



DE87770058

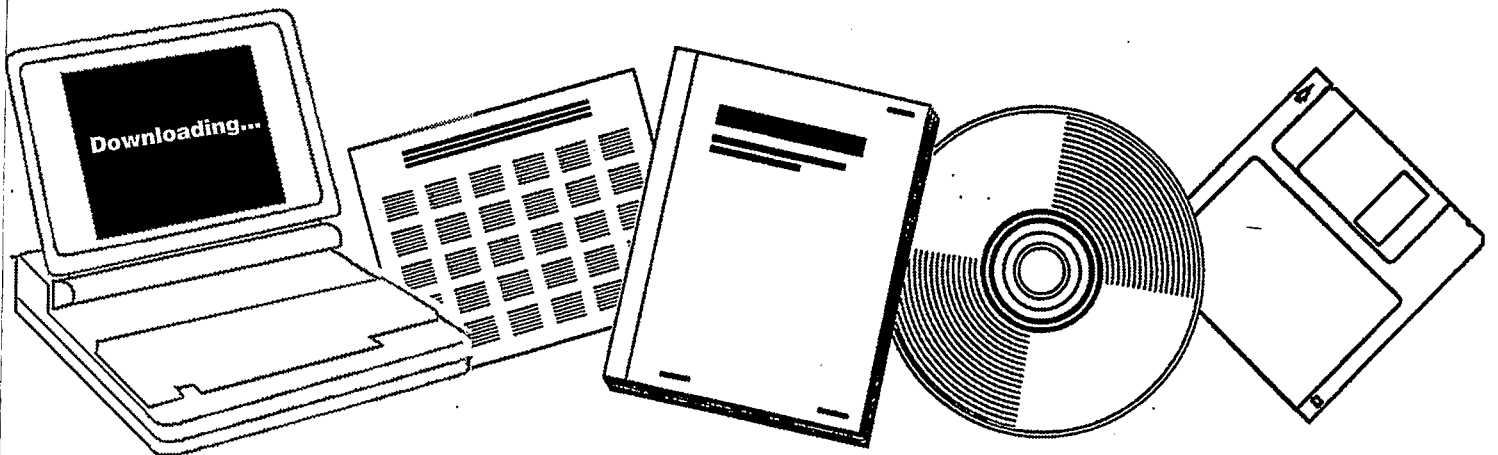
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

DEVELOPMENT AND SYNTHESIS BEHAVIOUR OF FISCHER-TROPSCH CATALYSTS ON AN IRON/MANGANESE OXIDE BASIS

RUHR UNIV., BOCHUM (GERMANY, F.R.). ABT.
FUER CHEMIE

21 MAR 1985



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provide the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161



LEGIBILITY NOTICE

A major purpose of the Technical Information Center is to provide the broadest dissemination possible of information contained in DOE's Research and Development Reports to business, industry, the academic community, and federal, state and local governments.

Although a small portion of this report is not reproducible, it is being made available to expedite the availability of information on the research discussed herein.

DE87770058



ENTWICKLUNG UND SYNTHESEVERHALTEN VON
FISCHER-TROPSCH-KATALYSATOREN AUF DER BASIS
EISEN-/MANGANOXID

NP--7770058

DE87 770058

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
DER ABTEILUNG FÜR CHEMIE
AN DER RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER REINER MALESSA

BOCHUM 1985

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

Pa

Eingereicht am:	14.1.1985
Mündliche Prüfung am:	21.3.1985
Referent:	Prof. Dr. M. Baerns
Korreferent:	Prof. Dr. H. Sabrowski

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1980 bis Januar 1985 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Sie wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Az. 03C153 6) gefördert.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Frau K. Möbius danke ich für die zuverlässige Unterstützung bei einem Teil der experimentellen Arbeiten.

Die in der Dissertation mitgeteilte Struktur der Katalysatoren wurde mittels Röntgenstrahlbeugung und Mößbauer-effektspektroskopie von den Herren Dr. G.C. Maiti, Dr. U. Löchner sowie Herrn Privatdozent Dr. H. Papp bestimmt, bei denen ich mich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft bedanken möchte. Die zu den Untersuchungen erforderliche apparative Ausrüstung wurde dankenswerterweise an den Lehrstühlen für Mineralogie (Prof. Dr. O.W. Flörke) und Experimentalphysik VI (Prof. Dr. M. Rosenberg) der Ruhr-Universität Bochum und am Department of Chemical Engineering (Prof. Dr. J.B. Butt) der Northwestern University, Evanston, Ill., USA, zur Verfügung gestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Fe/Mn-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung wurden zur Hydrierung von Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch-Synthese) eingesetzt. Ihre Aktivitäten und Selektivitäten wurden in einem integral betriebenen katalytischen Festbettreaktor bestimmt. Ergänzende Untersuchungen zur Textur und Struktur dieser verwendeten Katalysatoren wurden mittels N_2 - und CO-Adsorption sowie Röntgenbeugung und Mößbauereffektspektroskopie durchgeführt.

2. Die Katalysatorvorläufer wurden durch kontinuierliche Fällung aus einer Fe/Mn-Metallsalzlösung bei 70°C und pH 9,4 hergestellt. Ihr Eisengehalt betrug 100 %, 97 %, 85 %, 53 % und 19 %; der Rest war Mangan. Die getrockneten Fällungen wurden pelletisiert und anschließend unter Argon 24 h bei 500°C kalzinieren und dann entweder bei 300°C oder 400°C mit Wasserstoff reduziert. Danach wurde die Synthese bei einem Druck von 11 bar mit einem Synthesegas der Zusammensetzung 25 % Ar, 25 % CO und 50 % H_2 durchgeführt. Nach einer Anfahrphase (225°C + 270°C; 15°C/Tag) wurde ein CO-Umsatzgrad von ca. 60 % eingestellt und die Aktivität und die Selektivitäten über 100 h verfolgt. Die erhaltenen Produkte, die gaschromatographisch analysiert wurden, setzten sich im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen zusammen.
3. Die Aktivität der Katalysatoren hing von ihrer Zusammensetzung und der angewandten Reduktionstemperatur ab. Zu Beginn der Anfahrphase nahm die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmendem Mangangehalt ab. Die höhere Reduktionstemperatur ergab aktivere Katalysatoren. Mit fortschreitender Betriebszeit desaktivierten die reinen Eisenkontakte sowie die bei der höheren Temperatur reduzierten Katalysatoren mit 97, 85 und 53 %

Eisen stärker als die bei 300°C reduzierten; die Katalysatoren mit 19 % Eisen änderten ihre Aktivität nur geringfügig.

4. Der wesentliche Selektivitätsunterschied der verschiedenen Fe/Mn-Katalysatoren lag in ihrer Hydrieraktivität. Die geringsten Hydrieraktivitäten, charakterisiert durch das erzielte Olefin/Paraffinverhältnis sowie den CH_4 -Anteil, wurden zu Beginn der Anfahrphase bei den Katalysatoren mit 97 und 85 % Eisen festgestellt. Mit zunehmendem Mangangehalt stieg die Hydrieraktivität an; eine Zunahme der Reduktionstemperatur von 300°C auf 400°C bewirkte hingegen eine Abnahme der Hydrieraktivität.
5. Als weitere Selektivitätsmerkmale dienten die Isomerenverteilungen der Butene, die sauerstoffhaltigen Verbindungen, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die Wassergaskonvertierung. Die 2-/1-Buten- wie auch die trans-/cis-2-Butenverhältnisse durchliefen in Abhängigkeit vom Mangangehalt ein Minimum. Die Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde durch eine geringere Reduktionstemperatur der Katalysatoren begünstigt; ihr Anteil an den insgesamt erhaltenen Produkten war jedoch gering. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Katalysatoren unterschieden sich nur gering. Es wurden Werte von 0,55 bis 0,60 für die C_1 - bis C_{10} - und etwa 0,8 für die C_{10} - bis C_{16} -Fraktionen erhalten. Die Wassergaskonvertierungsreaktion war bei allen Katalysatoren weit vom thermodynamischen Gleichgewichtswert entfernt.
6. Die kalzinierten Katalysatorvorläufer bestanden bei den manganarmen Proben aus mangansubstituiertem Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$) und bei den manganreichen Proben zusätzlich aus dem Bixbyit ($\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$). Nach der Reduktion

lag das Eisen in den bei 300°C reduzierten manganhaltigen Katalysatoren überwiegend in der Spinell- und der Wüstitphase, in den bei 400°C reduzierten Katalysatoren dagegen überwiegend in metallischer Form vor; die reinen Eisenkatalysatoren bestanden aus metallischem Eisen. Nach der Synthese lag das Eisen in den ϵ -, ϵ - und χ -Carbid- sowie in den Manganowüstit- und Spinellphasen vor. Die bei 300°C reduzierten synthesegeführten Katalysatoren enthielten mehr oxidische und weniger carbidische Phasen als die bei 400°C reduzierten Katalysatoren. Metallisches Eisen wurde nach ca. 190 Synthesestunden nur noch in den reinen Eisenkatalysatoren vorgefunden.

7. Die Ausbildung der verschiedenen Phasen kann teilweise über thermodynamische Berechnungen erklärt werden; sie zeigten, daß während der Anfahrphase bei niedrigen CO-Umsatzgraden reduktive und später bei steigenden Umsatzgraden für das Eisen oxidierende Bedingungen in der Produktgasatmosphäre vorliegen. In der reduktiven Synthesephase kann die Eisenspinellphase reduziert und carbidisiert werden, während unter oxidierenden Bedingungen metallisches Eisen bis zum Fe_3O_4 oxidiert werden kann.
8. Zur Synthese eingesetzte Katalysatoren mit einem höheren Gehalt an Manganowüstit- und Spinellphasen waren weniger aktiv als überwiegend metallisches Eisen enthaltende Katalysatoren. Mit zunehmendem Mangangehalt nahmen die Aktivitäten und die Zahl der aus CO-Chemisorptionsmessungen erhaltenen aktiven Zentren ab. Bezieht man die Aktivitäten der manganhaltigen Katalysatoren dagegen auf den Gesamteisengehalt und die BET-Oberfläche, werden bei gleicher Reduktionstemperatur der Katalysatoren vergleichbare Werte erhalten. Das Manganoxid besitzt somit keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Aktivität der Eisenphasen. Katalysatoren mit einem hohen Gehalt an Spinell-

und Manganowüstitphasen desaktivieren nicht während der Synthese. Nach 190 Synthesestunden werden die Aktivitäten vermutlich durch unterschiedliche Bedeckungen der Katalysatoroberfläche durch inaktiven Kohlenstoff sowie Kristalldefektstrukturen beeinflusst.

9. Die zu Beginn der Anfahrphase erhaltenen unterschiedlichen Hydrieraktivitäten können mit den Phasenzusammensetzungen und dem Einfluß des Mangangehalts der Katalysatoren erklärt werden. Oxidisches Eisen besitzt eine höhere Hydrieraktivität als metallisches Eisen. Die Wirkung des Manganoxids kann durch seine gegenläufigen Eigenschaften erklärt werden; einerseits kann als Trägermaterial eingesetztes Manganoxid durch einen energetischen Einfluß auf die aktiven Zentren des Katalysators die Hydrieraktivität senken; andererseits kann Manganoxid als wasserstoffübernehmendes Zentrum dienen. Bei geringen Mangangehalten überwiegt der energetische Einfluß des MnO und vermindert die Hydrieraktivitäten. Mit zunehmendem Mangangehalt erhöht sich die Zahl der wasserstoffübernehmenden Zentren und die Hydrieraktivität steigt an. Nach 190 Betriebsstunden bestehen die Katalysatoren zu einem großen Teil aus Eisen-carbidphasen und ihre Hydrieraktivität hängt nur noch wenig vom Mangangehalt ab.
10. Das mit zunehmender Hydrieraktivität der Katalysatoren ansteigende 2-/1-Butenverhältnis kann auf eine durch chemisorbierten Wasserstoff beschleunigte Isomerisierung über eine Alkyl-Zwischenstufe zurückgeführt werden.
11. Die für die verschiedenen Katalysatoren ermittelten unterschiedlichen Konvertierungsgrade können mit dem Verhalten des Wassers als Zwischenprodukt der Synthese erklärt werden. Weitergehende Zusammenhänge zwischen den Phasenzusammensetzungen und den Konvertierungsgraden ergaben sich nicht.

INHALTSVERZEICHNIS :	Seite
Zusammenfassung	
Tabellenverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	
Symbolverzeichnis	
1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens	2
2.1. Vorstellungen zum mechanistischen Ablauf	2
2.2. Katalysatoren	5
2.2.1. Katalysatorherstellung	6
2.2.2. Chemische Veränderungen des Katalysators während der Synthese	13
2.2.3. Zusammenhänge zwischen Festkörpereigenschaften und Aktivität sowie Selektivität	19
2.4. Schlußfolgerungen und Problemstellung	24
3. Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung	27
3.1. Katalysatorherstellung	27
3.1.1. Apparatur	27
3.1.2. Fällung des Katalysators	29
3.2. Syntheseversuche	32
3.2.1. Syntheseapparatur	32
3.2.2. Versuchsdurchführung	35
3.3. Analytik	37
3.4. Definition von Umsatzgrad und Selektivität	41
3.5. Fehlerbetrachtung	42
3.6. Reproduzierbarkeit der Synthesergebnisse	48

VIII

	Seite
4. Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse	52
4.1. Aktivität	59
4.2. Selektivitäten	68
4.2.1. Methanbildung	68
4.2.2. Olefin/Paraffinverhältnis	71
4.2.3. Isomerenbildung der Olefine	77
4.2.4. Konvertierungsreaktion	80
4.2.5. Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	84
4.2.6. Sauerstoffhaltige organische Verbindungen	90
5. Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen	96
6. Diskussion der Ergebnisse	103
6.1. Zusammenfassung der Ergebnisse	103
6.2. Änderungen der Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren während der Vorbehandlung und der Synthese	105
6.3. Einfluß der Feststoffeigenschaften auf die Aktivität der Katalysatoren	112
6.4. Einfluß der Feststoffeigenschaften auf die Hydrieraktivität	120
6.5. Zusammenhänge zwischen der Butenisomerisierung und den Festkörpereigenschaften der Katalysatoren	124
6.6. Die Konvertierungsreaktion	128
7. Schlußfolgerungen und Ausblick	131
Literaturverzeichnis	134
Anhang	140

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite	
3-1	Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien in Massen%, nach Angaben der Hersteller	30
3-2	Fällungs- und Trocknungsbedingungen	31
3-3	Zusammensetzung der erhaltenen Katalysatoren (Angaben in at % bezogen auf die Summe der Metallionen)	31
3-4	Zuordnung der entstehenden Produkte auf die drei Analysenverfahren	37
3-5	Prozentuale Massenverteilungen der Kohlenwasserstoffe auf die jeweiligen Fraktionen am Beispiel der Bilanz für Katalysator Fe-100a	40
3-6	Synthesebedingungen und die maximalen Toleranzen	42
3-7	Nicht kondensierte Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen am Beispiel der Ergebnisse des Katalysators Fe-85a	44
3-8	Verteilung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in der H ₂ O- und Kohlenwasserstoffphase	45
3-9	Relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Eichfaktoren	46
3-10	Relative Standardabweichungen bei der Analyse aus der Gasphase	47
3-11	Fehlerabschätzung von Umsatzgrad und Selektivität	47
3-12	Reproduzierbarkeit von Aktivitäten und Kohlenwasserstoffselektivitäten für Katalysator Fe-100b (Versuch I und II)	48
3-13	Reproduktionsmessungen zum Verhältnis sauerstoffhaltiger Verbindungen zu KW jeweils gleicher C-Zahl	49
3-14	Vergleich der Synthesergebnisse des Katalysators Fe-53b (I; 52,8 % Fe, 47,2 % Mn) mit den Ergebnissen des unter ähnlichen Bedingungen wiederholten Versuchs (II; 51,7 % Fe, 48,3 % Mn)	50

	Seite	
4-1	Vorbehandlungs- und Synthesebedingungen des zu Voruntersuchungen eingesetzten Katalysators (Zusammensetzung 40,3 % Fe; 59,7 % Mn)	53
4-2	Aktivität und Selektivität der zu Voruntersuchungen eingesetzten Katalysatoren	55
4-3	Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Syntheseversuche	58
4-4	Änderungen der CO-Umsatzgrade zu Beginn der Anfahrphase	60
4-5	Aktivitätsänderungen während der Anfahrphase bei zwei verschiedenen Temperaturen	62
4-6	Methanselektivitäten der bei 300°C (a) und 400°C (b) reduzierten Katalysatoren während der Anfahrphase (0 bis ca. 75 h)	69
4-7	Einfluß des Umsatzgrades auf das Olefin/Paraffinverhältnis bei 270°C und ca. 180 Betriebsstunden	72
4-8	Experimentell ermittelte Partialdruckverhältnisse K_p für die Konvertierungsreaktion bei der Raumgeschwindigkeit 500 h ⁻¹	82
4-9	Werte für K_x bei der Raumgeschwindigkeit 500 h ⁻¹	83
4-10	Mittelwerte der Wachstumswahrscheinlichkeit α über 100 h bei 270°C. Die angegebenen Toleranzen wurden aus den Standardabweichungen der Regressionskoeffizienten nach /99/ ermittelt; Gleichungen siehe Anhang A-3	86
4-11	Wachstumswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Standzeiten und Umsatzgraden, ermittelt aus den C ₁ -, C ₃ - und C ₄ -KW	87
4-12	Über 100 h gemittelte Werte der Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen	91
4-13	Selektivitätsverhältnisse sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen	92
5-1	Innere Oberfläche und Struktur der Feststoffe nach dem Kalzinieren	97

	Seite	
5-2	Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen nach der Reduktion	99
5-3	BET-Oberflächen und Verteilung des Eisens auf die Phasen der synthesegeführten Kontakte	102
6-1	Aus experimentellen Daten bei bestimmten Betriebszuständen ermittelte Partialdruckquotienten $K_p, Red.$	109
6-2	Gegenüberstellung von Aktivitäten und Feststoffeigenschaften der Katalysatoren zu Beginn der Anfahrphase	114
6-3	Aktivitäten und Feststoffeigenschaften nach ca. 190 Betriebsstunden	116
6-4	CO-Chemisorptionswerte der kalzinierten Katalysatoren nach dem Ausheizen bei 300°C unter Stickstoffatmosphäre bzw. im Vakuum, sowie nach der Reduktion bei 300°C oder 400°C. Angaben in Zahl der adsorbierten CO-Moleküle pro Oberflächeneinheit ($NO/10^{18} m^{-2}$) /96/	117
6-5	Hydrieraktivitäten und Phasenzusammensetzungen zu Beginn der Anfahrphase	121
A-1	Verwendete Trennsäulen	141
A-2	Analysenbedingungen	141
A-3	Zuordnung der Peaks aus Abbildung A-1 sowie Auflistung der Retentionszeiten und Responsefaktoren	142
A-4	Analysenbedingungen	144
A-5	Temperaturprogramme des Säulenofens	144
A-6	Retentionszeiten der n-Alkane bei den verschiedenen Temperaturprogrammen, sowie Auflistung der spezifischen Eichfaktoren	145
A-7	Analysenbedingungen	149
A-8	Temperaturprogramm des Säulenofens	149
A-9	Zuordnung der Peaks aus Abbildung A-4 sowie Auflistung der Retentionszeiten und spezifischen Eichfaktoren	149
A-10/ A-16	Synthesergebnisse	157

<u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u>		Seite
3-1	Apparatur zur kontinuierlichen Katalysatorfällung	28
3-2	Syntheseapparatur	33
3-3	Zu den Syntheseversuchen eingesetzter Rohrreaktor	34
4-1	Umsatzgradänderungen bei der Temperaturerhöhung und Senkung für die zu Voruntersuchungen eingesetzten Katalysatoren (RG 500 h ⁻¹)	54
4-2	Selektivitäten der C ₁ - bis C ₄ -Kohlenwasserstoffe bei 260°C Synthesetemperatur in Abhängigkeit von den eingestellten Umsatzgraden (Katalysator b)	56
4-3	Abhängigkeit der Olefin/Paraffinverhältnisse bei 260°C vom Umsatzgrad (Katalysator b)	56
4-4	Anfangsaktivitäten in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Katalysatoren bei 230°C, der RG 500 h ⁻¹ und einer Betriebszeit von ca. 10 h	61
4-5	Aktivitäten in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei 260°C der RG 500 h ⁻¹ und einer Betriebszeit von ca. 55 h	63
4-6	Aktivitätsänderungen der Katalysatoren mit der Betriebszeit bei 270°C Synthesetemperatur	66
4-7	Aktivitäten in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei 260°C, der RG 500 h ⁻¹ und einer Betriebszeit von ca. 190 h	67
4-8	Methanselektivitäten der Katalysatoren bei 270°C nach einer Betriebszeit von ca. 80 und 180 h	70
4-9	Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei 230°C und der RG 500 h ⁻¹ nach einer Betriebszeit von ca. 10 h (Werte bei 80 % Mn: 240°C und ca. 20 h)	73

	Seite
4-10 Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Katalysatoren bei 270°C und X _{CO} 60% nach einer Betriebszeit von ca. 80 h	74
4-11 Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Katalysatoren bei 270°C und X _{CO} = 60% nach einer Betriebszeit von ca. 180 h	75
4-12 Verhältnisse von 2-Buten zu 1-Buten in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei verschiedenen Standzeiten und Temperaturen (Werte bei 80 % Mn im obersten Diagramm: T=240°C, t=20 h)	78
4-13 Trans/cis-2-Butenverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei verschiedenen Standzeiten und Temperaturen (Werte bei 80 % Mn im obersten Diagramm: T=240°C, t=20 h)	79
4-14 Produktverteilungen der C ₁ - bis C ₁₆ - Fraktionen	85
4-15 Verhältnisse der Selektivitäten sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen der C ₃ - und C ₄ -Fraktionen für die bei 300°C reduzierten Katalysatoren	93
4-16 Verhältnisse der Selektivitäten sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen der C ₃ - und C ₄ -Fraktionen für die bei 400°C reduzierten Katalysatoren	94
6-1 Abhängigkeit des aus den Partialdrücken der Komponenten H ₂ , CO, H ₂ O und CO ₂ abgeschätzten Reduktionspotentials vom CO-Umsatzgrad. Die Berechnung erfolgte aus der Stöchiometrie der Umsetzung des hier eingesetzten Synthesegases mit der Zusammensetzung 25 % CO, 25% Ar und 50% H ₂ zu Methan	108
6-2 Abhängigkeit des 2/1-Butenverhältnisses von der jeweils zugehörigen Hydrieraktivität der Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Standzeiten	125

XIV

	Seite	
6-3	Abhängigkeit des trans/cis-2-Butenverhältnisses von der jeweils zugehörigen Hydrieraktivität der Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Standzeiten	126
6-4	Konvertierungsgrade in Abhängigkeit vom zugehörigen Umsatzgrad zu Kohlenwasserstoffen der verschiedenen Katalysatoren bei 230°C und 260°C Synthesetemperatur	129
A-1	Analyse der C ₁ - bis C ₄ - KW, CO, CO ₂ , Ar und H ₂	143
A-2	Analyse der KW aus der Gasphase nach Bedingung I	146
A-3	Analyse der Öle und Wachse nach Bedingung III	146
A-4	Gaschromatogramm der Analyse der sauerstoffhaltigen Verbindungen	151

SYMBOLVERZEICHNIS

f_{Eich}	Gerätespezifischer Eichfaktor	
f_i	Substanzspezifischer Eichfaktor	
F_i	Maß für die Fläche der Komponente i	
G	Gibbs-Energie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
i	C-Zahl der Komponente i	
K	Verteilungskoeffizient	
K_K	Konvertierungsgrad	
K_P	Gleichgewichtskonstante	
K_P^i	Experimentell ermittelte Partialdruckverhältnisse	
m	Masse	g
n	C-Zahl (bei der SF-Verteilung)	
n	Mol	mol
\dot{n}_i	Molenstrom der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
N	Anzahl der Wertepaare	
P_i	Partialdruck der Komponente i	bar
P	Gesamtdruck	bar
P^*	Dampfdruck der reinen Komponente i	bar
Q	Fehlerquadratsumme	
R	Thermischer Responsefaktor	
RG	Raumgeschwindigkeit	h^{-1}
S_i	Selektivität der Komponente i	%
S_{BET}	BET-Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
t	Zeit (Betriebszeit)	h
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
UZ	Umschlagszahl	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
V	Volumen	ml
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$
x_i	Molenbruch der Komponente i	
X_{CO}	CO-Umsatzgrad	%
X_{KW}	CO-Umsatzgrad zu Kohlenwasserstoffen	%
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	c
σ	Standardabweichung	

1. EINLEITUNG

Auf der Suche nach Alternativen zu Erdöl als Basis zur Herstellung von Chemierohstoffen wurden seit 1974 die Bemühungen verstärkt, die Chemie auf Kohlebasis weiterzuentwickeln. Als Konzept bot sich dazu z.B. die Umsetzung der Kohle in Synthesegas an, das dann nach dem bereits seit 1926 bekannten Verfahren der Fischer-Tropsch (FT) Synthese /1/ zu organischen Produkten umgesetzt werden kann. Die ursprünglich zur Herstellung von Benzin und Dieselöl konzipierte FT-Synthese ist gegenwärtig aber nur unter besonderen politischen und marktwirtschaftlichen Voraussetzungen wie z.B. in Südafrika rentabel. Wirtschaftlich interessant erschien es jedoch, die Selektivität an C_2 - bis C_4 -Olefinen oder auch C_{12} - bis C_{18} -1-Alkenen /2/ sowie Kthanol oder Acetaldehyd /3/ zu erhöhen. Diese Zielsetzung wurde durch zahlreiche Versuche zur Verfahrens- und Katalysatoroptimierung zu erreichen versucht. Aus wissenschaftlicher Sicht wird seitdem angestrebt, zu einem besseren Verständnis des Ablaufs der FT-Reaktion sowie der Wirkungsweise der verschiedenen ausgeprüften Katalysatoren zu gelangen.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von Fe/Mn-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung, der Vorbehandlung sowie der Betriebszeit in einem katalytischen Festbettreaktor untersucht. Zur Interpretation des Syntheseverhaltens wurden Informationen über die Katalysatorstruktur, die durch Röntgenstrukturanalyse, Mößbauerspektroskopie und thermogravimetrische Messungen erhalten wurden, herangezogen.

