor de Fischer-Tropsch synthese in een ballenkolomreaktor, verzuimen Sakai en Kunugi de conclusie te verbinden dat de synthesesegasconversie gelimiteerd wordt door het transport van CO en H₂ van gas naar vloeistof.

Sakai, T.; Kunugi, T., Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 27
(1982), 313-318

- 5) De belddiameter in een "Fischer-Tropsch" bellenkolomreaktor is aanzienlijk groter dan de door Deckwer c.s. aangeduide waarde van ca. 0,7 mm.

Zaidi, A.; Louisi, Y.; Ralek, M.; Deckwer, W-D., Ger. Chem. Eng., 2 (1979), 94-102

Quicker, G.; Deckwer, W-D., Chem.Eng.Sci., 36 (1981), 1577-1579

- 6) De snelheid en de toegankelijkheid van printers en copieermachines heeft op veel plaatsen in onze maatschappij reeds geleid tot dusdanig massale papierstromen dat de beoogde verspreiding van informatie wordt belemmerd in plaats van vergroot.
- 7) Het aantal overspannen leraren zou sterk dalen door het verplicht stellen van een psychologische test bij de sollicitatieprocedure.
- 8) De grootschalige invoering van PC's in de privé-sfeer leidt tot verdere ontmenselijking van de samenleving.
- 9) Waar de Bijbel wet wordt, wordt de wetgever een tiran.
- 10) Aan diegenen die hun gewicht willen verminderen dient het starten van sportactiviteiten te worden ontraden.