2. STAND DES WISSENS

Bei der Umsetzung von CO und H₂ können eine Vielzahl organischer Produkte wie z.B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren gebildet werden /4/. So dienen Gemische aus CO und H₂ auch als Ausgangsstoff verschiedener Verfahren wie z.B. der Methanolherstellung, der FT-Synthese oder der Methanisierung /5/. Der Vergleich der Prozeßbedingungen zeigt, daß je nach Wahl z.B. des Drucks, der Temperatur, des CO/H₂-Verhältnisses und besonders des Katalysators das erhaltene Produktspektrum in sehr unterschiedliche Richtungen gelenkt werden kann. Unter den Bedingungen der FT-Synthese werden überwiegend geradkettige Kohlenwasserstoffe gebildet.

Da im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit das Syntheseverhalten unterschiedlicher Katalysatoren stand, werden im folgenden Festkörper- sowie katalytische Eigenschaften typischer FT-Kontakte erläutert; weiterhin werden Korrelationen zwischen diesen beiden Größen aufgezeigt. Da es nicht das Ziel dieser Arbeit ist, zu mechanistischen Vorstellungen in der FT-Synthese beizutragen, soll der Mechanismus der Reaktion nur soweit erläutert werden, wie es zum Verständnis der Produktbildung in der FT-Reaktion erforderlich ist. Zu einer ausführlicheren Darstellung und Diskussion wird auf Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen /6,7,8/.

2.1. Vorstellungen zum mechanistischen Ablauf

Zur Interpretation der Bildung organischer Produkte in der FT-Synthese wurden drei Grundtypen mechanistischer

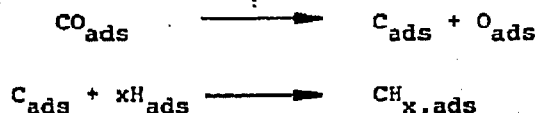
Vorstellungen entwickelt.

- o Das Carbidmodell formuliert den Kettenstart ausgehend von dissoziativ adsorbiertem CO mit anschließender Hydrierung und Polymerisierung der gebildeten CH_x -Gruppen /1,8/.
- o Das Kondensationsmodell geht von einer enolischen Zwischenstufe aus und erklärt den weiteren Kettenaufbau durch einen Kondensationsmechanismus /9,10/.
- o Das Insertionsmodell formuliert den Kettenstart durch Einschub von CO in eine Metall-Wasserstoffbindung. Nach Dissoziation und Hydrierung dieses Primärkomplexes erfolgt der Kettenaufbau durch Insertion von CO in die Metall-Alkyl-Bindung /11,12/.

Neuere mechanistische Vorstellungen gehen vergleichbar zu Fischers ursprünglich angenommenem Carbidmodell /1/ von einer dissoziativen CO-Adsorption mit nachfolgender Hydrierung des Oberflächencarbids aus. So zeigte z.B. die Umsetzung von an FT-Katalysatoren präadsorbiertem ^{13}C mit Wasserstoff zu Methan /13/ und höheren Kohlenwasserstoffen /14/, daß sowohl wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit als auch der erhaltenen Produktverteilung carbidischer Kohlenstoff als Ausgangspunkt der Synthese anzunehmen ist. Brady und Pettit /15/ wiesen durch Bildung von FT-Produkten bei der Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Wasserstoff an FT-Katalysatoren die Beteiligung von Carbenen an der Produktbildung nach. Weitere spektroskopische Untersuchungen /16/ sowie Versuche zur Deuterierung von Adsorbaten /17/ deuteten ebenfalls auf die Gegenwart von CH_x , $x = 1$ oder 2 als Zwischenstufe der FT-Synthese; dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die zur Methan-

bildung erhalten wurden /18/.

Somit läßt sich der Kettenstart mit einer dissoziativen CO-Adsorption und Bildung einer CH_x -Spezies nach Sachtler /91/ folgendermaßen formulieren:



Als Kettenfortpflanzungsschritt wird die Insertion von CH_x in eine Metall-Alkyl-Bindung postuliert:



Der Kettenabbruch erfolgt für $x = 2$ gemäß



oder



Als Kettenfortpflanzungsschritt wird neben der Insertion von CH_x -Einheiten auch der Einschub von CO in die Metall- $(\text{CH}_x)_n$ -Bindung vorgeschlagen /7,19/. Berücksichtigt man, daß je nach Wahl des Katalysators und der Prozeßbedingungen z.B. vorwiegend Alkohole oder aber fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe aus der Reaktion zwischen CO und H_2 gebildet werden können, so kann dieser Selektivitätsunter-

schied als ein Hinweis auf eine denkbare Parallelität oder Verknüpfung möglicher Mechanismen angesehen werden.

Neben den mechanistischen Vorstellungen zum Kettenaufbau wurde von Herington /20/ und Anderson /21/ ein mathematischer Ansatz zur Beschreibung der Produktverteilung entwickelt, der einer bereits zuvor von Schulz /22/ und Flory /23/ für Polymerisationsreaktionen formulierten Gleichung entspricht. Unter der Annahme einer bestimmten, von der C-Zahl unabhängigen Wahrscheinlichkeit des Weiteraufbaus bzw. Abbruchs einer wachsenden Kohlenwasserstoffkette ergibt sich folgender Ausdruck zur Berechnung der Wachstumswahrscheinlichkeit α :

$$m_n'' = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \cdot n \cdot \alpha^n$$

Durch Auftragung von $\ln(m_n/n)$ gegen n läßt sich aus der Steigung der erhaltenen Geraden α berechnen. Die Wachstumswahrscheinlichkeit α ist eine formale Größe zur Beschreibung der C-Zahl-Verteilung bei der FT-Synthese.

2.2. Katalysatoren

Gasförmiges CO ist sehr reaktionsträge gegenüber H_2 oder anderen reduzierenden Agentien. Seine Reaktivität bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen wird vor allem durch die Metalle der 8. Nebengruppe katalysiert /24/. Innerhalb dieser Gruppe haben sich besonders Kontakte auf Nickel-, Kobalt- und Eisenbasis bewährt. Die Kohlenwasserstoffbildung kann jedoch auch an Elementen außerhalb der 8. Nebengruppe, wie z.B. dem Molybdän /25/ katalysiert werden.

Während der Synthese können besonders an Eisenkatalysatoren chemische Veränderungen beobachtet werden. Ausgehend von metallischem Eisen wurde sowohl die Bildung von Eisencarbiden als auch Eisenoxiden beobachtet /26/. Im folgenden soll nun die Herstellung von Eisenkatalysatoren sowie die Änderung ihrer festkörperchemischen sowie katalytischen Eigenschaften während der Synthese näher erläutert werden. Insbesondere sollen auch Kenntnisse über durch Manganoxid modifizierte Eisenkatalysatoren, wie sie von Kölbel und Tillmetz /27/ sowie Büssemeier et al. /28/ entwickelt wurden, behandelt werden.

2.2.1. Katalysatorherstellung

In diesem Abschnitt wird zunächst auf wichtige Herstellungsmethoden von Katalysatoren eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf die Herstellung von Fällungskatalysatoren gelegt wird. Im folgenden wird der Einfluß der sich an die Fällung anschließenden thermischen sowie reduktiven Behandlung auf die Eigenschaften der Feststoffe erläutert.

Wesentliche Ziele bei der Herstellung von Katalysatoren sind im allgemeinen, einen wenig kristallinen Kontakt mit hoher Oberfläche und besonders bei Mehrkomponentenkatalysatoren ein homogenes Produkt zu erhalten /29/. Als wichtigste Herstellungsmethoden werden dazu eingesetzt:

- o Mechanisches Mischen von Oxiden oder zersetzbaren Verbindungen mit anschließender thermischer Nachbehandlung (Sinter- bzw. Schmelzkatalysatoren),
- o Imprägnierung von Trägern,
- o Fällung aus wässrigen Lösungen.

Zur Erzielung von homogenen Gemischen und der Ausbildung von Mischoxiden werden mechanisch gemischte Ausgangskomponenten bei hohen Temperaturen kalziniert. So ist z.B. zur Ausbildung von Fe/Mn-Mischoxiden aus mechanisch gemischten Oxiden nach Kedesdy und Tauber /30/ eine Kalzinierungstemperatur von etwa 700°C erforderlich. Wie Untersuchungen an z.B. Eisenmischoxiden zeigen /31/, besitzen auf diese Weise hergestellte Katalysatorvorläufer meist sehr geringe BET-Oberflächen.

Die Vorteile der auf naßchemischem Weg hergestellten Trägerkontakte liegen vor allem in der Möglichkeit, die Porenstruktur und die Oberfläche des Kontakts durch die Wahl des Trägers zu beeinflussen. Mögliche Einflüsse des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften der aktiven Komponente können jedoch unerwünscht sein und somit den Einsatz von Trägerkontakten ausschließen. Zu einer ausführlicheren Diskussion über die Herstellung von Trägerkatalysatoren sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen /33,34/.

Die Katalysatorherstellung durch Fällung aus wässrigen Lösungen erweist sich zwar durch die Vielzahl genau einzuhaltender Herstellungsbedingungen als schwierig, andererseits vergrößern sich aber auch die Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung. Wichtige Einflußgrößen bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren sind im allgemeinen der pH-Wert, die Temperatur und Dauer der Fällung sowie die in der Lösung enthaltenen Fremdionen /35,39/.

Bei der Herstellung von Eisenfällungskatalysatoren für die FT-Synthese wurde besonders der Einfluß des pH-Werts auf den erhaltenen Katalysatorvorläufer untersucht /36,37,41/. Frisch gefällte Eisenhydroxide können positive oder negative Ladungen /40/ tragen. Nach Rähse /37/ werden bei 100°C unterhalb von pH 6,7 positiv und oberhalb dieses Wertes negativ geladene Gele erhalten. In der Nähe des isoelektrischen Punktes gefällte Eisenhydroxide adsorbierten deutlich weniger Alkali als negativ geladene Gele. Weiter erhöhte sich bei negativen Gelen die Auswaschbarkeit von Nitrationen /36/ und die Filtrationsgeschwindigkeit der Fällungen /41/. Aus Untersuchungen der Reflexschärfe von Röntgenogrammen bei 110°C getemperter Proben wird eine im Bereich von Fällungs-pH-Wert 4,6 bis 7,4 zunehmende und bis pH 7,9 wiederum abnehmende Kristallinität der Eisenhydroxide abgeleitet /36/. Proben mit besonders kleinen Kristalliten (pH 4,6 und 5,5) zeigten jedoch nach Ende der Katalysatorvorbehandlung die größten Kristallite. Die im pH-Bereich von 6,9 bis 7,9 gefällten kaliumdotierten Eisenkatalysatoren wiesen eine deutlich höhere Aktivität als ein bei pH 6,4 gefällter Katalysator auf. Fe/Mn-Katalysatoren wurden bei pH 7 /42/, pH 8 /43/ oder auch pH > 9 /44/ gefällt. Der Einfluß des Fällungs-pH-Werts auf die Feststoff- und Syntheseigenschaften wurde an diesem System bisher jedoch noch nicht untersucht.

Die Fällungstemperatur beeinflusst den isoelektrischen Punkt der gefällten Eisenhydroxidgele. Während Rähse /37/ bei 100°C den isoelektrischen Punkt bei pH 6,7 erhält, wird er bei 22°C bei einem pH-Wert von etwa 8,6 erhalten /38/. Eine erhöhte Fällungstemperatur steigert außerdem die Filtriergeschwindigkeit, fördert jedoch wie auch eine zunehmende Verweilzeit der Fällungen in der Ursprungslösung die Kristallinität der zunächst amorphen Niederschläge /39/.

Wegen möglicher unvollständiger Auswaschbarkeit der Fremdionen z.B. in gefällten Eisenhydroxiden /36,37/ ist die Art der eingesetzten Metallsalzlösung (z.B. Nitrate, Chloride, Sulfate, Acetate) und Fällungsmittel (z.B. Na_2CO_3 , NaOH , NH_4OH) von Bedeutung. Um eine mögliche Promotorwirkung dieser restlichen Fremdionen in der Synthese auszuschließen, werden thermisch leicht zersetzbare Nitrat- oder Ammoniumverbindungen bei der Katalysatorherstellung oft bevorzugt. So wurden Fe/Mn-Fällungskatalysatoren aus Metallnitratlösungen mit NH_4OH gefällt /42-44,48/.

Die Herstellung von Fällungskatalysatoren erfolgt entweder satzweise durch Zugabe der Metallsalzlösung zum Fällungsmittel (vgl. z.B. /49/) oder halbkontinuierlich unter gleichzeitiger Zugabe aller Reaktanden in das Fällungsgefäß /46/, oder kontinuierlich bei paralleler Zugabe der Reaktanden und gleichzeitigem Abzug der gebildeten Suspension aus dem Fällungsgefäß /47,48/. Wegen der Möglichkeit, wichtige Einflußgrößen wie den pH-Wert und die Verweilzeit in der wäßrigen Lösung konstant zu halten, ist die kontinuierliche Fällung den anderen Verfahren jedoch vorzuziehen.

Die thermische Behandlung der erhaltenen Katalysatorvorläufer bietet die Möglichkeit, die Textur (vgl. z.B. /31/) sowie die Phasenzusammensetzung (vgl. z.B. /30,47,50/) der Feststoffe zu beeinflussen. Ausgehend von gefälltem Eisenhydroxid bestimmten Bhattacharyya und Datta /51/ mit differentialthermoanalytischen (DTA)-Untersuchungen ab 102°C die endotherme H_2O -Abgabe und bei 385°C die exotherme Kristallisation zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bei der Kalzinierung von $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ -Oxiden bei Temperaturen oberhalb von 700°C wurde sowohl die Bildung von Mischoxiden als auch die Existenz einer Mischungslücke beobachtet /30,50/. Bei 700°C ist ca. 5 % Mn_2O_3 in Fe_2O_3 und ca. 40 % Fe_2O_3 in Mn_2O_3

löslich. Bei Mischungen mit etwa 5 bis 60 % Fe_2O_3 in Mn_2O_3 lagen mangansubstituierte Eisenoxide und eisensubstituierte Manganoxide nebeneinander vor. Untersuchungen unterhalb 700°C an gemeinsam gefällten Fe/Mn-Oxiden (48 % Fe, 52 % Mn) zeigten bei 120°C einen wenig kristallinen Festkörper. Bei ca. 250°C wurde $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ röntgenographisch nachgewiesen, das sich bei 450°C in kubisches Mn_2O_3 umwandelte. Bei 500°C wurde neben kubischem Mn_2O_3 ebenfalls $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erhalten. In beiden Kristallgittern konnten Mangan- bzw. Eisen-Fremdionen festgestellt werden /47/.

Da Fe_2O_3 als nicht syntheseaktiv angesehen wird (vgl. z.B. /52/) werden die nach dem Kalzinieren erhaltenen oxidischen Katalysatorvorläufer zur Erzielung einer für die FT-Synthese aktiven Oberfläche im allgemeinen einer weiteren, reduktiven Vorbehandlung unterworfen.

Krebs et al. /53/ untersuchten an einem bei 500°C mit Wasserstoff reduzierten Fe_3O_4 -Schmelzkatalysator die maximale Anfangsaktivität in Abhängigkeit von der Reduktionszeit. Mit zunehmender Reduktionszeit durchlief die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren ein Maximum. Aufgrund von Oberflächenuntersuchungen interpretieren die Autoren die zunächst ansteigende Aktivität mit einer Zunahme der syntheseaktiven Oberfläche mit der Reduktionszeit. Die mit weiter erhöhter Reduktionszeit wieder abnehmende Anfangsaktivität wird auf die Sinterung der Eisenpartikel während der Reduktion zurückgeführt. An einem Eisen-Schmelzkatalysator für die Ammoniak-Synthese wurde ebenfalls zunächst eine Oberflächenzunahme mit der Reduktionszeit festgestellt, die bei hohem Reduktionsgrad jedoch wieder etwas abnahm /54/.

Zur Verminderung der Sinterung können strukturstabilisierende Verbindungen wie z.B. Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder MgO zugesetzt werden /55/. Mit dem Einbau einer zweiten Komponente kann jedoch die Kinetik der Reduktion beeinflusst werden /55,56/ und somit bei gleichen Reduktionsbedingungen zu einem geringeren Reduktionsgrad führen. Bei der Reduktion von Eisenoxid mit Wasserstoff kann besonders bei niedrigeren Temperaturen und geringen Strömungsgeschwindigkeiten des Gases das durch die Reduktion gebildete Produktwasser die Reduktionsgeschwindigkeit erheblich vermindern /57/.

Nach Röntgenuntersuchungen unter verschiedenen Bedingungen reduzierter Fe/Mn-Oxide /47/ verläuft die Reduktion der Oxide über die Zwischenprodukte Fe/Mn-Spinell und FeO/MnO zum metallischen Fe und MnO. 1 h bei 402°C kalzinierte und anschließend 16 h bei 350°C reduzierte Fe/Mn-Oxide wiesen mit α -Fe und MnO jeweils die Endprodukte der Reduktion auf /43/. Nach Untersuchungen bei 500°C 18 h reduzierter Fe/Mn-Oxide können geringe Mengen unreduzierten Eisenoxids in der MnO-Phase gelöst sein /44/. Nach unvollständiger Reduktion von Fe/Mn-Oxiden bei 300°C wurde bei 3 % Mangan-gehalt ein Fe/Mn-Spinell und bei 81 % Mangan-gehalt ein Manganowüstit als Hauptphase gefunden /58/.

Jensen /44/ stellte nach Oberflächen- und Volumenuntersuchungen bei 500°C reduzierter Fe/Mn-Oxide verschiedener Zusammensetzungen ein Modell auf, das bei geringem Mangan-gehalt eine Anreicherung von MnO auf der metallischen Eisenoberfläche postuliert. Bei hohem Mangan-gehalt wird angenommen, daß ein Großteil des Eisens vom Manganoxid eingekapselt und ein geringerer Teil auf der Oberfläche des im Überschuß vorhandenen Manganoxids vorzufinden ist.

Es kann zusammengefaßt werden, daß bei der Katalysatorherstellung jeder der drei Arbeitsgänge wie das Herstellen

der Ausgangsstoffe durch z.B. Fällern oder mechanisches Mischen, sowie das Kalzinieren und Reduzieren die Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen kann.

Fällungskatalysatoren gewährleisten die Herstellung eines homogenen Produkts bei niedrigen Temperaturen und somit hoher BET-Oberfläche. Bei der Fällung von Eisenkatalysatoren bei pH-Werten ≥ 7 wurden aktivere Katalysatoren als bei der Fällung in saurer Lösung erhalten. Da die Kristallinität und die Adsorption von Fremdionen durch den Fällungs-pH-Wert beeinflusst werden können, ist zur reproduzierbaren Katalysatorherstellung die Fällung bei konstantem pH-Wert unter Einsatz einer kontinuierlich betriebenen Fällungsapparatur empfehlenswert.

Durch das Kalzinieren können vor allem die BET-Oberfläche und die Phasenzusammensetzung der Feststoffe verändert werden. Bei 700°C existiert bei Fe^{III}/Mn^{III}-Mischoxiden eine Mischungslücke im Bereich von ca. 5 bis 60 % Fe₂O₃ in Mn₂O₃. Bei 500°C lag bei einem 48 % Fe und 52 % Mn enthaltenden Katalysator mangansubstituiertes α -Fe₂O₃ und eisensubstituiertes kubisches Mn₂O₃ vor. Umfassende Untersuchungen über das Mischungsverhalten von Fe₂O₃ und Mn₂O₃ bei 500°C oder tieferen Temperaturen sind bisher nicht bekannt geworden.

Durch Reduktion werden aus ihren oxidischen Vorläufern syntheseaktive Katalysatoren erhalten. Ab etwa 350°C werden Fe^{III}/Mn^{III}-Mischoxide mit Wasserstoff zu elementarem Fe und FeO/MnO-Mischoxiden reduziert. Bei 300°C wurden bei geringem Mangan Gehalt überwiegend Fe/Mn-Spinelle und bei höherem Mangan Gehalt Manganowüstite erhalten.

2.2.2. Chemische Veränderungen des Katalysators während der Synthese

Im folgenden werden Untersuchungen von chemischen Umwandlungen der Volumenphasen sowie der Oberfläche von Eisen- und soweit bekannt Eisen/Mangan-Katalysatoren während der Synthese erläutert. Abschließend werden die an Eisenkatalysatoren zu erwartenden Umwandlungen der Volumenphasen in einem Reaktionsschema zusammengefaßt.

Chemische Veränderungen der Volumenphase

Erste Untersuchungen chemischer Veränderungen von Eisenkatalysatoren bei dem Betrieb unter hohen Synthesegasdrücken und hohen CO-Umsatzgraden wurden vor allem von Anderson et al. /26/, Malan et al. /59/, Kölbl /45/ und Shultz et al. /60/ durchgeführt.

Anderson und Mitarbeiter /26/ gingen von einem zu 97,7 % reduzierten Eisenschmelzkatalysator aus und verfolgten die Phasenänderungen des Eisens in einem Langzeitversuch über 2400 h: Die Synthese erfolgte bei einem Druck von 7,8 bar, einem CO/H₂-Verhältnis von 1 und CO-Umsatzgraden zwischen 50 und 80%. Die Festkörperuntersuchungen wurden mittels magnetochemischer Analyse sowie Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Innerhalb der ersten 600 h wurde das metallische Eisen etwa zu einem Drittel zu Fe₃O₄ oxidiert. Parallel zur Oxidation des Fe erfolgte innerhalb der ersten 100 h die Ausbildung einer carbidischen Phase, die als χ -Carbid identifiziert wurde und etwa 25 % des Gesamteisens enthielt. Im weiteren Verlauf des Versuchs stieg der Anteil des Spinells bei gleichzeitiger Verminderung des Eisens und Eisencarbids geringfügig an. Metallisches Eisen wurde noch zu etwa 10 % nach 2400 h vorgefunden. Wegen vermutlich unzureichender Feldstärken bei der magnetochemischen Analyse konnte etwa ein Drittel des Gesamteisens

nicht nachgewiesen werden und wurde von den Autoren als nichtmagnetisches Eisen bezeichnet.

Malan et al. /59/ untersuchten ebenfalls einen mit Wasserstoff reduzierten Fe_3O_4 -Schmelzkatalysator und bestätigten Anderson's Ergebnisse. Standzeit und Betriebsbedingungen wurden von den Autoren jedoch nicht spezifiziert.

Im Gegensatz zu diesen zu Synthesebeginn als metallisches Eisen vorliegenden Katalysatoren setzte Kölbel /45/ einen Fe_2O_3 -Fällungskatalysator ein, den er direkt mit Synthesegas behandelte. Im syntheseaktiven Zustand fand er mit magnetochemischer Analyse und Röntgenstrukturuntersuchungen Fe_3O_4 , Eisencarbide und elementaren Kohlenstoff.

Shultz und Mitarbeiter /60/ carbidisierten einen reduzierten mit 1,2 % Cr_2O_3 , 0,85 % K_2O , 6,8 % MgO und 0,9 % SiO_2 dotierten Eisenschmelzkatalysator vor Synthesebeginn. Bei verschiedenen Syntheseversuchen bei Drücken im Bereich von 7,8 bis 21,4 bar, einem CO/H_2 -Verhältnis von 1 und höheren, jedoch nicht genau angegebenen CO-Umsatzgraden beobachteten sie die Oxidation des χ -Carbids zum Eisenspinell. Parallel dazu konnten geringe Mengen an Carbonaten nachgewiesen werden, die von den Autoren mit der Bildung von MgCO_3 erklärt werden.

Rähse et al. /36/ bestätigten die mögliche Oxidation der Eisencarbide zum Eisenspinell. In der Drucksynthese fanden sie ausgehend vom metallischen Eisen nach ca. 1 h Betriebszeit α -Fe und ϵ - Fe_2C . Nach 170 h Syntheselaufzeit war in den Röntgendiagrammen nur noch Fe_3O_4 nachweisbar. Die Synthesebedingungen werden jedoch nicht näher erläutert.

Bei hohen CO-Umsatzgraden und höheren Synthesegasdrücken wurde somit von mehreren Autoren übereinstimmend die parallel verlaufende Oxidation und Carbidisierung des anfangs metallischen Eisens beobachtet. Geringe Mengen metallisches Eisen wurden jedoch noch nach ca. 2400 Betriebsstunden vorgefunden. Eisencarbide können während der Synthese zu Eisenspinellen oxidiert werden.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Feststoffuntersuchungen von Eisenkatalysatoren mit der Mößbauereffekt-spektroskopie (MES) nach dem Synthesebetrieb unter Normaldruck und geringen CO-Umsatzgraden publiziert (vgl. z.B. 43,61-65). Amelse et al. /61,62/ untersuchten mittels MES einen Katalysator mit 5 % Fe auf einem SiO_2 -Träger. Der vor der Synthese reduzierte Katalysator (ca. 90 % metallisches Eisen) wurde schon innerhalb von 6 h unter Synthesebedingungen (255°C, 1 bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$) vollständig in ϵ' -Carbid umgewandelt.

Raupp und Delgass /63,64/ führten ebenfalls MES-Untersuchungen an zu ca. 100 % reduziertem 10 % Fe auf SiO_2 - oder MgO-Trägern durch. Sie beschreiben die vollständige Carbidisierung des Eisens innerhalb von etwa 3 h zu ϵ - und ϵ' -Carbiden sowie dem unter FT-Bedingungen stabileren χ -Carbid. Die Bildung der verschiedenen Carbide konnte sowohl durch die Art des Trägers als auch durch die Partikelgröße beeinflusst werden. Kleine Fe-Partikeln auf SiO_2 bildeten ϵ - und ϵ' -Carbide, während große Eisenpartikeln auf SiO_2 sowie kleine Partikeln auf MgO χ -Carbide bildeten. Für kleine Fe-Partikeln wurde wie erwartet eine größere Carbidisierungsgeschwindigkeit als für große Fe-Partikeln beobachtet.

Weitere Ergebnisse von MES-Untersuchungen und der Röntgenstrukturanalyse über die Phasenumwandlung an Eisenfällungskatalysatoren finden sich bei Niemantsverdriet et al. /65/; bei einem vollständig reduzierten Fe-Katalysator wurde bei 240°C Synthesetemperatur, 1 bar Gesamtdruck und ca. 5 % CO-Umsatzgrad das α -Fe innerhalb von 2,5 h quantitativ carbidiert. Es wurden drei verschiedene Carbidphasen nachgewiesen: Ein unbekanntes Fe_xC mit maximaler Konzentration bei ca. 1 h Betriebszeit, sowie ϵ' - $Fe_{2,2}C$ und χ - Fe_5C_2 , deren Konzentrationen nach ca. 2,5 h ihre Maxima erreichten und dann bis zu ca. 48 h nahezu konstant blieben.

Van Dijk et al. /43/ untersuchten mit der MES einen Fe/Mn-Fällungskatalysator mit einem Fe/Mn-Verhältnis von 1,54. Nach der Reduktion lag 80 % des Gesamteisens als α -Fe, der Rest als Fe^{2+} und Fe^{3+} vor. Während der Synthese (1 bar, 240°C, $X_{CO} = 5$ %) blieb der Anteil an Fe^{2+} und Fe^{3+} erhalten. Die Carbidiertung des α -Fe dieses Fe/Mn-Katalysators verlief im untersuchten Zeitraum bis zu 24 h identisch mit dem reinen Eisenkatalysator.

Jensen /44/ dagegen fand bei einer Synthesetemperatur von 225°C, einem Gesamtdruck von 1 bar und einem H_2/CO Verhältnis von 2,5 bei einem reinen Eisenkatalysator eine höhere Carbidiertungsgeschwindigkeit als bei einem 85 % Fe und 15 % Mn-haltigen Kontakt. Bei 300°C waren beide Geschwindigkeiten miteinander vergleichbar. Die synthesegeführten Katalysatoren enthielten neben Eisencarbiden α -Fe und der manganhaltige Kontakt zusätzlich eine FeO/MnO -Phase.

Es läßt sich zusammenfassen, daß bei niedrigen Synthesegasdrücken im Gegensatz zu den unter höheren Drücken durchgeführten Synthesen das metallische Eisen innerhalb weniger Stunden vollständig carbidiert wird. Wegen des

geringen CO-Umsatzgrades und der daraus resultierenden geringen Konzentrationen der oxidierend wirkenden Produkte CO_2 und H_2O wurde keine Oxidation des metallischen Eisens zum Fe_3O_4 beobachtet.

Chemische Veränderungen der Katalysatoroberfläche

Neben diesen Untersuchungen zur Veränderung der Volumenphasen während der Synthese wurden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) zur Oberflächenanalyse von Eisenkatalysatoren eingesetzt /53,66-69/.

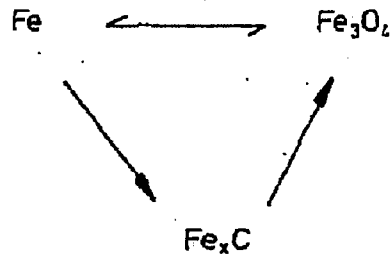
Bonzel und Mitarbeiter /53,66-69/ charakterisierten bei Oberflächenuntersuchungen an Fe-Folien (Synthesebedingungen $P = 1$ bar und $T = 190$ bis 480°C) die zunächst entstehende Kohlenstoffbedeckung der Eisenoberfläche als atomar carbidisch. Mit zunehmender Betriebszeit wandelte sich der carbidische in graphitischen Kohlenstoff um.

Bei der Untersuchung von polykristallinen Fe-Folien (Synthesebedingungen $P = 6$ bar und $T = 300^\circ\text{C}$) wiesen Dwyer und Somorjai /69/ zunächst eine Belegung der anfangs reinen Fe-Oberfläche mit einer Monoschicht kohlenstoffhaltiger Substanz nach, die dann rasch zu einer vielschichtigen Kohlenstoffschicht anwuchs. Eine präoxidierte Fe-Folie wurde während der Synthese reduziert und ebenfalls mit einer Kohlenstoffschicht belegt.

Zusammenfassung der an Eisenkatalysatoren beobachteten chemischen Umwandlungen

Aus den zuvor erläuterten Phasenänderungen von Eisenkatalysatoren während der Synthese ergibt sich, daß die Reduktions-, Oxidations- und Carbidsierungsreaktionen des Eisens durch die eingestellten Prozeßbedingungen beeinflussbar sind. Die beobachteten Phasenänderungen lassen

sich folgendermaßen schematisch darstellen:



Metallisches Eisen wird bei hohen Umsatzgraden und somit hohem Oxidationspotential des Produktgases zum Fe_3O_4 oxidiert. Bei niedrigen Umsatzgraden erfolgt die Reduktion des Fe_3O_4 . Unter Synthesebedingungen ist Fe_2O_3 nicht stabil und wird reduziert.

Parallel zur Oxidation wird metallisches Eisen carbidiert. Die Carbidiierungsgeschwindigkeit wird durch den Synthesegasdruck beeinflusst. Bei gleichem CO zu H_2 Verhältnis sinkt die Carbidiierungsgeschwindigkeit mit steigendem Gesamtdruck. In oxidierender Produktgasatmosphäre können Eisencarbide zum Fe_3O_4 oxidiert werden.

In Gegenwart von Manganoxid wurde an Stelle des oben aufgeführten Fe_3O_4 ein $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$ und zusätzlich eine FeO/MnO-Phase beobachtet. Über den Einfluß des Mangangehalts auf die Carbidiierungsgeschwindigkeit des Eisens sind aus den Literaturergebnissen keine eindeutigen Schlußfolgerungen zu ziehen. Systematische Untersuchungen der Phasenänderungen nur partiell reduzierter Fe/Mn-Mischoxide während der Synthese insbesondere bei höheren Synthesegasdrücken, hohen Umsatzgraden und unterschiedlichem Mangangehalt sind der Literatur nicht zu entnehmen.

2.2.3. Zusammenhänge zwischen Festkörpereigenschaften und Aktivität sowie Selektivität

Vor allem in der neueren Literatur ist für die FT-Synthese versucht worden, die Volumenphasen- und Oberflächensammensetzungen der Katalysatoren mit den Aktivitäts- und Selektivitätsergebnissen zu korrelieren. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand meist die Frage nach der aktiven Phase des Katalysators. Im folgenden werden nun zunächst Untersuchungen an zu Synthesebeginn metallischen Eisenkatalysatoren erläutert; anschließend wird auf zur Synthese eingesetzte oxidische Eisenkatalysatoren sowie auf Ergebnisse an Fe/Mn-Katalysatoren eingegangen.

Raupp und Delgass /64/ führten Synthesversuche in einer Mößbauerzelle durch und konnten somit gleichzeitig die Bildung von Eisencarbiden im Feststoffvolumen sowie Änderungen der Katalysatoraktivität verfolgen. Zur Synthese ($P = 1$ bar und $T = 250^\circ\text{C}$) wurden ein Katalysator mit 10 % Fe auf SiO_2 sowie 10 % Fe auf MgO eingesetzt. Die simultanen spektroskopischen und kinetischen Messungen zeigten für beide Kontakte eine parallel zur Volumencarbidbildung zunehmende Aktivitätssteigerung. Die Autoren schließen aus diesem Versuch, daß der Einbau von Kohlenstoff in die Fe-Partikeln die Zahl der aktiven Zentren an der Oberfläche beeinflusst. Gleichzeitig durchgeführte Selektivitätsuntersuchungen ergaben ein mit steigendem CO-Umsatzgrad und steigender Carbidisierung zunehmendes Paraffin/Olefin-Verhältnis. Die Autoren können jedoch nicht ausschließen, daß dieser Effekt auf die bei höheren Umsatzgraden wegen Folgereaktionen zunehmende Hydrierung der Olefine zurückzuführen ist. Die nach der Synthese durchgeführte Hydrierung des Volumen- und Oberflächenkohlenstoffs bildete ausschließlich CH_4 . Die maximal dabei beobachtete Reaktionsgeschwin-

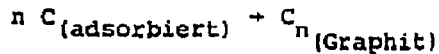
digkeit war viermal kleiner als die gegen Ende der Synthese. Nach Ansicht der Autoren ist das ein Hinweis auf die geringe Bedeutung des Oberflächenkohlenstoffs bei der Bildung des Methans.

Niemantsverdriet et al. /65/ untersuchten die zeitliche Änderung der Aktivität sowie der sich bildenden verschiedenen Carbidgephasen an einem metallischen Eisenkatalysator. Parallel zu dem zu Synthesebeginn beobachteten Aktivitätsanstieg erhöhte sich die Konzentration einer unbekannteren Fe_xC -Phase, während bei vollständiger Carbidsierung des Eisens und Ausbildung von ϵ' - $Fe_{2,2}C$ sowie χ - Fe_5C_2 der Katalysator desaktiviert wurde.

Parallel durchgeführte Oberflächen- und Volumenuntersuchungen an metallischen Fe-Pulver-Katalysatoren /70/ zeigten eine schnelle Ausbildung des Volumenkohlenstoffs und langsamere Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu Kohlenwasserstoffen wurde dabei zum Zeitpunkt der Sättigung des Kontakts mit Volumen-Carbid erreicht. Während der 200-minütigen Aktivitätszunahme des Katalysators blieben die Selektivitäten der jeweiligen C-Zahl-Fractionen konstant. Mit zunehmender Carbidsierung wurde jedoch ein signifikant höheres Olefin/Paraffin-Verhältnis ermittelt. Bei längerer Betriebszeit und zunehmendem Wachstum der Kohlenstoffbedeckung des Katalysators erhöhten sich die Selektivitäten niedermolekularer Produkte.

Andere Autoren /53,66,67/ bestimmten Umschlagszahlen (umgesetzte Moleküle/Zeit und aktivem Zentrum) für CH_4 an Fe-Folien und untersuchten die Katalysatoroberfläche mit XPS. Ubereinstimmend mit Raupp und Delgass fanden auch sie das Maximum der Aktivität nicht beim reinen Fe-Katalysator sondern bei einer Bedeckung der Oberfläche mit carbidischem Kohlenstoff und zwar kurz vor seiner Umwandlung

in graphitischen Kohlenstoff /67/. Mit steigender Temperatur sowie höherem CO/H_2 -Verhältnis begann die Umwandlung



bei niedrigerer Standzeit, verminderte die aktive Fe-Oberfläche und wirkte somit inhibierend. Auch von diesen Autoren wurde mit zunehmender Blockierung der Oberfläche mit Kohlenstoff eine Verschiebung der Selektivitäten zu kurz-kettigeren Produkten beobachtet /66/. Diese Erscheinung wird mit einer anfangs hohen Belegung der Oberfläche mit zum Kettenwachstum geeigneter CH_x -Gruppen, deren Konzentration mit zunehmender Blockierung der Oberfläche vermindert wird, interpretiert.

Zu Synthesebeginn wurden neben metallischem Eisen auch Eisenoxide eingesetzt. Dwyer und Somorjai /69/ führten Syntheseveruche an präoxidierten Fe-Folien durch. Bei einem Gesamtdruck von 6 bar und 300°C bestimmten sie eine im Vergleich zum reduzierten Katalysator 10-fach höhere Aktivität in der CH_4 -Bildungsgeschwindigkeit bei vergleichbarer C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffselektivität. Die Aktivität der präoxidierten Fe-Folie nahm jedoch mit der Zeit ab und wies nach ca. 2 h die gleiche Aktivität wie die zur Synthese eingesetzte metallische Fe-Folie auf. Die Selektivitäten verschoben sich mit zunehmender Betriebszeit zu kurz-kettigeren Kohlenwasserstoffen. Die höhere Aktivität der präoxidierten Folie führten die Autoren auf die Bildung möglicherweise hochreaktiver metallischer Fe-Cluster durch die Reduktion des Synthesegases zurück. Mit fortschreitender Reduktion entsteht eine von Kohlenstoff bedeckte Oberfläche, die eine ähnliche Aktivität wie die reine Eisen-Folie aufweist.

Teichner und Mitarbeiter /52,71/ setzten α -Fe₂O₃ und α -Fe zur Synthese ein und verglichen Festkörper- und Synthese-eigenschaften. Die Kristallphasen wurden mit der Röntgenstrukturanalyse, der Oberflächenkohlenstoff mit XPS und die Gesamtmasse Kohlenstoff sowie seine Reaktivität durch Umsetzung mit H₂ zu CH₄ bestimmt. Die Aktivitätsuntersuchungen zeigten, daß beide Kontakte zunächst aktivieren und etwa vergleichbare maximale Aktivitäten erreichen. Der metallische Katalysator desaktivierte jedoch stärker und enthielt nach der Synthese mehr, und wie die abschließende Wasserstoff-Behandlung zeigte, inaktiveren Volumen- und Oberflächenkohlenstoff als der aktivitätsstabilere oxidische Kontakt. Die Alkanselektivitäten der zwei Kontakte unterschieden sich kaum und blieben auch während der Syntheszeit von 24 h konstant.

Syntheseversuche unter Normaldruck und 240°C an Fe- und Fe/Mn-Fällungskatalysatoren führten Niemantsverdriet et al. /65/ und van Dijk et al. /43/ durch. Unter den eingestellten Synthesebedingungen konnten sie keinen Einfluß des Manganoxids auf die Synthese-eigenschaften sowie das Carbidisierungsverhalten des zu Anfang der Synthese metallischen Eisens nachweisen. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Selektivitätsuntersuchungen verschiedener anderer Autoren /27,28,72/, die bei Synthesen unter höheren Drücken an Fe/Mn-Katalysatoren hohe Olefingehalte erhielten, sowie zu den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen.

Es läßt sich zusammenfassen, daß an frisch reduzierten Eisenkatalysatoren zunächst ein Aktivitätsanstieg zu Synthesebeginn mit anschließender allmählicher Desaktivierung beobachtet wurde. Die Desaktivierung wird allgemein mit einer Blockierung aktiver Zentren durch inaktiven, graphitischen Kohlenstoff erklärt. Die Volumenphase des

Katalysators ist bei Beginn der Desaktivierung mit Kohlenstoff gesättigt und die α - und α' -Phasen erreichen ihr Maximum.

Zur Interpretation des Aktivitätsanstiegs sind zwei verschiedene Modelle entwickelt worden. Dolgass und Mitarbeiter /64/ erklären die Aktivierung mit der aktivitätserhöhenden Wirkung des Volumencisencarbids auf die aktiven Zentren der Oberfläche. Die bereits zuvor erläuterten Versuche von Dwyer und Somorjai /69/, die an einer präoxidierten Eisenfolie ohne die Gegenwart von Volumencarbiden eine 10-fach höhere Aktivität als in Gegenwart von Volumencarbiden nachweisen, sprechen jedoch gegen dieses Modell.

Niemantsverdriet und van der Kraan /73/ erklären die Aktivitätszunahme mit einem Konkurrenzmodell. Die Abreaktion der an der Oberfläche vorhandenen aktiven Kohlenstoffspezies steht dabei in Konkurrenz mit der bis zur Kohlenstoffsättigung des Fe-Gitters schneller verlaufenden Diffusion ins Kristallgitter. Bei der Sättigung des Gitters mit Kohlenstoff steht mehr aktiver Kohlenstoff zur Bildung von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung und die Aktivität erreicht ihr Maximum.

Das Konkurrenzmodell wurde aus Modellversuchen unter reduzierender Produktgasatmosphäre entwickelt. Unter oxidierenden Bedingungen können Carbide wie auch die metallische Eisenphase oxidiert werden. Modelle, die diese Feststoffreaktionen mit in die Interpretation des Syntheseverhaltens einbeziehen, sind bisher nicht publiziert worden. Da aber gerade das Verhalten von Eisenkontakten unter oxidierenden Bedingungen, also hohem Synthesegasumsatzgrad, von technischer Bedeutung ist, sind diese Zusammenhänge von Interesse. Bei dem Einsatz von Fe/Mn-Katalysatoren kann durch Mischoxidbildung sowie eine mögliche Änderung des

Carbidisierungsverhaltens des metallischen Eisens das Syntheseverhalten im Vergleich zu einem reinen Eisenkatalysator verändert werden.

2.4. Schlußfolgerungen und Problemstellung

FT-Katalysatoren auf Eisen-Basis können durch die Zugabe von Manganoxid sowie durch die Bedingungen der Katalysatorherstellung modifiziert werden.

Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren sind vor allem der pH-Wert, die Temperatur, die Verweilzeit der Fällungen in der wäßrigen Lösung sowie in der Lösung enthaltene Fremdionen von Bedeutung. In der sich anschließenden thermischen Behandlung kann sowohl die Oberflächentextur als auch die Volumenstruktur beeinflusst werden. Durch die die Katalysatorherstellung abschließende reduktive Vorbehandlung wird der syntheseaktive Kontakt erhalten. Besonders bei Mehrkomponentenkatalysatoren wie z.B. beim Fe/Mn-System können abhängig von den Reduktionsbedingungen und dem Mangan Gehalt mehrere Kristallphasen wie metallisches Eisen, FeO/MnO-Lösungen sowie Eisen-Mangan-Spinelle nebeneinander erhalten werden.

Aus metallischem Eisen bildeten sich während der Synthese ϵ -, ϵ' - und χ -Carbide sowie bei höherem Oxidationspotential des Produktgases Fe_3O_4 . Die Katalysatoroberfläche ist während der Synthese mit einer Kohlenstoffspezies bedeckt, deren Schichtdicke mit der Reaktionszeit zunimmt und schließlich graphitischen Charakter aufweist. Ausgehend von oxidischem Eisen wird während der Synthese weniger Volumen-Carbid gebildet als bei metallischem Eisen.

Die Geschwindigkeit der Carbidisierung des Eisens kann durch die Erhöhung des Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnisses im Synthesegas sowie die Erhöhung des Synthesegasdrucks vermindert werden.

Die Aktivität von Eisenkatalysatoren durchläuft in Abhängigkeit von der Betriebszeit ein Maximum. Interpretationen der Aktivitätszunahme in reduzierender Produktgasatmosphäre gehen einerseits von einem möglichen Einfluß der Volumen-Carbide auf die aktiven Zentren der Oberfläche aus; andererseits wird die Konkurrenzreaktion zwischen der Abreaktion des Oberflächenkohlenstoffs zu Produkten und der Diffusion in das Kristallgitter diskutiert, das bei Sättigung des Kristalls mit Kohlenstoff zu einem Aktivitätsmaximum führt. Der Desaktivierungsvorgang wird im allgemeinen mit der Blockierung aktiver Zentren durch inaktiven, graphitischen Oberflächenkohlenstoff erklärt.

Untersuchungen über das Syntheseverhalten von Eisen in Gegenwart von Manganoxid als zweiter Komponente ergaben je nach eingestellten Synthesebedingungen unterschiedliche Ergebnisse. Bei 1 bar Gesamtdruck konnte keine Beeinflussung der Aktivität und Selektivität sowie der Phasenänderungen während der Synthese gegenüber einem reinen Eisenkatalysator festgestellt werden. Bei höheren Drücken wurden jedoch bei Fe/Mn-Katalysatoren hohe Olefinselektivitäten erhalten.

Vor diesem Hintergrund ergaben sich folgende Untersuchungsziele und zu berücksichtigende Gesichtspunkte:

- o Die Eigenschaften der gefällten Hydroxide können durch die Fällungsbedingungen beeinflusst werden. Eine kontinuierliche Fällungsmethode gewährleistete eine reproduzierbare Einstellung des pH-Wertes und der Verweilzeit der Fällungen in der wässrigen Lösung.

- o Es wurde untersucht, inwieweit durch einen unterschiedlichen Mangangehalt die Syntheseigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden und mit der Textur und Struktur des Katalysators zu korrelieren sind.
- o Die Erhöhung des Reduktionsgrades von Fe/Mn-Katalysatoren vermindert den Anteil an Fe/Mn-Spinellen zugunsten des metallischen Eisens und FeO/MnO-Lösungen. Es wurde geprüft, ob bei verschiedenen Reduktionsgraden der Katalysatoren ein unterschiedlicher Einfluß des Mangangehalts auf die Syntheseigenschaften besteht.
- o Eisenkatalysatoren verändern ihre Phasenzusammensetzung sowie ihre Syntheseigenschaften mit der Betriebszeit. Es wurde untersucht, ob durch die Änderung des Mangangehalts und der Reduktionsbedingungen das Standzeitverhalten dieser Fe/Mn-Kontakte beeinflusst wird.
- o Bei einem Synthesegasdruck von 1 bar und geringen CO-Umsatzgraden wurden an reinen Eisen- und an Fe/Mn-Katalysatoren vergleichbare Syntheseigenschaften und Phasenänderungen festgestellt. Es war zu klären inwieweit bei höheren Synthesegasdrücken Unterschiede zwischen Eisen und Fe/Mn-Katalysatoren bestehen.

3. VERSUCHSAPPARATUR UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Im folgenden werden die für die Katalysatorpräparation und die anschließenden Synthesegasversuche erforderlichen Apparaturen sowie die Analyse der Syntheseprodukte beschrieben. Die detaillierten Spezifikationen der eingesetzten Apparaturen finden sich im Anhang A-5. Darüber hinaus wird die Fehlerabschätzung für die erhaltenen experimentellen Daten und ihre Reproduzierbarkeit behandelt.

3.1. Katalysatorherstellung

3.1.1. Apparatur

Das Kernstück der Apparatur zur Herstellung der Fällungskatalysatoren (siehe Abbildung 3-1) ist ein thermostatisierbarer Glasreaktor, der nach dem Prinzip des kontinuierlich betriebenen Rührkessels arbeitet. Mit einer Dosierpumpe werden über vier parallele Siliconschläuche aus einem thermostatisierten Vorratsgefäß Metallsalzlösung und über einen weiteren Schlauch Fällungsmittel in den Reaktor gefördert. Die Förderleistung je Schlauch läßt sich von 0,1 bis 0,6 ml/s variieren. Ein zusätzliches Dosierventil ermöglicht die Feindosierung der Fällungsmittelzugabe.

Das Reaktionsvolumen des Reaktors kann durch zwei wählbare Überläufe auf $V = 30$ ml und $V = 50$ ml eingestellt werden. Aus dem Überlauf wird die Suspension über einen Siliconschlauch zur Filtration auf jeweils einen der vier parallel arbeitenden Büchnertrichter geleitet.

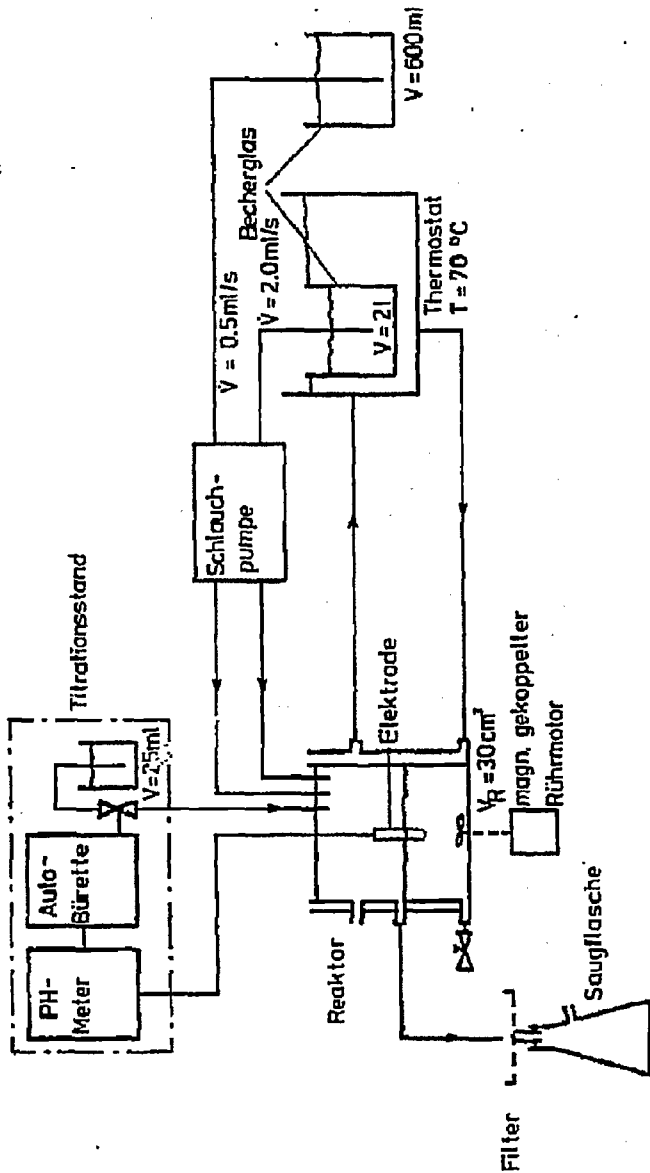


Abbildung 3-1 Apparat zur kontinuierlichen Katalysatorfällung

Das Reaktionsvolumen wird intensiv gerührt. Die Thermostatisierung des Reaktors sowie des Vorratsgefäßes erfolgt über einen Heißwasserthermostaten. Ein automatisch arbeitender Titrationsstand dient zur Einhaltung eines konstanten pH-Werts im Reaktor. Dazu wird über eine Glaselektrode der pH-Wert der Suspension gemessen und in der Steuereinheit angezeigt und registriert. Eventuelle Abweichungen werden durch Zudosierung von Fällungsmittel über eine Motorburette ausgeglichen.

3.1.2. Fällung des Katalysators

Zur Fällung wurden 5 l einer 0,15 m Metallsalzlösung aus Eisen- und Mangannitrat eingesetzt (siehe Tabelle 3-1). Nach Thermostatisierung auf 70°C wurde diese Lösung zusammen mit einer 10 % Ammoniaklösung in den Reaktor eingespeist. Zur genauen Einstellung des Soll-pH-Wertes erfolgte, falls erforderlich, eine Nachregulierung der Fällungsmittelzugabe über ein Dosierventil. Nach Erreichen des Soll-pH-Wertes wurde der automatische Filtrationsstand zugeschaltet und ca. 30 s später der Reaktorauslauf auf einen Büchnertrichter geleitet. Nach dem Abfiltrieren wurden die Hydroxide innerhalb von 10 min fünfmal mit je 40 ml H₂O je Filter gewaschen.

Die Trocknung erfolgte zunächst auf dem Filter und anschließend bei 60°C und 120°C im Trockenschrank. Die exakten Fällungs- und Trocknungsbedingungen finden sich in Tabelle 3-2. Die Zusammensetzung der erhaltenen Katalysatoren kann Tabelle 3-3 entnommen werden.

Tabelle 3-1
Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien in Massen%, nach Angaben der Hersteller.

Chemikalien	NH_4OH	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_2O
Hersteller	Riedel de Haen	Merck	Riedel de Haen	
Na	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
Ca	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-	
Zn	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	// -	-	
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
Pb	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
As	-	$1 \cdot 10^{-3}$	-	
Cl^-	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
PO_4^{3-}	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	-	
SO_4^{2-}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
S^{2-}	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	
CO_3^{2-}	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	

denmineralisiert und anschließend destilliert

Tabelle 3-2
Fällungs- und Trocknungsbedingungen

<u>Fällung</u>		<u>Trocknung</u>
Temperatur	70°C	1 h auf dem Büchnertrichter
pH-Wert	9,4 ± 0,15	1 h 60°C im Trockenschrank
V _{Reaktor}	30 ml	1 h 120°C im Trockenschrank
V _{Metallsalz}	2,0 ml/s	14 h 120°C im Trockenschrank bei ca. 24 mbar
V _{NH₄OH}	etwa 0,4 ml/s	

Tabelle 3-3
Zusammensetzung der erhaltenen Katalysatoren (Angaben in
at % bezogen auf die Summe der Metallionen)

<u>Katalysator</u>	<u>Fe</u>	<u>Mn</u>
Fe 100	100	0
Fe 97	96,9	3,1
Fe 85	84,8	15,2
Fe 53	52,8	47,2
Fe 40*	40,3	59,7
Fe 20	19,4	80,6

*Dieser Kontakt wurde nur zu Voruntersuchungen eingesetzt.

3.2. Syntheserversuche

3.2.1. Syntheseapparatur

Die Syntheseapparatur zur Bestimmung von Aktivität und Selektivität der FT-Katalysatoren läßt sich in Gasdosierung, Reaktor und Produktabscheidesystem einteilen, der die gaschromatographische Analytik nachgeschaltet war. Die Analytik wird in Abschnitt 3.3. gesondert behandelt.

Die Gasdosierung erfolgt über einen Zwei-Kanal-Massendurchflußregler (siehe Abbildung 3-2). Über Kanal 1 ist es möglich, wahlweise Wasserstoff oder Argon aus Stahlflaschen über den Druckminderer V1 sowie die Hähne V3 und V5 und den Massendurchflußregler FIC1 in das Reaktionssystem zu leiten. Als maximal mögliche Durchflußmenge erlaubt dieser Kanal für Wasserstoff 12 l/h, für Argon 8,4 l/h. Kanal 2 dient zur Zugabe von Synthesegas über den Druckminderer V2, die Hähne V4 und V6 sowie den zweiten Kanal des Massendurchflußreglers FIC2. Der maximal mögliche Durchfluß für das eingesetzte Synthesegas beträgt 6 l/h. Zur Reinigung wird das Synthesegas außerdem über das Molsieb 3 A geleitet (MS 3A). Zur Analyse des Synthesegasgemisches kann der Gasstrom über den Hahn V11 sowie das Feindosierventil V14 zum Gaschromatographen geleitet werden. Weitere Gasgemische zur Kalibrierung des GC werden über den Druckminderer V12, Hahn V13 sowie das Feindosierventil V14 eingeleitet.

Das Manometer PI1 vor dem Reaktoreingang dient zur Einstellung und Überwachung des Gasdrucks in der Apparatur. Der Reaktor aus V4A Stahl nach DIN 4571 ist detailliert in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Gase werden über Kopf in den Rohrreaktor eingeleitet und treffen auf die Katalysatorschüttung, die auf einem Rost liegt. Die Temperaturen

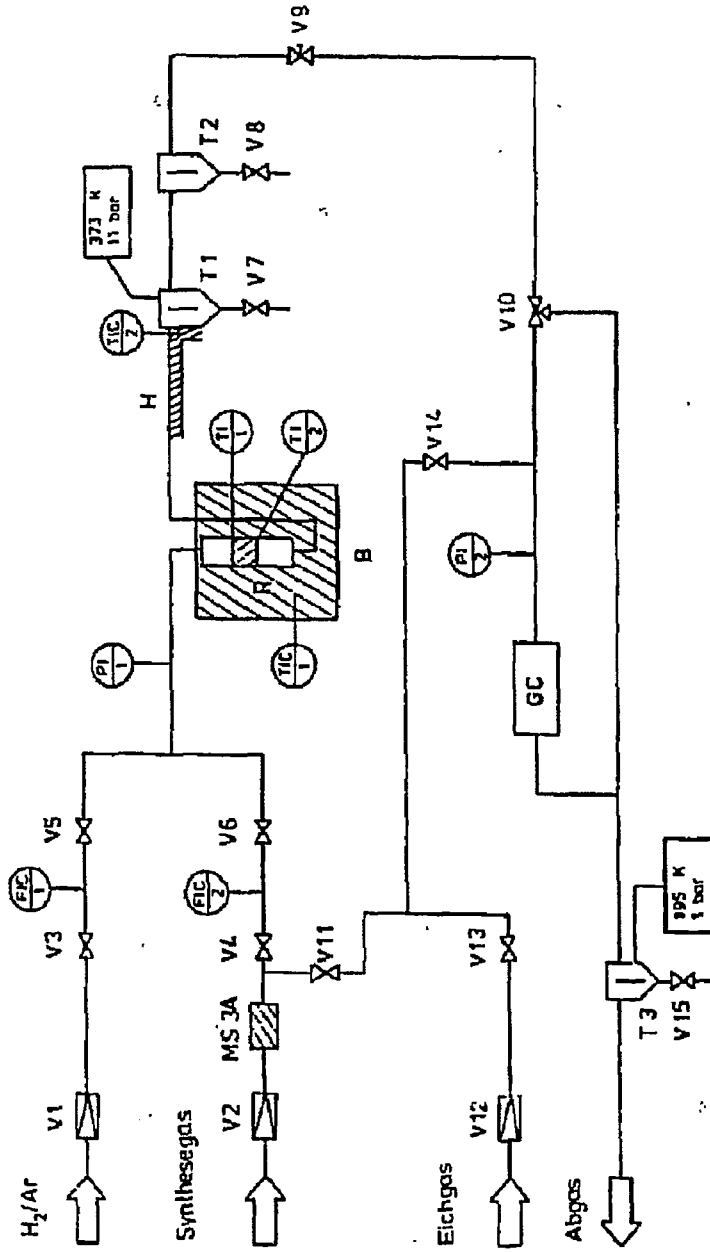


Abbildung 3-2 Syntheseapparat

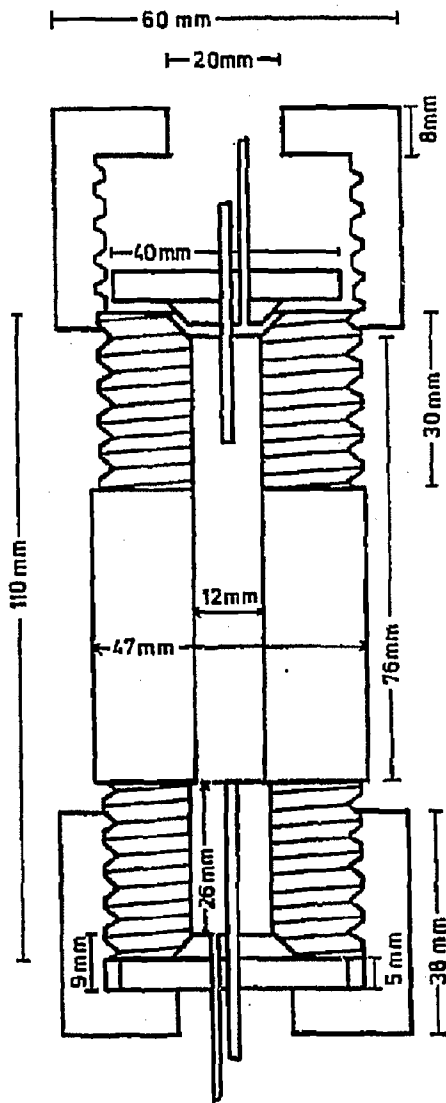


Abbildung 3-3 Zu den Syntheserversuchen eingesetzter Rohrreaktor

des ein- und austretenden Gases lassen sich über in Metallhülsen ($\varnothing = 1/16''$) eingeführte NiCrNi Thermoelemente bestimmen. Die Temperaturdifferenz zwischen ein- und austretendem Gas liegt bei den eingestellten Versuchsbedingungen unter 1°C . Um hochsiedenden Wachs sowie vor allem Katalysatorabrieb zurückzuhalten, befindet sich unter der Katalysatorschüttung auf einem zweiten Rost eine Glaskugelschüttung. Die Temperierung des Reaktors erfolgt in der Wirbelschicht B, die auf $\pm 1^\circ\text{C}$ isotherm ist.

Die aus dem Reaktor austretenden Gase werden über die beheizte Rohrleitung H in den ebenfalls beheizten ersten Kondensator T1 und anschließend in den Kondensator T2 mit Kühlwassertemperatur geleitet. Die Hähne V7 und V8 dienen zum Ablassen der Kondensate. Über den Vordruckregler V9 gelangt der Gasstrom zum Analytikteil sowie zum Kondensator T3 und schließlich ins Abgas.

3.2.2. Versuchsdurchführung

Die getrockneten Eisen/Mangan-Hydroxide wurden bei ca. 1000 bar zu Pellets mit 4 mm Durchmesser und 3 mm Höhe gepreßt. Zur Katalysatorvorbehandlung und Durchführung der Synthese wurden dann etwa 7,5 g Katalysatorpellets entsprechend 5,7 ml Volumen in den Reaktor eingewogen. In das Totvolumen unterhalb der Katalysatorschüttung wurden Glaskugeln eingefüllt.

Die anschließende Kalzinierung des Katalysators erfolgte im Ar-Gasstrom. Nach anschließender Einstellung der Reduktionstemperatur wurde Wasserstoff durch den Reaktor geleitet. Da die zu Beginn sehr schnell verlaufende exotherme Reduktion des Mn_2O_3 zum MnO eine Temperaturerhöhung von bis zu 20°C im Reaktor verursachen kann, erfolgte zur Kompensation dieses Effekts die Umschaltung auf

das Reduktionsgas stets 30°C unterhalb der angegebenen Reduktionstemperatur. Erst ca. 15 min. nach Reduktionsbeginn wurde dann die endgültige Reduktionstemperatur eingestellt. Nach Ende der Reduktion erfolgte die Abkühlung unter Wasserstoff auf die Starttemperatur der Synthese.

Nach Zugabe von Synthesegas bis zu einem Gesamtdruck von 11 bar wurde die Temperatur in der Anfahrphase stufenweise um dreimal ca. 5°C pro Tag von 225°C bis zur Endtemperatur von 270°C erhöht. Zur Aktivitäts- und Selektivitätsbestimmung wurden bei jeder Temperatur möglichst 2 bis 3 Produktgasproben analysiert. Da sich die jeweilige Dauer und die Höhe der Temperaturstufen nur schwer reproduzieren ließen, sind die Meßreihen in der Anfahrphase hinsichtlich Standzeit und Synthesetemperatur nicht völlig miteinander vergleichbar. Nach Ende der Einfahrphase wurde bei konstanter Temperatur die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung während ca. 100 h verfolgt.

Das Kondensat wurde während dieser Zeit in den Produktabscheidern T1 bis T3 gesammelt. In Produktabscheider T1 sammelte sich die höchst siedende, bei Raumtemperatur feste Fraktion, die als Wachs bezeichnet wird. In den Produktabscheidern T2 und T3 wurden weitere, bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstofffraktionen kondensiert. Aus den Produktabscheidern T1 und T2 wurde neben den Kohlenwasserstoffen auch die wäßrige Phase mit den niederen Alkoholen und Ketonen erhalten.

Nach Beendigung der Messung wurde zunächst der Druck in der Apparatur auf 1 bar gesenkt und dann das Reaktionssystem unter strömendem Argon innerhalb ca. 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Katalysator wurde anschließend zur Textur- und Strukturuntersuchung dem Reaktor unter Intertgas entnommen und gelagert.

3.3. Analytik

Da die gebildeten Produkte bei Raumtemperatur und Normaldruck in gasförmiger, flüssiger oder fester Form anfallen, waren unterschiedliche Analysenverfahren erforderlich. So wurden die verschiedenen Substanzen in drei Gruppen unterteilt und analysiert. Die Probenahme erfolgte aus der Gasphase oder aus den kondensierten Phasen der Produktabscheider T1, T2, T3 (siehe Abbildung 3-2). Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über die verschiedenen Analysenverfahren.

Tabelle 3-4

Zuordnung der entstehenden Produkte auf die drei Analysenverfahren

Substanzgruppe	Probenahme	Trennsystem und Detektor
CO, CO ₂ , H ₂ , Ar, C ₁ - bis C ₄ - Kohlenwasser- stoffe	Analyse alle 0,6 bis 4 h aus der Gasphase "on line"	Mehrsäulen-GC; WLD
C ₅ - bis C ₁₆ - Kohlenwasser- stoffe	a) Analyse des Kohlenwasser- stoffkonden- sats aus T1, T2, T3 b) Analyse aus der Gasphase	Kapillarsäule OV 101; FID Kapillarsäule OV 101; FID
C ₁ - bis C ₄ -Alko- hole und Ketone	Analyse der wäßrigen Phase aus T1 und T2	gepackte Säule Porapak S; FID

Die Analysenverfahren werden im folgenden beschrieben. Die zugehörigen exakten Betriebsbedingungen der Gaschromatographen sowie die Berechnungsverfahren und Musterchromatogramme finden sich im Anhang (siehe A-1).

C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe CO, CO₂, H₂ und Ar

Die Analyse der unter Normalbedingungen gasförmigen C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe sowie CO, CO₂, H₂ und Ar wurde mit einem Mehrsäulengaschromatographen (Carle 111-H, Applikation 157A) durchgeführt. Dieser ist mit einer automatisch arbeitenden Säulenumschaltung ausgestattet; zur Analyse der oben genannten Komponenten aus dem kontinuierlich durch die zwei Probenschleifen geleiteten Gasstrom werden jeweils zwei Gasproben im Abstand von ca. 20 min innerhalb eines Analysenzyklus von 45min gezogen. Im ersten Analysengang werden mit Helium als Trägergas alle Isomeren der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe bestimmt. Als Detektoren sind Thermistoren eingesetzt. Beim zweiten Analysengang wird zunächst der Wasserstoff in einer Palladium-Permeationsröhre von dem Helium in ein Stickstoffträgergas überführt und ebenfalls mit Thermistoren bestimmt. Anschließend erfolgt im Heliumträgergasstrom die Analyse der C₂-Kohlenwasserstoffe sowie CO₂, Ar, CH₄ und CO. Der Analysenzyklus kann über ein vom Integrator angesteuertes Relais gestartet werden; hierdurch ist eine zeitlich steuerbare automatische Probennahme möglich. Die Kalibrierung des Gaschromatographen erfolgte täglich mit dem eingesetzten Synthesegas bekannter Zusammensetzung sowie jeden zweiten Tag mit einer 5,07 % CH₄ enthaltenden Gasmischung.

C₅- bis C₁₆-Kohlenwasserstoffe

Die C₅- bis C₁₆-Kohlenwasserstoffe wurden aus den Kondensaten der Produktabscheider T1, T2 und T3 bestimmt. In einigen Versuchsreihen wurden die C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe parallel zu dem Mehrsäulengaschromatograph mittels

Tieftemperaturgaschromatographie aus der Gasphase analysiert. Das Ziel dieser Analysen war es, jeweils die Summe der Isomeren einer C-Zahl zu bestimmen. Die Trennung erfolgte mit dem Gaschromatographen Perkin Elmer Sigma 2b auf einer unpolaren Polydimethylsilicon (OV 101) - Kapillarsäule. Auf dieser Säule treten die Isomeren jeweils einer C-Zahl in Peakgruppen auf. Diese Gruppen wurden sowohl durch Vergleich der Retentionszeiten mit n-Paraffin-Standardgemischen als auch durch Massenbestimmungen über eine GC/MS-Kopplung eindeutig den jeweiligen Kohlenstoffzahlen zugeordnet. Zur Auswertung der Analysen wurde jeweils die Summe der Peakflächen einer C-Zahl gebildet. In den einzelnen Gruppen vorhandene kleinere Peaks sauerstoffhaltiger Verbindungen wurden vernachlässigt, da ihr Anteil als deutlich kleiner 5 % anzusetzen ist (siehe Kapitel 4.2.6.). Zur quantitativen Bestimmung der C-Zahl Fraktionen wurden je nach Art der zu analysierenden Substanz unterschiedliche Verfahren angewandt.

Bei der Gasphasenanalyse mit der Tieftemperaturgaschromatographie, die auch eine Trennung der in dieser Fraktion außerdem noch enthaltenen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe ermöglichte, wurden die parallel mit dem Mehrsülengaschromatographen bestimmten C₃- und C₄-Fraktionen als innerer Standard eingesetzt.

Die C-Zahl-Fraktionen aus dem Abscheider T3 wurden durch Normierung der relativen Analysenwerte auf 100 % erhalten. Die Kondensate aus den Abscheidern T1 und T2 wurden mittels innerem Standard quantitativ bestimmt. Da bei diesen Analysen der innere Standard eine Peakgruppe teilweise überdeckte, wurde zunächst aus der reinen Probe das Flächenverhältnis der überdeckten Peakgruppe zu der im Chromatogramm benachbarten Gruppe berechnet. Nach Zugabe des inneren Standards ließ sich aus diesem Verhältnis die

Peakfläche der Überdeckten Gruppe zurückrechnen.

Zur Bilanzierung über den Untersuchungszeitraum wurden dann die jeweils in der Gasphase und in den Kondensaten bestimmten anteiligen Massen einer C-Zahl aufsummiert. Tabelle 3-5 zeigt am Beispiel der Ergebnisse für Katalysator Fe-100a die Verteilung der C-Zahlen auf die jeweiligen Fraktionen.

Tabelle 3-5
Prozentuale Massenverteilungen der Kohlenwasserstoffe auf die jeweiligen Fraktionen am Beispiel der Bilanz für Katalysator Fe-100a

Kw	Fraktion			
	Gasphase	Kondensator		
		T1	T2	T3
C ₁ bis C ₄	100			
C ₅	99	1		
C ₆	95	5		
C ₇	84	16		
C ₈	57	42	1	
C ₉	22	73	5	
C ₁₀	3	83	14	
C ₁₁		35	65	
C ₁₂		18	82	
C ₁₃		12	88	
C ₁₄		12	88	
C ₁₅		14	86	
C ₁₆		8	92	

C₁- bis C₄-Alkohole und Ketone

Die Alkohole und Ketone wurden in der wässrigen Phase zusammen mit den Kohlenwasserstoffen in den Abscheidern T1 und T2 kondensiert und lagen in Konzentrationen von etwa 0,01 bis 1 Massenprozent vor. Die Trennung erfolgte auf einer Porapak S Säule in demselben Gerät wie die Kohlenwasserstoffanalyse. Zur quantitativen Analyse wurde wiederum die Methode des inneren Standards verwendet. Da auch hier der innere Standard einen zu bestimmenden Peak überdeckte, wurde zur Bestimmung dieses Peaks das gleiche Verfahren wie bei der C₅- bis C₁₆-Kohlenwasserstoffanalyse angewandt.

3.4. Definition von Umsatzgrad und Selektivität

Es werden die Begriffe "Umsatzgrad" und "Selektivität" definiert, die im folgenden wiederholt herangezogen werden.

Der Umsatzgrad an CO wurde aus den Molenströmen des in den Reaktor ein- und austretenden CO berechnet:

$$x_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO}^o} \cdot 100\%$$

Die Selektivitäten der verschiedenen Verbindungen wurden durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$s_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}} \cdot 100\%$$

Die Selektivitäten der übrigen Produkte wurden auf CO₂-freier Basis berechnet:

$$S_{C_1} = \frac{i \cdot \dot{n}_{C_1}}{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{S_{CO_2}}{100}} \cdot 100 \%$$

3.5. Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt wird eine Aufstellung über mögliche apparative sowie analytische Fehlerquellen gegeben. Aus Tabelle 3-6 sind die Toleranzen für die in dieser Arbeit angegebenen Synthesebedingungen ersichtlich.

Tabelle 3-6
Synthesebedingungen und die maximalen Toleranzen

Meßgrößen	Meßwert	Toleranz
Temperatur	220 bis 500°C	± 1°C
Druck	11 bar	± 0,2 bar
Volumenstrom	10 bis 100 ml/min	± 1 ml
Masse _{Kat.}	7,50 g	± 0,05 g
Gaszusammensetzung ^{a)}	24,6% CO; 25,8% Ar; 49,6% H ₂	+ 0,1 % CO; ± 0,2 % H ₂ ; ± 0,1 % Ar

a) Es wurde vorgemischtes Synthesegas eingesetzt.

Nach der Kondensation der sauerstoffhaltigen Verbindungen und der Kohlenwasserstoffe verbleibt jeweils ein bestimmter Anteil der jeweiligen Komponente entsprechend ihres Sättigungsdampfdrucks in der Gasphase. Unter der Annahme des idealen Verhaltens von Gasphase und Kondensat kann nach dem Raoult'schen Gesetz der nicht kondensierte Anteil aus der Kondensatzusammensetzung berechnet werden.

Partialdruck nicht kondensierbarer Produkte in der Gasphase (Raoult):

$$P_i = x_i \cdot P_i^*$$

Daraus ergibt sich für den Volumenstrom nicht kondensierbaren Produkts:

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{\text{Gesamt}} \cdot \frac{P_i}{P_{\text{Gesamt}}}$$

Unter Berücksichtigung des Kondensationszeitraums läßt sich dann die nicht kondensierbare Menge an Komponente *i* berechnen. Die Berechnung in Tabelle 3-7 erfolgte am Beispiel der Ergebnisse des Katalysators Fe-85a.

Tabelle 3-7

Nicht kondensierte Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen am Beispiel der Ergebnisse des Katalysators Fe-85a.

Verbindung	$n_{\text{kondensiert}}$	$n_{\text{nicht kond.}}$	$\lambda_{\text{nicht kond.}}$
C ₅ -KW	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	17,6
C ₆ -KW	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,1
C ₇ -KW	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,3
Methanol	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	10,4
Äthanol	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	4,9
n-Propanol	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	1,6
i-Propanol	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	3,7
Aceton	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	19,2
n-Butanol	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,5
2-Butanol	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,4
2-Meth.prop.ol (-1)	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	0,9
Meth.-Ethyl-Keton	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	9,4

Da die sauerstoffhaltigen Verbindungen in der wäßrigen Phase zusammen mit der Ölfraktion kondensiert wurden, ihre Analyse aber nur aus der wäßrigen Phase erfolgen konnte, mußte ihre Verteilung zwischen H₂O- und Ölfraktion überprüft werden. Ihr Verteilungskoeffizient wurde aus einem H₂O/n-Oktan Modellgemisch ermittelt, das in der wäßrigen Phase etwa gleiche Konzentrationen an sauerstoffhaltigen Komponenten enthielt wie die Kondensate aus den Syntheseversuchen. Der in Tabelle 3-8 aufgeführte Verteilungskoeffizient ist definiert als

$$K = \frac{m_{i,n\text{-Oktan}} / \left(\sum_1^n m_{i,n\text{-Oktan}} + m_{n\text{-Oktan}} \right)}{m_{i,H_2O} / \left(\sum_1^n m_{i,H_2O} + m_{H_2O} \right)}$$

gibt also das Verhältnis der Masse der Komponente i gelöst im Oktan zur Masse der Komponente i gelöst in H₂O an. Der letzten Spalte der Tabelle ist der ungefähre Anteil der in der Ölphase gelösten, analytisch nicht erfaßten, sauerstoffhaltigen Verbindungen zu entnehmen. Zur Berechnung wurde ein m_{H₂O}/m_{O₂}-Verhältnis von 15, das für alle Synthesversuche ungefähr gültig ist, zugrunde gelegt.

Tabelle 3-8
Verteilung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in der H₂O- und Kohlenwasserstoffphase

Verbindung	$\frac{m_{i,H_2O}}{\sum_1^n m_{i,H_2O} + m_{H_2O}}$	K	Anteil nicht erfaßt.
Methanol	0,03	0,02	0,1
Ethanol	0,03	0,04	0,3
n-Propanol	0,02	0,10	0,7
i-Propanol	0,007	0,06	0,4
Aceton	0,01	0,22	1,4
n-Butanol	0,007	0,29	2,0
2-Butanol	0,007	0,18	1,2
2-Meth.prop.ol (-1)	0,007	0,29	2,0
Meth.-Eth.-Keton	0,01	0,80	5,3

Die Tabellen 3-7 und 3-8 geben die systematischen Abweichungen an, um die die sauerstoffhaltigen Verbindungen in allen Meßreihen zu gering bestimmt werden. Neben diesen systematischen muß der statistische Fehler einer Messung berücksichtigt werden, der infolge von Ungenauigkeiten der Meßgröße entsteht. Bei der funktionellen Abhängigkeit einer Größe h

$$h = f(x, y \dots)$$

von den Meßgrößen x, y..., gilt näherungsweise für die Standardabweichung von h

$$\sigma_h = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \dots}$$

$\sigma_x, \sigma_y, \dots$ sind die Standardabweichungen der Betriebsvariablen /74/.

Tabellen 3-9 und 3-10 geben eine Aufstellung der relativen Standardabweichungen einiger ausgewählter Verbindungen bei der gaschromatographischen Analyse, wobei die Standardabweichungen jeweils auf den Mittelwert der Messungen bezogen werden

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma_h}{\bar{x}} \cdot 100.$$

Tabelle 3-9
Relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Eichfaktoren

Substanz	f _{Eich}	σ_{rel} in %	Messungen
Methanol	0,75	1,0	6
2-Butanol	1,31	0,8	6
n-Heptan	0,97	1,3	6
n-Oktan	0,97	1,5	6

Tabelle 3-10
Relative Standardabweichungen bei der Analyse aus der Gasphase

Substanz	Vol%	σ_{rel} in %	Messungen
CO	24,7	0,5	7
Ar	25,9	0,3	7
H ₂	49,4	0,9	7

Die relative Standardabweichung der gaschromatographischen Verfahren kann also etwa mit etwa 1,0 % angesetzt werden.

Für die in dieser Arbeit wichtigsten Größen wie Umsatzgrad und Selektivität sind unter Annahme einer relativen Standardabweichung von 1 % die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz abgeschätzten statistischen Fehler berechnet worden (siehe Tabelle 3-11; "rel. Fehler"). Zum Vergleich sind die relativen Standardabweichungen mehrmals direkt hintereinander reproduzierter Umsatzgrad- und Selektivitätsmessungen (siehe Spalte σ_{rel} , experimentell) angegeben. Die Reproduzierbarkeit der Werte war besser als der nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz abgeschätzte Fehler.

Tabelle 3-11
Fehlerabschätzung von Umsatzgrad und Selektivität

Abgeleitete Größe	Wert	rel. Fehler	σ_{rel} , experimentell
X _{CO}	18,6 %	17,5 %	8,1 % a)
X _{CO}	62,3 %	2,4 %	1,4 % b)
S _{CO₂}	32,0 %	6,4 %	1,3 % b)
S _{CH₄}	11,9 %	9,4 %	1,7 % b)

a) Werte für Katalysator Fe-85b bei 230°C

b) Werte für Katalysator Fe-20a bei 270°C

3.6. Reproduzierbarkeit der Synthesergebnisse

Ausgehend von derselben Katalysatorcharge wurde die Reproduzierbarkeit der Synthesergebnisse mit dem Katalysator Fe-100b getestet. Die Ergebnisse zur Aktivität und Kohlenwasserstoffselektivität zu Beginn der Anfahrphase, nach ca. 80 und 180 h sind in Tabelle 3-12 aufgeführt, die Ergebnisse zur Selektivität der sauerstoffhaltigen Verbindungen finden sich in Tabelle 3-13.

Tabelle 3-12

Reproduzierbarkeit von Aktivitäten und Kohlenwasserstoffselektivitäten für Katalysator Fe-100b (Versuch I und II)

	I	II	I	II	I	II
t/h	2,1	2,1	81,0	81,1	183	182,7
T/°C	231	232	270	270	270	270
RG/h ⁻¹	500	500	215	215	215	215
X _{CO}	26,3	30,7	61,9	61,7	49,2	44,9
S _{CH₄}	12,6	12,7	15,9	19,1	17,6	19,6
S _{C₂}	7,6	7,6	12,7	14,0	13,6	14,0
S _{C₃}	12,5	12,0	19,3	19,4	18,9	18,1
S _{C₄}	9,6	9,0	13,2	12,4	13,1	11,8
S _{C₅+}	57,7	58,7	38,9	35,1	36,8	36,5
S _{CO₂}	14,0	16,8	33,9	35,1	33,6	32,1
O/P-Verhältnis						
C ₂	0,25	0,23	0,08	0,06	0,10	0,08
C ₃	2,12	1,99	0,43	0,28	0,54	0,39
C ₄	2,01	1,92	0,98	0,68	1,07	0,87

Tabelle 3-13

Reproduktionsmessungen zum Verhältnis sauerstoffhaltiger Verbindungen zu KW jeweils gleicher C-Zahl

	I	II
C_1O/C_1-KW	0,019	0,019
C_2O/C_2-KW	0,039	0,038
C_3O/C_3-KW	0,017	0,017
C_4O/C_4-KW	0,011	0,011

Zu Synthesebeginn ergaben sich bei den Kohlenwasserstoffselektivitäten und Olefin/Paraffinverhältnissen im allgemeinen weniger als 5 % differierende Ergebnisse. Die Differenz von 10 % relativ bei der Reproduktion des Anfangsumsatzgrades entspricht etwa dem nach der Fehlerrechnung abgeschätzten statistischen Fehler aus der gaschromatographischen Analyse (siehe Tabelle 3-11).

Nach 81 und ca. 180 Betriebsstunden ergaben sich beim CO-Umsatzgrad ebenfalls bis zu ca. 10 % abweichende Werte. Bei der Wiederholungsmessung desaktivierte der Kontakt etwas stärker, doch relativ zum Desaktivierungsverhalten der übrigen Kontakte (siehe Abb. 4-6) resultierten daraus keine Veränderungen in der Beurteilung des Aktivitätsverhaltens der Katalysatoren.

Der Selektivitätsvergleich bei 81 und ca. 180 Betriebsstunden ergab für die meisten Werte gute Übereinstimmungen. Größere Differenzen wurden nur bei den CH_4 -Selektivitäten und Olefin/Paraffinverhältnissen festgestellt. Diese Differenzen sind jedoch nicht so groß, daß die im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren aufgezeigten allgemeinen Tendenzen beeinflusst werden (vgl. z.B. Abbildungen 4-8, 4-10 und 4-11).

Tabella 3-14

Vergleich der Synthesergebnisse des Katalysators Fe-53b (I; 52,8 % Fe, 47,2 % Mn) mit den Ergebnissen des unter ähnlichen Bedingungen wiederholten Versuchs (II; 51,7 % Fe, 48,3 % Mn).

	I	II	I	II
t/h	81,8	81,5	90,8	89,8
T/°C	270	270	270	270
x _{CO}	72,3	71,9	72,4	69,3
WF ⁻¹ /g·h·l ⁻¹ *	1,69	1,46	1,69	1,46
S(C ₁)	14,0	16,4	14,6	16,5
S(C ₂)	12,6	13,0	12,7	12,9
S(C ₃)	17,0	17,9	16,9	17,8
S(C ₄)	11,6	11,7	11,7	12,1
S(CO ₂)	35,4	36,3	35,4	35,9
Olefin/Paraffin-Verhältnisse				
C ₂	0,59	0,35	0,60	0,37
C ₃	3,43	3,02	3,67	2,98
C ₄	3,76	3,25	3,82	3,30
Sauerstoffhaltige Verbindungen**				
	I	II		
S(C ₁ O)	0,22	0,23		
S(C ₂ O)	0,79	0,82		
S(C ₃ O)	0,42	0,46		
S(C ₄ O)	0,16	0,19		

* Der Vergleich erfolgte auf der Basis von modifizierten Verweilzeiten; W, Masse des kalzinierten Katalysators; F, Volumenstrom des Synthesegases

** Die Werte sind bei Katalysator I über den Zeitraum von 75 bis 186 h und bei II über 0 bis 90 h gemittelt

Die Differenzen bei der Reproduzierbarkeit der C_4O/C_4 -Verhältnisse liegen unter 5 % und sind somit in der Größenordnung des statistischen Fehlers bei der Selektivitätsbestimmung.

In einem weiteren Versuch /78/ wurde ein Katalysator unter gleichen Bedingungen hergestellt und mit Ausnahme der vorgeschalteten Anfahrphase bei gleichen Synthesebedingungen getestet wie Katalysator Fe-53b. Gemessen an den modifizierten Verweilzeiten wurden etwa vergleichbare Aktivitätsdifferenzen (vgl. Tabelle 3-14) wie bei den zuvor erläuterten Reproduzierbarkeitsergebnissen des Katalysators Fe-100b erhalten. Auch die Methanselektivitäten und Olefin/Paraffinverhältnisse wiesen vergleichbare Unterschiede wie in den zuvor beschriebenen Versuchen auf. Die Selektivitäten der Summe der jeweiligen C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe, des CO_2 sowie der sauerstoffhaltigen Verbindungen zeigten jeweils gute Übereinstimmungen.

Die Versuche zur Reproduzierbarkeit ergaben somit insgesamt zufriedenstellende Ergebnisse. Die Differenzen der jeweils gegenübergestellten Ergebnisse lagen im allgemeinen bei etwa 10 %. Auch die bei einigen Werten für z.B. den Umsatzgrad und das Olefin/Paraffinverhältnis erhaltenen größeren Abweichungen verändern nicht die in der Reihe der verschiedenen Katalysatoren aufgezeigten allgemeinen Tendenzen.

4. EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND ERGEBNISSE

Ziel dieser Arbeit war es, die Abhängigkeit des Syntheseverhaltens von der mengenmäßigen Zusammensetzung der verwendeten Eisen/Manganoxidkatalysatoren und den damit verbundenen Textur- und Struktureigenschaften aufzuzeigen. Im einzelnen wurde der Einfluß des Mangangehalts sowie der Reduktionstemperatur auf die Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysatoren sowie die Änderungen dieser Größen mit der Betriebszeit untersucht.

Es werden zunächst die zur Festlegung detaillierter Versuchsbedingungen erforderlichen Voruntersuchungen dargestellt; anschließend werden die für die verschiedenen Katalysatoren erreichten Aktivitäten und Selektivitäten jeweils in Abhängigkeit vom Mangangehalt sowie der Reduktionstemperatur der Katalysatoren behandelt.

In den Voruntersuchungen wurden die Reduktions- und Synthesebedingungen sowie der Untersuchungszeitraum für das Standzeitverhalten festgelegt. Da sich aufgrund von Folgereaktionen die Selektivitäten von Zwischenprodukten mit dem Umsatzgrad ändern können, wurde zu einem besseren Vergleich der Versuchsergebnisse das Ausmaß dieser Änderungen bestimmt. Die Zusammensetzung der zu diesen Untersuchungen eingesetzten Katalysatoren sowie die Vorbehandlungs- und Synthesebedingungen sind Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Mit zunehmenden Synthesetemperaturen erhöhten sich die CO-Umsatzgrade der Katalysatoren parallel zueinander, mit einer höheren Aktivität des bei der höheren Temperatur reduzierten Katalysators (vgl. Abbildung 4-1). Wurde nach ca. 150 h Standzeit die Synthesetemperatur wiederum auf zuvor eingestellte Werte gesenkt, so wurden bei beiden

Tabelle 4-1
 Vorbehandlungs- und Synthesebedingungen des zu Voruntersuchungen ein-
 gesetzten Katalysators (Zusammensetzung: 40,3 % Fe; 59,7 % Mn)

	a	b
Kalzinieren		
Gas	Ar	Ar
RG/h ⁻¹	2000	2000
T/°C	500	500
t/h	4	4
Reduktion		
Gas	H ₂	H ₂
RG/h ⁻¹	2000	2000
T ₁ /°C	300	300
t ₁ /h	4	4
T ₂ /°C	325	375
t ₂ /h	12	12
Synthese		
Temperaturerhöhungen		
T ₁ bis T ₂ /°C	225-260	220-260
t ₁ bis t ₂ /h	0-70	0-68
T ₃ bis T ₄ /°C	265-301	265-270
t ₃ bis t ₄ /h	71-168	69-149
Temperatursenkungen		
T ₅ /°C	260	260
t ₅ /h	170	150-165
T ₆ /°C	----	255
t ₆ /h	----	165-171

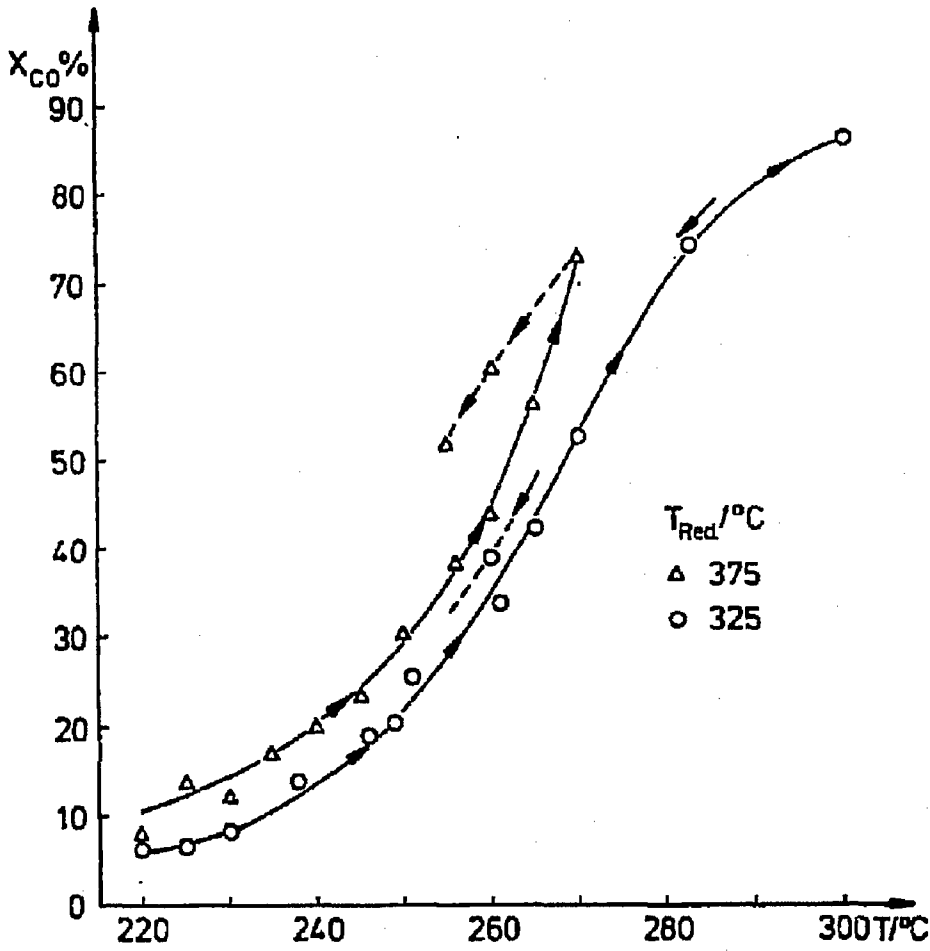


Abbildung 4-1 Umsatzgradänderungen bei der Temperaturerhöhung und Senkung für die zu Voruntersuchungen eingesetzten Katalysatoren ($RG\ 500\ h^{-1}$)

Kontakten höhere Umsatzgrade als zu Synthesebeginn festgestellt. Die Selektivitäten der Katalysatoren unterschieden sich vor allem im Olefin/Paraffin-Verhältnis. Bei vergleichbaren Umsatzgraden zeigte der bei der höheren Temperatur reduzierte Katalysator höhere O/P-Verhältnisse (vgl. Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2
Aktivität und Selektivität der zu den Voruntersuchungen eingesetzten Katalysatoren

Kat.	a		b	
	t/h	73	173	68
T/°C	260	260	260	260
RG/h ⁻¹	350	500	500	500
X _{CO}	39,3	40,5	45,1	61,4
S(C ₁)	12,6	18,0	12,2	13,1
S(C ₂)	10,6	13,5	10,9	10,9
S(C ₃)	14,3	16,2	15,1	14,7
S(C ₄)	10,5	10,9	11,6	10,8
S(C ₅₊)	52,0	41,4	50,2	50,5
S(CO ₂)	30,8	32,5	30,0	31,8
C ₂ ^a /C ₂	0,32	0,38	0,46	0,41
C ₃ ^a /C ₃	2,78	3,12	3,38	3,38
C ₄ ^a /C ₄	2,74	2,91	3,36	3,45

Abbildungen 4-2 und 4-3 zeigen die Abhängigkeiten der Kohlenwasserstoffselektivitäten vom CO-Umsatzgrad. Die

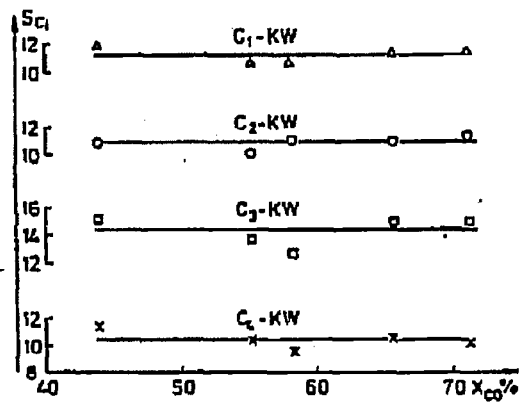


Abbildung 4-2 Selektivitäten der C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe bei 260°C Synthesetemperatur in Abhängigkeit von den eingestellten Umsatzgraden (Katalysator b)

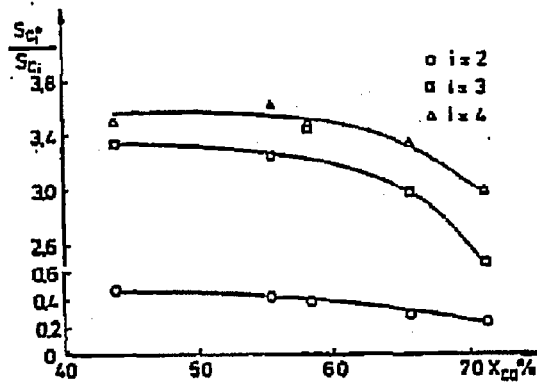


Abbildung 4-3 Abhängigkeit der Olefin/Paraffinverhältnisse bei 260°C vom Umsatzgrad (Katalysator b)

Selektivitäten der Summe der Produkte gleicher C-Zahl waren vom Umsatzgrad unabhängig. Die Olefinselektivitäten, gemessen am jeweiligen Olefin/Paraffinverhältnis einer C-Zahl Fraktion, nahmen bei höheren Umsatzgraden, entsprechend dem typischen Verhalten eines Zwischenprodukts, ab; oberhalb $X_{CO} = 60\%$ war diese Abhängigkeit stark ausgeprägt.

Als Ergebnis der Voruntersuchungen läßt sich zusammenfassen, daß bei einem Katalysator dieser Zusammensetzung die um 50°C differierende Reduktionstemperatur bereits

- o unterschiedliche Aktivitäten der Kontakte bewirkt,
- o das Olefin/Paraffin-Verhältnis beeinflusst.

Weiterhin sind unabhängig von den gewählten Reduktionstemperaturen während einer Betriebszeit bis zu 170 h Aktivitätserhöhungen der Kontakte festzustellen.

Zur Verstärkung des Einflusses der Reduktionstemperatur auf das Syntheseverhalten der Katalysatoren wurde in den nachfolgenden Messungen die Temperaturdifferenz der Reduktionstemperaturen von 50°C auf 100°C erhöht. Da sich in den Voruntersuchungen bei 270°C im Bereich der eingestellten Raumgeschwindigkeiten des Gases ein gewünschter CO-Umsatzgrad von etwa 60% einstellte, wurden die Syntheserversuche in den nachfolgenden Meßreihen nach vorgeschalteter Anfahrphase bei dieser Temperatur durchgeführt. Aus den Voruntersuchungen ergab sich weiter, daß nach einem Zeitintervall von etwa 100 Betriebsstunden deutliche Aktivitätsänderungen der Kontakte meßbar waren. Deshalb wurden bei der Untersuchung der weiteren Katalysatoren mit fünf unterschiedlichen Mangangehalten Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen bei konstanter Temperatur und Raumgeschwindigkeit über 100 h verfolgt. Die eingestellten Untersuchungsbedingungen sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3

Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Synthesversuche

Bezeichnung	Katalysator		1)		Vorbereitung 2)		4) Synthesebedingungen			Gesamtbetriebszeit h		
	Zusammensetzung Fe	Mn	Fe	Mn	Reduzieren unter H_2	$T/^\circ C$	Anfahrphase 5) Zeit/h	von	bis		$T = 270^\circ C$ Zeit/h	RG/h ⁻¹
Fe-100a	100	0			300		0	72	73	188	605	193
Fe-100b					400		0	77	78	189	215	220
Fe-97a	96,9	3,1			300		0	71	72	168	1085	193
Fe-97b					400		0	74	75	168	1085	189
Fe-85a	84,8	15,2			300		0	74	75	184	435	195
Fe-85b					400		0	72	73	171	1085	193
Fe-53a	52,8	47,2			300		0	72	73	171	385	187
Fe-53b					400		0	74	75	185	725	195
Fe-20a	19,4	80,6			300		0	77	78	188	105	200
Fe-20b					400		0	72	73	190	215	200

1) Angaben in at %

2) Vor der Reduktion wurde 24 h bei 500°C und der Raumgeschwindigkeit (RG) 2000 h⁻¹ unter Ar kalziniert.

3) Dauer 24 h, RG 2000 h⁻¹

4) Alle Messungen wurden bei p = 11 bar mit folgender Synthesegaszusammensetzung durchgeführt:
24,6 % CO; 25,8 % Ar; 49,6 % H₂.

5) In der Anfahrphase wurde bei der RG 500 h⁻¹ die Temperatur stufenweise mit 15°C/d von 225°C auf 270°C erhöht.

6) Nach Beendigung der Synthesephase bei konstanter Temperatur und RG wurden bis zum Ende der Gesamtbetriebszeit folgende weitere Bedingungen eingestellt: T = 270°C, X_{CO} = 60 %; T = 260°C, RG = 500 h⁻¹

4.1. Aktivität

Die Katalysatoraktivität wurde durch den CO-Umsatzgrad charakterisiert. Sie wurde in der Anfahrphase und der nachgeschalteten Synthesephase bei 270°C in Abhängigkeit vom Mangengehalt, der Reduktionstemperatur sowie der Standzeit der Kontakte betrachtet.

Anfahrphase

Während der stufenweisen Temperaturerhöhungen in der Anfahrphase konnten die Aktivitätsänderungen bis zu maximal etwa 10 bis 15 h auf einem Temperaturniveau beobachtet werden. Besonders bei den reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b traten schon innerhalb dieser kurzen Zeitintervalle deutliche Aktivitätsänderungen auf.

Zu Beginn der Anfahrphase (vgl. Tabelle 4-4) erhöhte sich zunächst der CO-Umsatzgrad des Katalysators Fe-100a ($T_{\text{Red}} = 300^\circ\text{C}$) innerhalb von 2,4 h bei 226°C von 29,9 % auf 43,0 %. Bei 230°C und ab 6 Betriebsstunden war eine deutliche Desaktivierung festzustellen. Der bei 400°C reduzierte Katalysator Fe-100b verhielt sich ähnlich wie Fe-100a, wenn auch auf einem niedrigeren Aktivitätsniveau und mit etwas weniger ausgeprägten Aktivitätsänderungen. Die Katalysatoren Fe-97a und Fe-97b aktivierten noch geringfügig bei 229°C bzw. 233°C, während die übrigen Kontakte (Fe \leq 85 %) in dem jeweiligen Meßzeitraum konstante Aktivitäten aufwiesen.

Die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Mangengehalt zu Beginn der Anfahrphase ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Es sind jeweils die Mittelwerte der in Tabelle 4-4 für 230°C \pm 1°C aufgeführten Umsatzgrade dargestellt. Da die Aktivitäten der Katalysatoren Fe-100a, Fe-100b, Fe-97a

Tabella 4-4
 Änderungen der CO-Umsatzgrade zu Beginn der Anfahrphase

Kat.	226			230			233		
	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}
Fe-100a	0,2	0,9	1,7	2,4	6,3	9,3	12,3	15,3	18,3
	29,9	32,3	36,1	43,0	55,3	47,7	43,3	37,5	31,9
Fe-97a	0,5	1,4	2,5	3,7	5	5,5	10,3	16,3	19,3
	23,5	16,9	20,5	19,5	26,8	26,4	47,4	53,7	55,2
Fe-85a	0,2	1,6	2,8	5,8	8,8	11,8	14,8	17,8	
	14,5	13,5	13,5	17,4	15,9	15,2	15,2	14,7	
Fe-53a	0,1	1,9	4,1	5,7	8,8	11,8	14,8	17,8	
	8,3	3,9	9,4	10,1	13,0	13,9	14,3	17,9	18,2
Fe-20a	0,3	2,7	3,7	7,0	10,0	13,0	16	19	
	4,1	3,8	3,6	4,6	4,1	2,5	5,0	4,8	
Kat.	231			225			230		
	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}
Fe-100b	1,1	3,1	5,1	6,1	7,1	10,2	13,2	19,2	21,4
	23,9	28,1	31,3	29,0	29,8	41,9	42,7	41,3	38,6
Fe-97b	1,5	3,5	5	8	9,5	13	16	19	22
	15,9	15,9	18,3	18,9	19,2	25,3	27,1	31,0	30,8
Fe-85b	1,0	2,3	6,0	10,0	12,0	15,0	18,0	19,8	20,8
	14,5	14,5	16,5	17,7	18,8	20,0	20,2	24,1	26,6
Fe-53b	0,2	1,6	2,3	5,3	8,3	11,3	14,3	17,3	
	16,4	16,0	15,9	16,2	16,4	16,8	17,1	17,2	
Fe-20b	0,3	2,2	6,0	9,0	12	15	16,8	18,3	24
	9,9	8,9	10,8	10,6	10,8	10,9	12,2	12,5	12,5
Kat.	225			230			235		
	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}	τ/C	ϵ/h	χ_{CO}
Fe-100c	1,1	3,1	5,1	6,1	7,1	10,2	13,2	19,2	21,4
	23,9	28,1	31,3	29,0	29,8	41,9	42,7	41,3	38,6
Fe-97c	1,5	3,5	5	8	9,5	13	16	19	22
	15,9	15,9	18,3	18,9	19,2	25,3	27,1	31,0	30,8
Fe-85c	1,0	2,3	6,0	10,0	12,0	15,0	18,0	19,8	20,8
	14,5	14,5	16,5	17,7	18,8	20,0	20,2	24,1	26,6
Fe-53c	0,2	1,6	2,3	5,3	8,3	11,3	14,3	17,3	
	16,4	16,0	15,9	16,2	16,4	16,8	17,1	17,2	
Fe-20c	0,3	2,2	6,0	9,0	12	15	16,8	18,3	24
	9,9	8,9	10,8	10,6	10,8	10,9	12,2	12,5	12,5

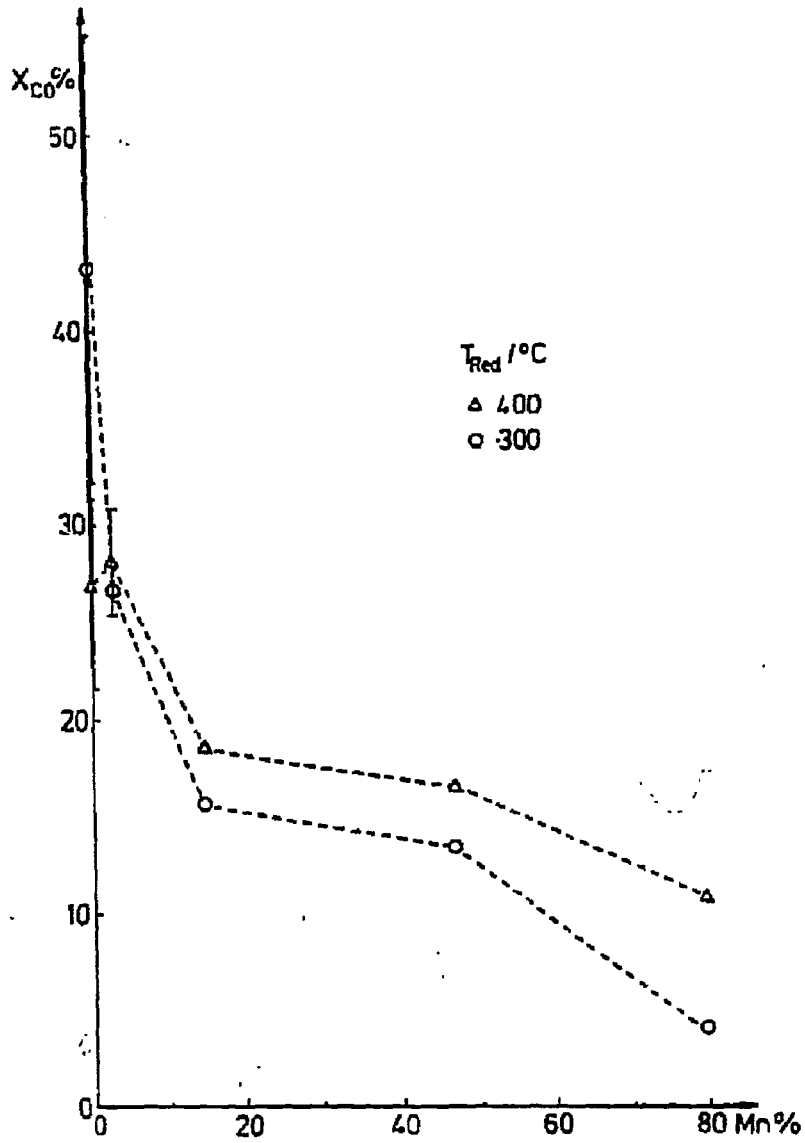


Abbildung 4-4 Anfangsaktivitäten in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Katalysatoren bei 230°C, der RG 500 h⁻¹ und einer Betriebszeit von ca. 10 h

Tabelle 4-5
Aktivitätsänderungen während der Anfahrphase bei zwei verschiedenen Temperaturen

Katalysator Fe-100a			Katalysator Fe-100b		
T/°C	244	260	T/°C	240	250
t/h	30	42	t/h	23	24
X _{CO} %	43,6	39,4	X _{CO} %	47,7	44,5
		37,6		41,3	43,4
		56,9		34,3	27,8
		51,8			
Katalysator Fe-97a			Katalysator Fe-97b		
T/°C	243	251	T/°C	237	251
t/h	26	28	t/h	23	25
X _{CO} %	80,6	82,4	X _{CO} %	47,4	45,6
		81,1		46,2	69,8
		85,7		69,5	68,0
		81,4			
Katalysator Fe-85a			Katalysator Fe-85b		
T/°C	245	260	T/°C	243	259
t/h	29	35	t/h	31	37
X _{CO} %	23,9	23,8	X _{CO} %	41,5	42,6
		23,3		42,8	69,5
		41,0		69,2	67,8
		40,8			
		41,3			
Katalysator Fe-53a			Katalysator Fe-53b		
T/°C	250	260	T/°C	245	260
t/h	30	36	t/h	31	34
X _{CO} %	24,8	24,4	X _{CO} %	30,9	32,0
		24,8		32,1	51,9
		37,7		52,1	54,4
		38,4			
Katalysator Fe-20a			Katalysator Fe-20b		
T/°C	246	259	T/°C	240	260
t/h	31	37	t/h	25	31
X _{CO} %	9,6	11,1	X _{CO} %	14,0	16,0
		11,6		16,1	26,0
		20,7		26,1	26,4
		21,5			

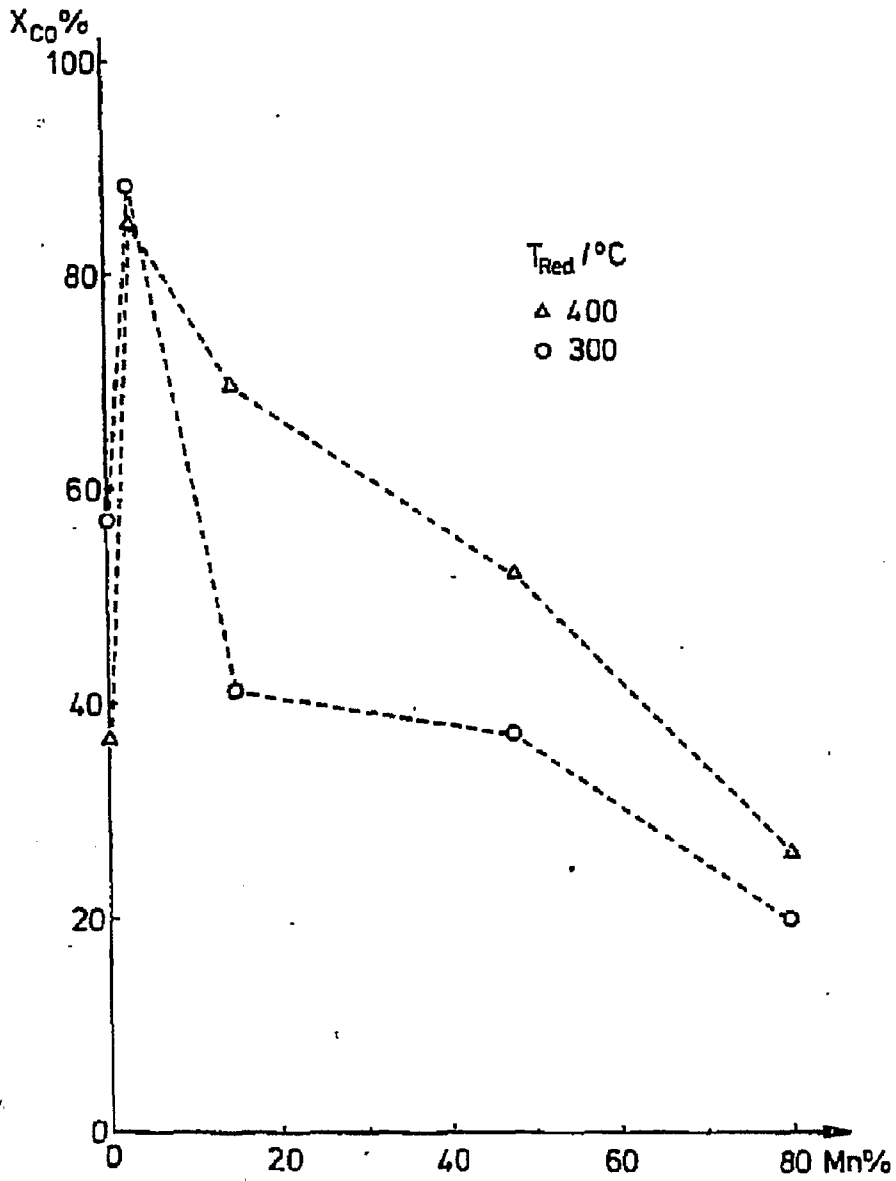


Abbildung 4-5 Aktivitäten in Abhängigkeit vom Mangengehalt bei $260^\circ C$, der $RG\ 500\ h^{-1}$ und einer Betriebszeit von ca. 55 h

und Fe-97b im Gegensatz zu den übrigen Katalysatoren sehr deutliche zeitliche Aktivitätsänderungen durchliefen, sind bei diesen Katalysatoren zusätzlich die im Untersuchungszeitraum gemessenen Maximal- und Minimalwerte mit aufgeführt. Wie den Kurvenverläufen in Abbildung 4-4 zu entnehmen ist, wird die Aktivität durch die Reduktionstemperatur beeinflusst. Mit Ausnahme der reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b waren die bei 400°C reduzierten Katalysatoren aktiver als die bei 300°C reduzierten. Weiterhin nahm mit zunehmendem Mangangehalt die Aktivität der Katalysatoren ab, wobei sich im Bereich der manganarmen Katalysatoren ($Mn \leq 47 \%$) die Aktivität deutlicher als im Bereich der manganreichen Katalysatoren verminderte. Dies galt sowohl für die bei 300°C als auch die bei 400°C reduzierten Katalysatoren.

Im weiteren Verlauf der Anfahrphase war die zeitliche Entwicklung der Aktivität der Katalysatoren unterschiedlich. Tabelle 4-5 zeigt dies für zwei Temperaturen. Es ist eine deutliche Desaktivierung der reinen Eisenkontakte Fe-100a und Fe-100b zu erkennen, während die manganhaltigen Katalysatoren mit Ausnahme des Katalysators Fe-97a keine Aktivitätsänderungen aufwiesen. Aufgrund der deutlichen Desaktivierung der reinen Eisenkatalysatoren wurden nach 55 Betriebsstunden und bei 260°C Synthesetemperatur die Aktivitätsmaxima bei den Katalysatoren mit einem Mangangehalt von 3 % erhalten (Katalysatoren Fe-97a, Fe-97b; vgl. Abbildung 4-5). In der Reihe der manganhaltigen Kontakte blieb die Abhängigkeit der Aktivität vom Mangangehalt während der Anfahrphase erhalten.

Synthesephase

Die nach der Anfahrphase bei 270°C über 100 h verfolgte zeitliche Aktivitätsentwicklung verlief je nach Mangangehalt und Reduktionstemperatur der Katalysatoren unter-

schiedlich (vgl. Abbildung 4-6). Die bei 300°C reduzierten Katalysatoren änderten ihre Aktivität deutlich weniger als die bei 400°C reduzierten Katalysatoren gleichen Mangangehalts. In der Reihe der Katalysatoren mit gleicher Reduktionstemperatur erhöhte sich die Aktivitätsstabilität mit steigendem Mangangehalt. Die Aktivität der manganreichen Katalysatoren Fe-53a, Fe-20a und Fe-20b nahm sogar mit der Zeit zu. Weiterhin war auffallend, daß die Aktivitäten der reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b nach der starken Desaktivierung in der Anfahrphase ein konstantes Aktivitätsniveau erreichten.

Gegen Abbruch der Synthese nach etwa 190 h waren die bei 300°C reduzierten und manganarmen Katalysatoren wegen ihrer insgesamt besseren Aktivitätsstabilität aktiver als die entsprechenden, bei 400°C reduzierten Katalysatoren (vgl. Abbildung 4-7). Abschließend sei aber noch darauf hingewiesen, daß wie aus Abbildung 4-6 zu erkennen, auch nach ca. 180 h für die Mehrzahl der Katalysatoren noch kein konstantes Aktivitätsniveau erreicht worden ist. Die Aktivität der manganreichen Katalysatoren Fe-20a und Fe-20b nahm mit der Zeit weiter zu, während besonders die bei 400°C reduzierten eisenreichen Katalysatoren Fe-97b, Fe-85b und Fe-53b weiter desaktivierten.

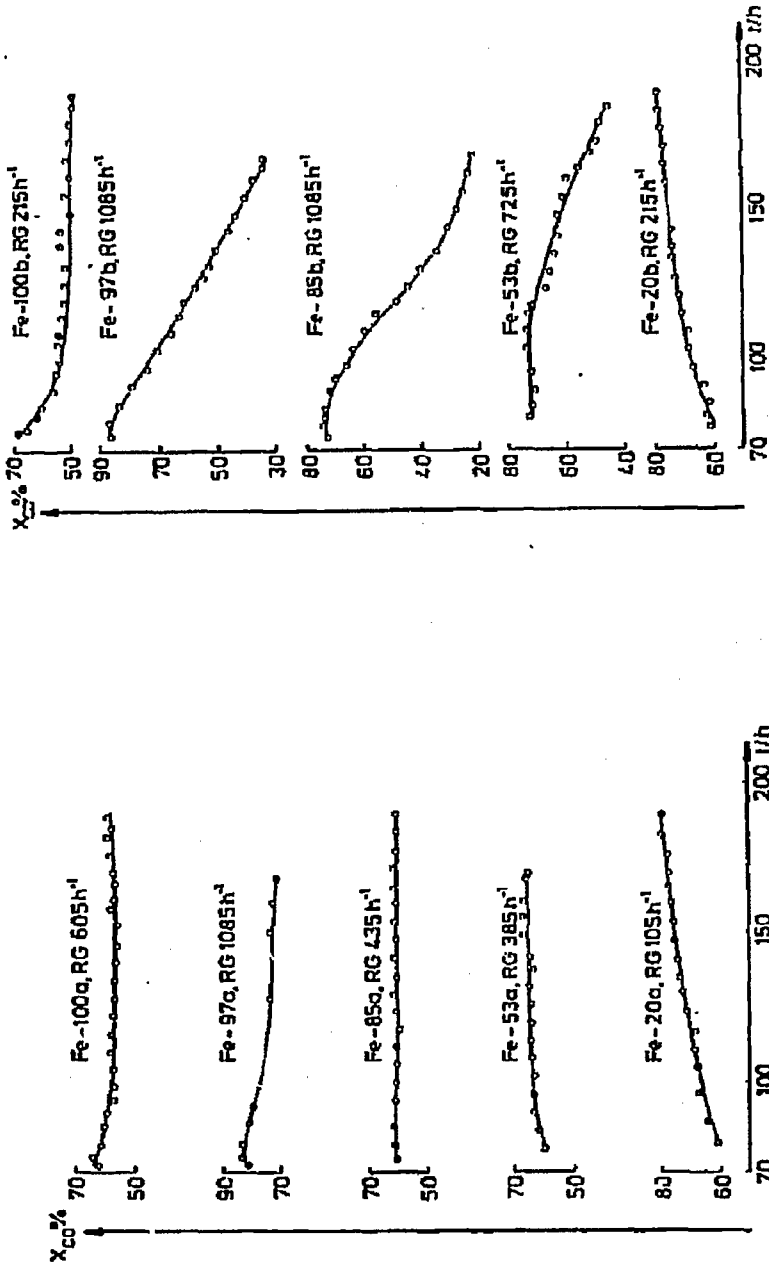


Abbildung 4-6 Aktivitätsänderungen der Katalysatoren mit der Betriebszeit bei 270°C Synthesetemperatur

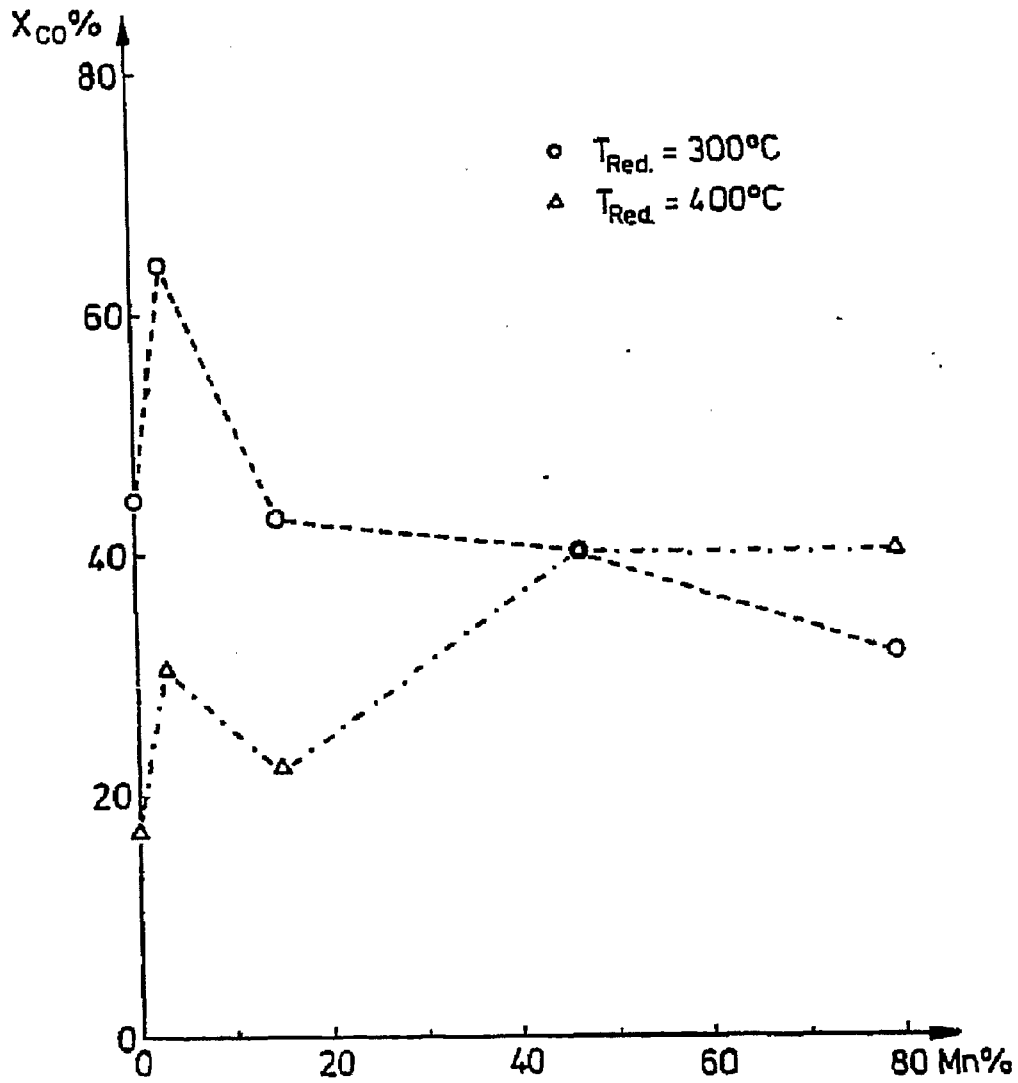


Abbildung 4-7 Aktivitäten in Abhängigkeit vom Mangengehalt bei 260°C, der RG 500 h⁻¹ und einer Betriebszeit von ca. 190 h

4.2. Selektivitäten

Im folgenden wird die Selektivität der CO-Hydrierung zu olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen, ihren sauerstoffhaltigen Derivaten sowie für die CO₂-Bildung behandelt. Im einzelnen wird dabei die Produktbildung in Abhängigkeit von der Betriebszeit unter Berücksichtigung des Mangangehalts und der Reduktionstemperatur der Katalysatoren erläutert. Wie zu Beginn dieses Kapitels gezeigt wurde, ist beim Vergleich der Olefin/Paraffin-Verhältnisse im Gegensatz zu den Summen der Kohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl zusätzlich der Einfluß des Umsatzgrades zu berücksichtigen.

4.2.1. Methanbildung

Die Methanselectivitäten waren abhängig von dem Mangangehalt und der Standzeit der Katalysatoren. Zu Beginn der Anfahrphase wurden bei den Katalysatoren mit 3 % Mangangehalt die geringsten Methanselectivitäten erhalten (vgl. Tabelle 4-6). Mit Ausnahme der Katalysatoren Fe-20a und Fe-20b stiegen die Methanselectivitäten in der Anfahrphase mit zunehmender Temperatur und Standzeit deutlich an und erreichten bei der Endtemperatur von 270°C maximale Werte. Die reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b zeigten nach Ende der Einfahrphase die höchsten Methanselectivitäten.

Tabelle 4-6

Methanselektivitäten der bei 300°C (a) und 400°C (b) reduzierten Katalysatoren während der Anfahrphase (0 bis ca. 75 h)

T/°C ^{a)}	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-53a	Fe-20a
230	10,5	6,0	8,3	10,4	c)
240	12,9	8,4 ^{b)}	9,0	9,1	15,0
250	14,1	8,9	9,8	8,5	14,4
260	15,6	10,2	10,8	10,1	14,4
270	19,4	13,1	12,8	12,4	14,3

T/°C ^{a)}	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-53b	Fe-20b
230	12,1	6,1	7,0	7,5	c)
240	10,3	5,6 ^{b)}	6,7 ^{b)}	6,8	12,1
250	12,1	6,9	8,1	8,0	11,9
260	14,2	9,3	10,0	9,5	12,2
270	16,4	14,0	13,9	12,2	11,2

a) Temperaturangaben jeweils $\pm 1^\circ\text{C}$

b) T = 237°C

c) nicht bestimmt

Auch während der Synthesephase bei 270°C änderten sich die Methanselektivitäten teilweise deutlich. In Abbildung 4-8 sind die Methanselektivitäten nach 80 und 180 Betriebsstunden bei Umsatzgraden zwischen 60 und 80 % gegenübergestellt. Mit zunehmender Betriebszeit stieg die Methanbildung bei allen Katalysatoren an; bei den bei 400°C reduzierten Katalysatoren jedoch deutlicher als bei den bei 300°C reduzierten. Die hochmanganhaltigen Katalysatoren Fe-20a und Fe-20b veränderten auch in dieser Betriebsphase ihre Selektivitäten nur wenig. Die Methanselektivitäten der reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b stabilisierten sich nach ihrem deutlichen Anstieg in der Anfahrphase, allerdings bei relativ hohen Werten bei dem Katalysator Fe-100a.

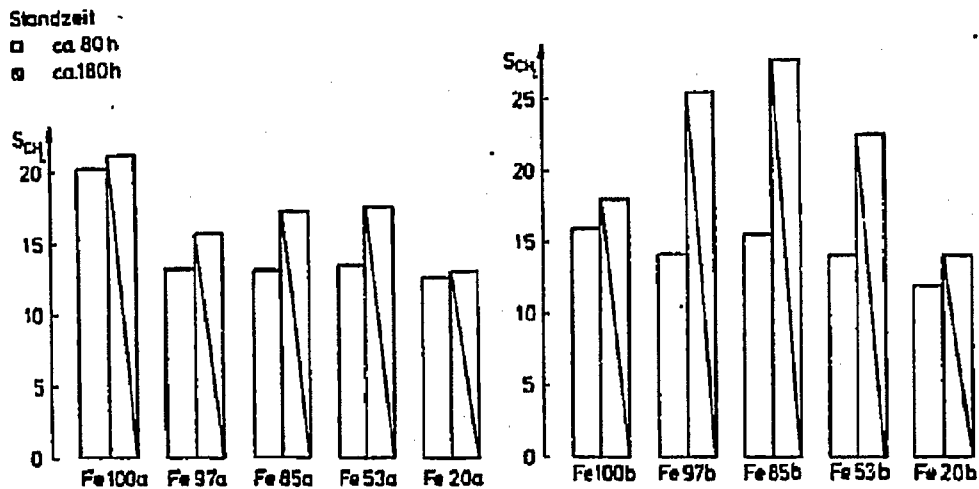


Abbildung 4-8 Methanselektivitäten der Katalysatoren bei 270°C nach einer Betriebszeit von ca. 80 und 180 h

4.2.2. Olefin/Paraffinverhältnis

Im Bereich der C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe änderte sich das Olefin/Paraffinverhältnis mit dem Mangangehalt, der angewandten Reduktionstemperatur und der Standzeit der Katalysatoren. Da das Olefin/Paraffinverhältnis zusätzlich durch den CO-Umsatzgrad beeinflusst werden kann (vgl. Abbildung 4-3) wird zunächst dieser Zusammenhang erläutert.

Einfluß des Umsatzgrades

Tabelle 4-7 gibt einen Überblick über die Änderungen der Olefin/Paraffinverhältnisse mit steigenden Umsatzgraden. Unterhalb von $X_{CO} = 60 \%$ war selbst bei größeren Umsatzgradänderungen nur eine geringe Abnahme des Olefin/Paraffinverhältnisses festzustellen (vgl. Katalysatoren Fe-85b, Fe-53b, Fe-100b), während oberhalb dieses Wertes eine deutlichere Abnahme zu beobachten war (vgl. Katalysatoren Fe-97a, Fe-20a, Fe-20b). Diese Abnahme der Verhältnisse bei hohen Umsatzgraden war bei den C₂-Kohlenwasserstoffen ausgeprägter als bei den C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen. Die Verminderung der Olefinanteile mit steigenden Umsatzgraden wird im allgemeinen mit dem typischen Verhalten der Olefine als Zwischenprodukte der Synthese erklärt /9/.

Vergleich der Olefin/Paraffinverhältnisse der Katalysatoren bei verschiedenen Standzeiten

Zu Beginn der Anfahrphase, nach etwa 10 Betriebsstunden, ergaben sich die Maxima der Olefin/Paraffin-Verhältnisse bei 3 % Mangangehalt der Katalysatoren (vgl. Abbildung 4-9). Mit zunehmendem Mangangehalt nahmen die Werte sowohl für die bei 300°C als auch die bei 400°C reduzierten Katalysatoren parallel zueinander ab. An den reinen Eisenkatalysatoren wurden sehr geringe Olefin/Paraffinverhältnisse erhalten. Für die C₂- bis C₄-Kohlenwasserstofffraktionen

Tabelle 4-7
Einfluß des Umsatzgrades auf das Olefin/Paraffin-Verhältnis bei ca. 270°C und 180 Betriebsstunden

Katalysator	Fe-100a*	Fe- 97a	Fe- 85a*	Fe- 53a	Fe- 20a					
XCO [§]	63,7	69,0	71,0	95,8	56,9	61,1	51,6	60,8	61,7	79,6
O/P-Verhältnis										
C ₂ -KW	0,058	0,054	0,17	0,076	0,83	0,79	0,35	0,28	0,22	0,073
C ₃ -KW	0,36	0,37	1,49	0,96	4,24	4,31	3,38	3,07	2,46	1,07
C ₄ -KW	0,86	0,79	2,22	1,56	4,30	4,24	3,27	3,12	2,68	1,73

Katalysator	Fe-100b	Fe- 97b	Fe- 85b	Fe- 53b	Fe- 20b					
XCO [§]	48,7	61,1	34,7	80,6	21,4	55,9	45,7	62,0	62,7	78,2
O/P-Verhältnis										
C ₂ -KW	0,10	0,078	0,20	0,11	0,37	0,34	0,37	0,31	0,27	0,13
C ₃ -KW	0,54	0,44	1,32	1,06	2,39	2,27	2,44	2,26	2,45	1,48
C ₄ -KW	1,10	0,91	2,08	1,61	3,26	3,07	3,09	2,96	2,70	2,08

* Nur Ergebnisse bei etwa 75 h verfügbar.

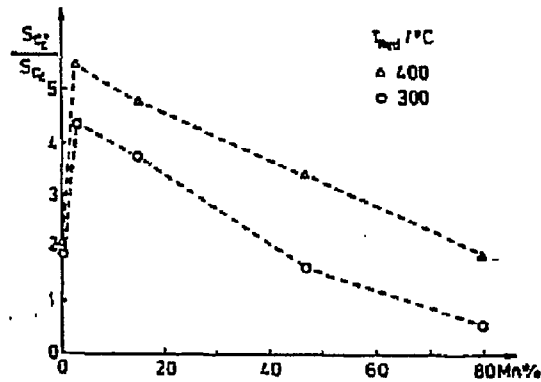
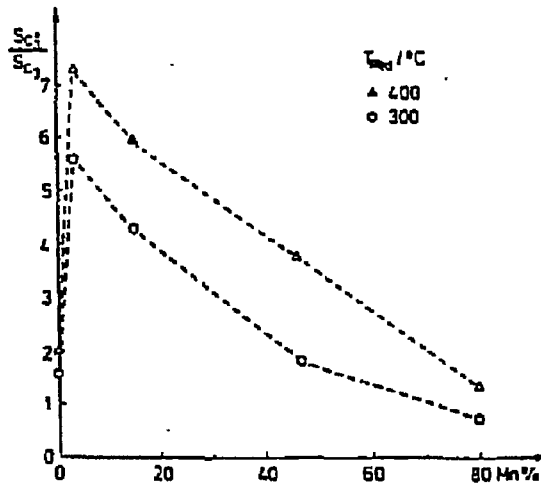
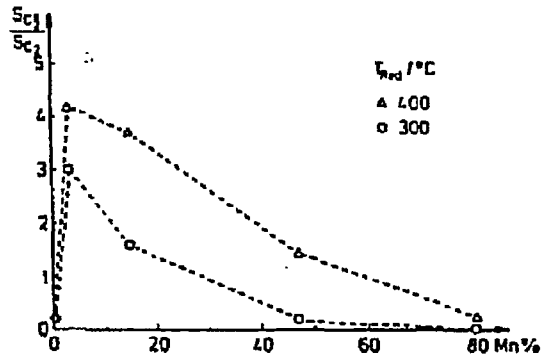


Abbildung 4-9 Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei 230°C und der RG 500 h⁻¹ nach einer Betriebszeit von ca. 10 h (Werte bei 80 % Mn: 240°C und ca. 20 h)

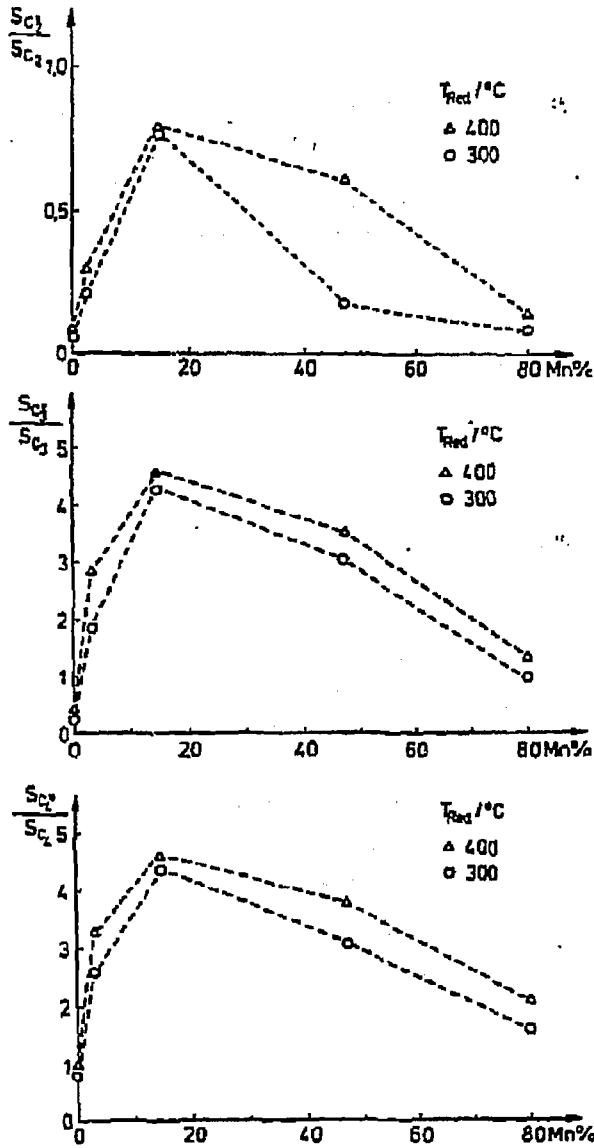


Abbildung 4-10 Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangan Gehalt der Katalysatoren bei $270^\circ C$ und $X_{CO} = 60\%$ nach einer Betriebszeit von ca. 80 Betriebsstunden

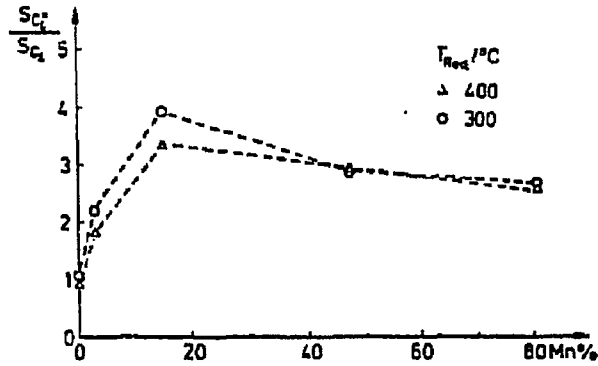
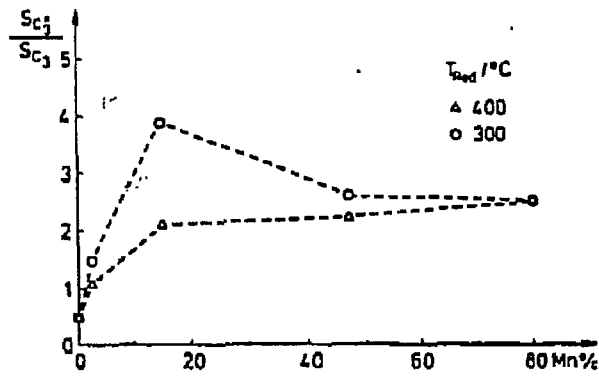
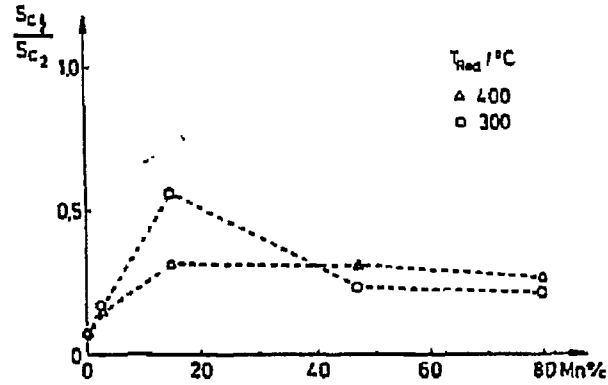


Abbildung-4-11 Olefin/Paraffinverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Katalysatoren bei 270°C und $X_{CO} = 60\%$ nach einer Betriebszeit von ca. 180 h

ergaben sich jeweils analoge Zusammenhänge, mit ansteigenden Werten in der Reihe: C₂-, C₄-, C₃-Kohlenwasserstoffe.

Diese Ergebnisse wurden zwar bei Umsatzgraden zwischen 8 und 40 % bei den einzelnen Kontakten erhalten (zugehörige Umsatzgrade siehe Abbildung 4-4), doch ist die Abhängigkeit des Olefin/Paraffinverhältnisses vom Umsatzgrad unterhalb von 60 % gering und die höchsten Olefin/Paraffinverhältnisse wurden zudem bei den Kontakten mit den höchsten Umsatzgraden erhalten.

Mit zunehmender Betriebszeit und Synthesetemperatur verschoben sich die Maxima der Olefin/Paraffinverhältnisse zu den Katalysatoren mit höherem Mangangehalt (vgl. Abbildung 4-10); gleichzeitig wurden sie flacher. Nach 80 Betriebsstunden wurden maximale Werte bei den Katalysatoren Fe-85a und Fe-85b erhalten. Nach 180 Betriebsstunden wurden für die verschiedenen Katalysatoren nur noch geringfügig unterschiedliche Olefin/Paraffinverhältnisse erhalten (vgl. Abbildung 4-11). Für die manganarmen Kontakte Fe-100a,b und Fe-97a,b wurden sehr geringe Werte bestimmt und die Maxima beim Katalysator Fe-85a erhalten.

4.2.3. Isomerenbildung der Olefine

Die einzelnen C-Zahl-Fractionen wurden bis zu den C₄-Kohlenwasserstoffen in ihre verschiedenen Verbindungen aufgeschlüsselt, so daß am Beispiel der Butene die Olefinisomerenverteilung erläutert werden kann. Es können vier isomere Butene gebildet werden: 1-Buten, Methyl-propen sowie cis- und trans-2-Buten. In dieser Arbeit konnte aus analytischen Gründen nur die Summe aus 1-Buten und Methyl-propen erhalten werden. Die geringe i-Butan Selektivität (vgl. Tabellen A-10 bis A-15) zeigt jedoch, daß verzweigte Kohlenwasserstoffe nur in geringem Maße gebildet werden. Auch die Literatur sagt aus, daß der Anteil der verzweigten gegenüber den geradkettigen Kohlenwasserstoffen nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der FT-Synthese gering ist /75/. Der Anteil des Methyl-Propens an der Summe aus 1-Buten und Methyl-propen wird daher vernachlässigt. Im folgenden wird zunächst auf die Isomerenbildung der 1- und 2-Butene und anschließend auf die cis- und trans 2-Buten-Selektivität eingegangen.

Die Abhängigkeit der Selektivitätsverhältnisse der Summe der 2-Butene zum 1-Buten vom Mangangehalt der Katalysatoren ist Abbildung 4-12 zu entnehmen. Es ergaben sich jeweils Minima bei 3 % und 15 % Mangangehalt zu Beginn der Anfahrphase sowie bei 15 % Mangangehalt nach 80 und 180 Betriebsstunden. Die bei 300°C und 400°C reduzierten Katalysatoren zeigten von der Tendenz gleiche Abhängigkeiten vom Mangangehalt. Die bei 300°C reduzierten Kontakte wiesen jedoch höhere Verhältniswerte auf.

Bei den trans-2-Buten/cis-2-Buten-Verhältnissen ergaben sich analoge Abhängigkeiten vom Mangangehalt (vgl. Abbildung 4-13) wie bei den 2-Buten/1-Buten-Verhältnissen. Die

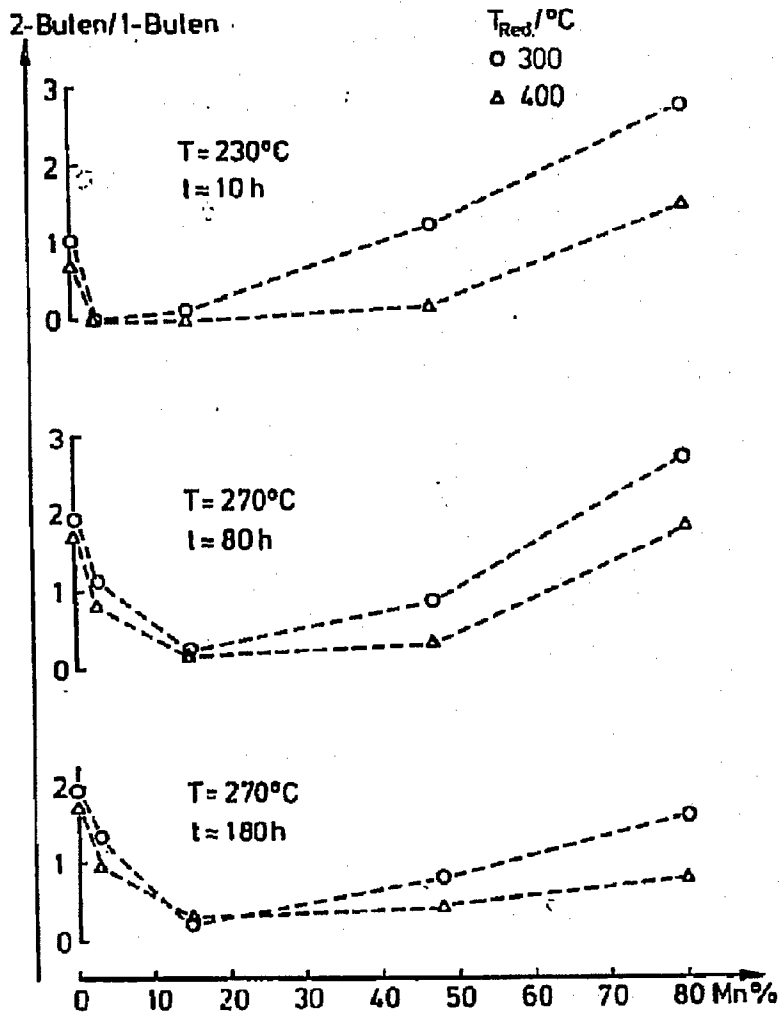


Abbildung 4-12 Verhältnisse von 2-Buten zu 1-Buten in Abhängigkeit vom Mangengehalt bei verschiedenen Standzeiten und Temperaturen (Werte bei 80 % Mn im obersten Diagramm: $T=240^{\circ}C$, $t=20h$)

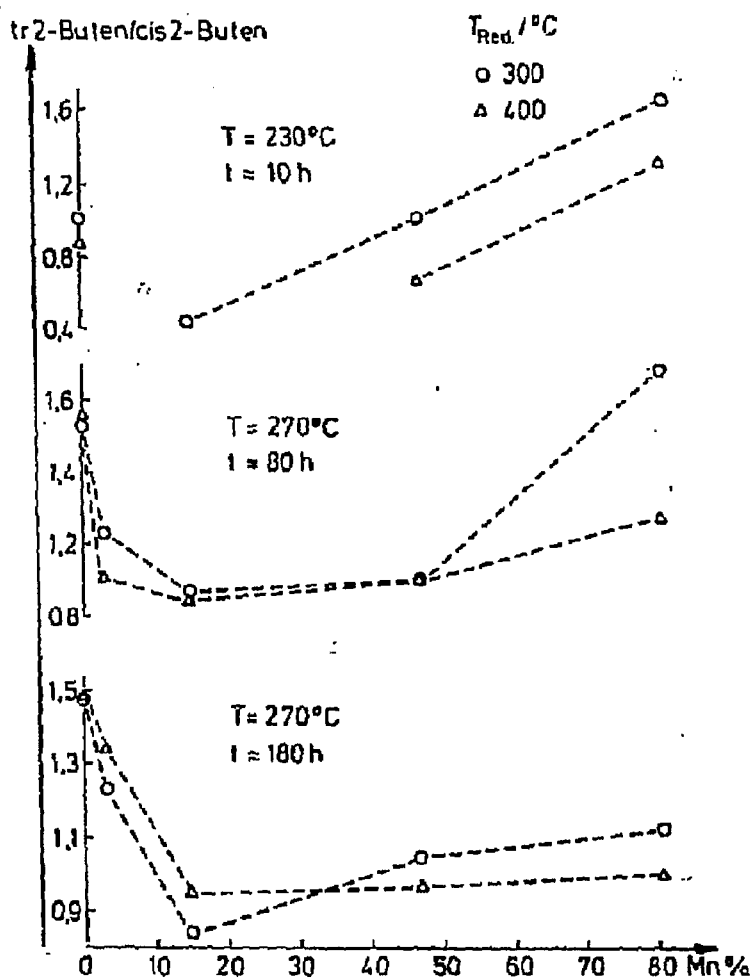
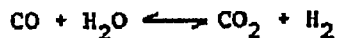


Abbildung 4-13 Trans/cis-2-Butenverhältnisse in Abhängigkeit vom Mangangehalt bei verschiedenen Standzeiten und Temperaturen. (Werte bei 80 Mn% im obersten Diagramm: $T=240^{\circ}C$, $t=20h$)

Minima wurden bei etwa den gleichen Mangangehalten der Katalysatoren erhalten und es ergaben sich im allgemeinen höhere trans/cis-Verhältnisse für die bei der niedrigeren Temperatur reduzierten Katalysatoren. Bei den Katalysatoren Fe-97a, Fe-97b (jeweils 3 % Mangangehalt) und Fe-85b (15 % Mangangehalt) lagen die 2-Butenselektivitäten bei 230°C unterhalb der analytischen Erfassungsgrenze und konnten somit nicht mit in das Diagramm aufgenommen werden.

4.2.4. Konvertierungsreaktion

Parallel zur Umsetzung von CO zu Kohlenwasserstoffen verläuft ebenfalls unter CO-Verbrauch die Wassergaskonvertierungsreaktion:



Die Selektivität an CO₂ kann aus Gründen der Stöchiometrie maximal 50 % erreichen. Bei den hier untersuchten Katalysatoren wurden mit der Temperatur ansteigende CO₂-Selektivitäten gefunden. Die höchsten Werte lagen jedoch unter 40 % (siehe Tabellen A-10 bis A-15).

Da neben der Stöchiometrie die Thermodynamik die maximal mögliche CO₂-Selektivität begrenzen kann, wurden für verschiedene Betriebspunkte zunächst die Partialdruckverhältnisse

$$K'_P = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

berechnet und mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_p verglichen. Die zur Berechnung dieser Werte erforderliche Bestimmung des Reaktionswassers, das analytisch nicht erfaßt wurde, erfolgte aus der Sauerstoffbilanz:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta \dot{n}_{\text{CO}} - 2\dot{n}_{\text{CO}_2}$$

Die sauerstoffhaltigen organischen Produkte wurden dabei wegen ihrer geringen Konzentration vernachlässigt.

Die für verschiedene Standzeiten und Temperaturen ermittelten Partialdruckverhältnisse K'_p sind in Tabelle 4-8 zusammengestellt. Der Vergleich der K'_p - und K_p -Werte zeigt, daß die Wassergaskonvertierungsreaktion bei 230°C noch weit vom thermodynamischen Gleichgewichtswert entfernt ist. Mit steigenden Synthesetemperaturen erhöhen sich die K'_p -Werte, doch erreichen auch die höchsten ermittelten Werte bei 270°C und den Katalysatoren Fe-97a und Fe-97b nicht den Gleichgewichtswert. Die K'_p -Werte bei 260°C und 55 h sowie 190 Betriebsstunden zeigen, daß sich auch mit zunehmender Standzeit keine deutlichen Änderungen der Partialdruckverhältnisse ergaben.

Im folgenden werden die Aktivitäten der Katalysatoren in der Konvertierungsreaktion miteinander verglichen. Bei der FT-Reaktion an Eisenkatalysatoren wird angenommen, daß für jedes zu Kohlenwasserstoffen umgesetzte Mol CO primär ein Mol H_2O gebildet wird; CO_2 wird als ein über die Konvertierungsreaktion gebildetes sekundäres Produkt angesehen /76/. Das Verhältnis des CO_2 -Partialdrucks zur Summe der CO_2 - und H_2O -Partialdrücke

Tabelle 4-8

Experimentell ermittelte Partialdruckverhältnisse K'_P für die Konvertierungsreaktion bei der Raumgeschwindigkeit 500 h^{-1}

T/°C	230	260	270	260
t/h	10	55	75	190
Katalysator				
Fe-100a	1,3 ^{a)} 0,6	2,4	5,2	1,9
Fe-97a	0,6	8,4	14	4,5
Fe-85a	0,2	1,3	2,9	1,8
Fe-53a	0,3	1,4	2,7	1,0
Fe-20a	0,4 ^{b)}	0,5	1,1	1,1
Fe-100b	0,3	1,0	1,4	0,4
Fe-97b	0,7	5,9	23	1,2
Fe-85b	0,5	40	10	1,5
Fe-53b	0,2	1,9	4,8	2,0
Fe-20b	0,2 ^{b)}	0,6	1,1	1,3
K'_P c)	130	77	65	77

a) Da der Katalysator stark desaktivierte, wurden zwei Werte bestimmt, bei $X_{CO} = 55,3 \%$ und $t=6 \text{ h}$ sowie $X_{CO} = 31,9 \%$ und $t=18 \text{ h}$.

b) Dieser Wert wurde bei 240°C Synthesetemperatur ermittelt; $K_{P, 240^\circ\text{C}} = 108$

c) Gleichgewichtswert für die Wassergaskonvertierungsreaktion

$$K'_P = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}, \text{ Berechnung siehe Anhang A-2.}$$

$$K_K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}}$$

kann somit als ein Maß für den erzielten Konvertierungsgrad angesehen werden. Die in Tabelle 4-9 für jeweils gleiche Raumgeschwindigkeiten dargestellten Werte für K_K zeigen, daß mit Erhöhung der Synthesetemperatur die Werte zunehmen und mit steigendem Mangengehalt im allgemeinen abnehmen.

Tabelle 4-9

Werte für K_K bei der Raumgeschwindigkeit 500 h^{-1}

T/°C	230	260	270	260
t/h	10	55	75	190
Katalysator				
Fe-100a	0,31 ^{a)} 0,21 ^{b)}	0,45	0,56	0,42
Fe- 97a	0,22	0,49	0,53	0,56
Fe- 85a	0,099	0,35	0,48	0,41
Fe- 53a	0,13	0,37	0,48	0,44
Fe- 20a	0,19 ^{c)}	0,21	0,34	0,35
Fe-100b	0,14	0,30	0,36	0,17
Fe- 97b	0,23	0,48	0,52	0,35
Fe- 85b	0,23	0,54	0,62	0,43
Fe- 53b	0,11	0,41	0,53	0,44
Fe- 20b	0,11 ^{c)}	0,21	0,31	0,37

a) $X_{CO} = 55,3 \%$, $t = 6 \text{ h}$

c) $T = 240^\circ\text{C}$

b) $X_{CO} = 31,9 \%$, $t = 18 \text{ h}$

4.2.5. Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Die Wachstumswahrscheinlichkeiten für die C_1 - bis C_{16} -Kohlenwasserstoffe wurden bei 270°C Synthesetemperatur aus den von ca. 80 bis 180 Betriebsstunden kondensierten Kohlenwasserstofffraktionen sowie den über diesen Zeitraum bilanzierten Massen der Gasphasenkohlenwasserstoffe ermittelt (vgl. Abschnitt 3.3.). Zusätzlich wurden bei ca. 80 und 180 Betriebsstunden die Wachstumswahrscheinlichkeiten aus den C_1 - bis C_4 - und bei einigen Meßreihen den C_1 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffen berechnet.

Abbildung 4-14 zeigt die für die verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Auftragungen von $\ln(m_n/n)$ gegen n (vgl. Abschnitt 2.1.). Die erhaltenen Produktverteilungen konnten im allgemeinen mit einer Ausgleichsgeraden etwa im Bereich der C_1 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe und einer zweiten Geraden mit unterschiedlicher Steigung im Bereich der C_{10} - bis C_{16} -Kohlenwasserstoffe beschrieben werden. Aufgrund vermutlich nicht quantitativ erfaßter Kondensatmengen können ab etwa der C_8 -Fraktion zu geringe Werte erhalten werden. Besonders deutlich werden diese Abweichungen bei den Ergebnissen der Katalysatoren Fe-97b, Fe-20a und Fe-20b. Weiterhin lagen die Werte für die C_2 -Kohlenwasserstoffe, wie im allgemeinen in der FT-Synthese beobachtet (vgl. z.B. /77/), bei allen Produktverteilungen unterhalb der Ausgleichsgeraden. Wegen dieser systematisch zu geringen Werte für die C_2 -Fraktion sowie der bei einigen Versuchen ab etwa C_8 größeren Kondensatverluste wurden die Wachstumswahrscheinlichkeiten für die niedrigeren Kohlenwasserstoffe bei allen Meßreihen einheitlich aus den Massen der C_1 - und C_3 - bis C_7 -Kohlenwasserstoffe bestimmt. Die für die 10 Katalysatoren ermittelten Werte unterschieden sich nur gering. Im Bereich der niedrigen Kohlenwasserstoffe

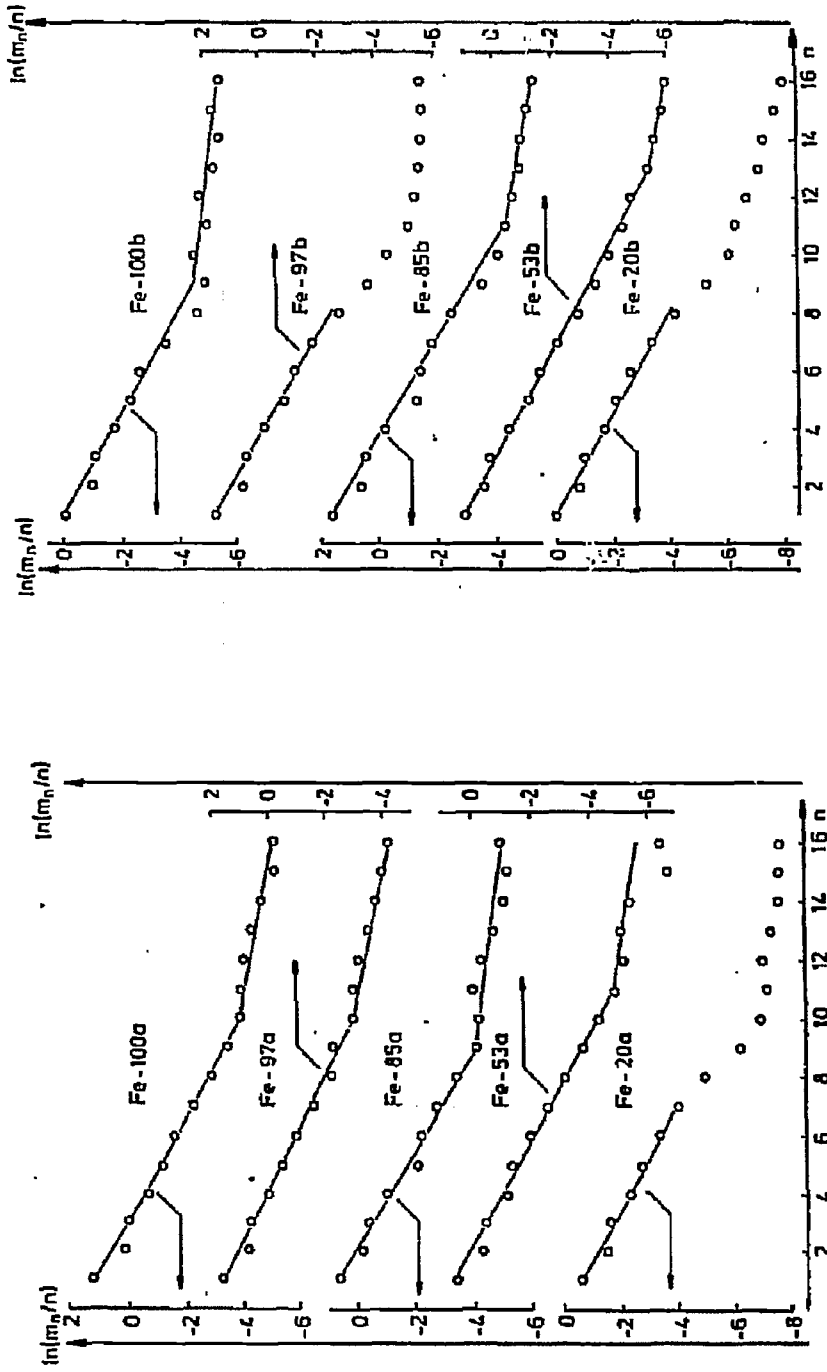


Abbildung 4-14 Produktverteilungen der C_1 - bis C_{16} -Reaktionen

wurden Werte zwischen 0,55 und 0,60 und für die höheren Kohlenwasserstoffe Werte von etwa 0,8 berechnet (vgl. Tabelle 4-10).

Die Wachstumswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Standzeiten und Umsatzgraden sind Tabelle 4-11 zu entnehmen. Diese Werte wurden nur aus den drei Fraktionen der C₁-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe bestimmt; jedoch wurde auch mit nur 3 Fraktionen eine ausreichende Übereinstimmung mit den aus den 7 Fraktionen der C₁- und C₃- bis C₇-Kohlenwasserstoffen erhaltenen Wachstumswahrscheinlichkeiten erzielt (vgl. Tabelle 4-10). Mit der Betriebszeit verringert

Tabelle 4-10

Mittelwerte der Wachstumswahrscheinlichkeiten σ über 100 h bei 270°C. Die angegebenen Toleranzen wurden aus den Standardabweichungen der Regressionskoeffizienten nach /99/ ermittelt. Gleichungen siehe Anhang A-3.

Katalysator	Gasphase (C ₁ -, C ₃ - u. C ₄ -KW)		Kondensate + Gasphase (C ₁ -, C ₃ - bis C ₇ -KW)		höhere KW (> C ₁₀)	
Fe-100a	0,54	± 0,02	0,57	± 0,01	0,78	± 0,02
Fe-97a	0,57	± 0,02	0,58	± 0,01	0,78	± 0,01
Fe-85a	0,57	± 0,03	0,55	± 0,02	0,83	± 0,03
Fe-53a	0,58	± 0,03	0,60	± 0,01	0,87	± 0,06
Fe-20a	0,58	± 0,04	0,57	± 0,01	-	-
Fe-100b	0,59	± 0,02	0,57	± 0,02	0,90	± 0,03
Fe-97b	0,56	± 0,02	0,56	± 0,01	-	-
Fe-85b	0,55	± 0,02	0,55	± 0,03	0,84	± 0,01
Fe-53b	0,55	± 0,02	0,56	± 0,01	0,80	± 0,02
Fe-20b	0,57	± 0,04	0,57	± 0,01	-	-

Tabelle 4-11

Wachstumswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Standzeiten und Umsatzgraden, ermittelt aus den C₁-, C₃- und C₄- KW

Katalysator	Standzeit					
	ca. 80 h			ca. 180 h		
	x _{CO}	α ^{a)}	x _{CO}	α ^{a)}	x _{CO}	α ^{a)}
Fe-100a	64,7	0,55	-	-	56,4	0,53
	64,7	0,57 ^{b)}	-	-	56,4	0,54 ^{b)}
Fe-97a	83,4	0,60	71,0	0,56	85,9	0,55
Fe-85a	61,1	0,60	-	-	60,1	0,56
Fe-53a	60,8	0,62	-	-	64,4	0,56
					64,4	0,60 ^{b)}
Fe-20a	62,4	0,62	62,3	0,59	79,8	0,56
Fe-100b	65,2	0,61	48,3	0,58	61,1	0,57
	65,2	0,59 ^{b)}	48,3	0,58 ^{b)}	-	-
Fe-97b	87,0	0,60	34,1	0,52	80,6	0,44
Fe-85b	74,0	0,59	20,6	0,50	55,9	0,47
Fe-53b	70,9	0,59	51,9	0,53	62,0	0,50
	70,9	0,61 ^{b)}	51,9	0,56 ^{b)}		
Fe-20b	62,3	0,60	62,7	0,58	78,1	0,55

a) Standardabweichung: $\leq \pm 0,03$

b) Werte aus den C₁- und C₃- bis C₆-KW, ermittelt mit der Tieftemperaturgaschromatographie Standardabweichung: $\leq \pm 0,02$

ten sich die Wachstumswahrscheinlichkeiten der Katalysatoren Fe-97b und Fe-85b deutlich, während die Werte für die übrigen Kontakte nur geringfügig abnahmen. Ein Einfluß des Umsatzgrades auf die Wachstumswahrscheinlichkeiten konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

Die hier gefundenen Wachstumswahrscheinlichkeiten zwischen 0,55 und 0,60 stimmen mit unter ähnlichen Bedingungen (283°C; 12,4 bar; $P_{H_2}/P_{CO} = 1,19$) in einer Blasensäule an einem 14 % Fe- und 86 % Mn-haltigen Kontakt erhaltenen Wert von 0,55 für die C_1 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe und 0,75 für die höheren Kohlenwasserstoffe /87/ gut überein. Die bei allen Auftragungen systematisch zu geringen Werte für die C_2 -Fraktion werden im allgemeinen mit dem bevorzugten Ketteneinbau von Äthylen in wachsende Ketten begründet /88,89/.

Die im Bereich der Kohlenwasserstoffe größer als C_{10} beobachtete deutlich höhere Wachstumswahrscheinlichkeit als bei den kurzkettigen Verbindungen wurde in der Literatur ebenfalls an Eisen /60,79,90/ und Fe/Mn-Katalysatoren /87/ beobachtet. Madon und Taylor /79/ nehmen als Erklärung ein Kettenwachstum an zwei verschiedenen aktiven Zentren mit unterschiedlicher Wachstumswahrscheinlichkeit an. König und Gaube /90/ erklären die zwei verschiedenen Arten von aktiven Zentren mit der Beeinflussung einer gewissen Zahl von Zentren durch sehr geringe Mengen kettenwachstumserhöhender Verunreinigungen von Kalium und Natrium. Nach Auffassung der Autoren bewirken bereits 0,2 Gew% K_2CO_3 eine an Eisenkatalysatoren im Bereich höherer und niedrigerer Kohlenwasserstoffe unterschiedliche Wachstumswahrscheinlichkeit. Jedoch sind diese Ergebnisse bisher nicht durch den Nachweis einer Unterdrückung der zweiten Wachstumswahrscheinlichkeit bei Verwendung von Ausgangssubstanzen mit geringerem Alkaligehalt bestätigt worden. In der Li-

teratur bestehen somit Hinweise auf ein Kettenwachstum an zwei verschiedenen Arten von aktiven Zentren, ein eindeutiger Nachweis dieses Sachverhalts ist jedoch bis jetzt noch nicht gegeben worden.

4.2.6. Sauerstoffhaltige organische Verbindungen

Die analysierten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen setzten sich aus den Alkoholen Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol(-1), Butanol(-2) und Methylpropanol(-1) zusammen; außerdem wurden Aceton und Methylethylketon nachgewiesen. Die Bestimmung dieser Verbindungen erfolgte aus dem von ca. 80 bis 180 Betriebsstunden bei 270°C Synthesetemperatur gesammelten Kondensat der wässrigen Phase.

Tabelle 4-12 gibt einen Überblick über die erhaltenen Selektivitäten. Es ist jeweils die Summe der sauerstoffhaltigen Verbindungen gleicher Kohlenstoffzahl angegeben. Zum Vergleich sind die über den Kondensationszeitraum gemittelten Umsatzgrade und Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe ebenfalls aufgeführt. Während bei den Kohlenwasserstoffen die höchsten Selektivitäten bei der C₁-Fraktion erhalten wurden, ergaben sich die Selektivitätsmaxima der sauerstoffhaltigen Verbindungen sowohl für die bei 300°C als auch die bei 400°C reduzierten Katalysatoren bei den C₂-Fraktionen. Die bei der tieferen Temperatur reduzierten Katalysatoren besaßen eine im allgemeinen höhere Selektivität an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Der Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen an den erhaltenen Produkten war insgesamt gesehen jedoch gering.

Tabelle 4-13 enthält eine Aufstellung der Selektivitätsverhältnisse der sauerstoffhaltigen Verbindungen zu den Kohlenwasserstoffen (C₁O/C₁-Verhältnisse) für die verschiedenen Katalysatoren. Innerhalb der C₂- bis C₄-Fraktionen stiegen die C₁O/C₁-Verhältnisse mit zunehmendem Mangengehalt der Katalysatoren an. Die bei 300°C reduzierten Katalysatoren wiesen etwa zweimal so hohe Werte wie

Tabelle 4-12
Über 100 h gemittelte Werte der Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen

Katalysator	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-53a	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-53b
X _{CO}	59,5	74,6	61,7	65,9	55,6	58,9	48,1	57,5
Kohlenwasserstoffe								
C ₁	19,1	15,3	14,2	14,8	16,8	18,0	19,4	17,3
C ₂	13,1	11,4	12,0	11,6	13,3	12,9	14,7	13,0
C ₃	17,7	16,2	15,8	16,3	18,9	18,0	18,7	17,0
C ₄	11,8	11,1	10,8	11,2	13,2	12,2	12,6	11,3
Sauerstoffhaltige Verbindungen								
C ₁ O	0,40	0,13	0,30	0,21	0,31	0,15	0,16	0,22
C ₂ O	0,56	0,46	1,36	1,30	0,51	0,45	0,62	0,79
C ₃ O	0,42	0,44	0,80	0,89	0,32	0,28	0,34	0,42
C ₄ O	0,18	0,21	0,28	0,31	0,15	0,15	0,17	0,16
Σ C _i O	1,56	1,24	2,74	2,71	1,29	1,03	1,29	1,59

die bei 400°C reduzierten Katalysatoren auf. Mit abnehmenden C-Zahlen erhöhten sich die C_1O/C_1 -Verhältnisse ebenfalls etwa um den Faktor zwei. Die C_1O/C_1 -Verhältnisse ergaben ebenfalls höhere Werte für die bei der niedrigeren Temperatur reduzierten Katalysatoren, jedoch ergaben sich keine mit zunehmendem Mangangehalt kontinuierlich ansteigenden Werte.

Tabelle 4-13

Selektivitätsverhältnisse sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen

Katalysator	C_1O/C_1	C_2O/C_2	C_3O/C_3	C_4O/C_4
Fe-100a	0,021	0,043	0,024	0,015
Fe- 97a	0,008	0,040	0,027	0,019
Fe- 85a	0,020	0,113	0,051	0,026
Fe- 53a	0,014	0,112	0,055	0,027
Fe-100b	0,019	0,039	0,017	0,011
Fe- 97b	0,008	0,035	0,016	0,012
Fe- 85b	0,008	0,042	0,018	0,013
Fe- 53b	0,013	0,061	0,025	0,014

Abbildungen 4-15 und 4-16 geben eine Aufschlüsselung der C_1O/C_1 -Verhältnisse für die verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen der C_3 - und C_4 -Fraktionen. Mit steigen-

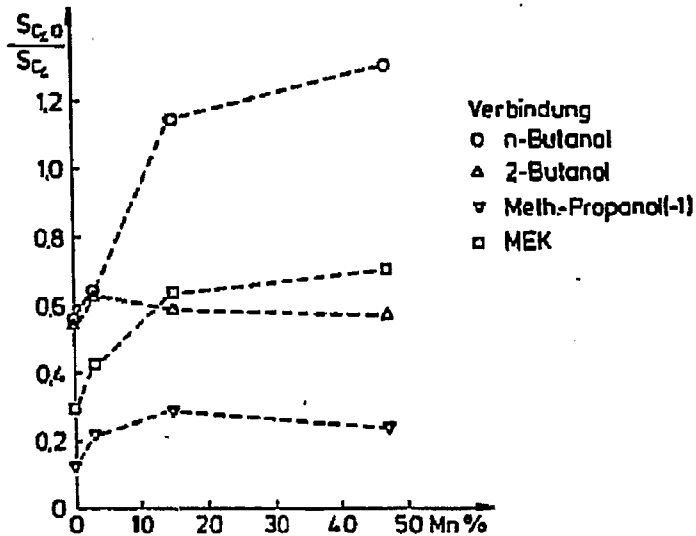
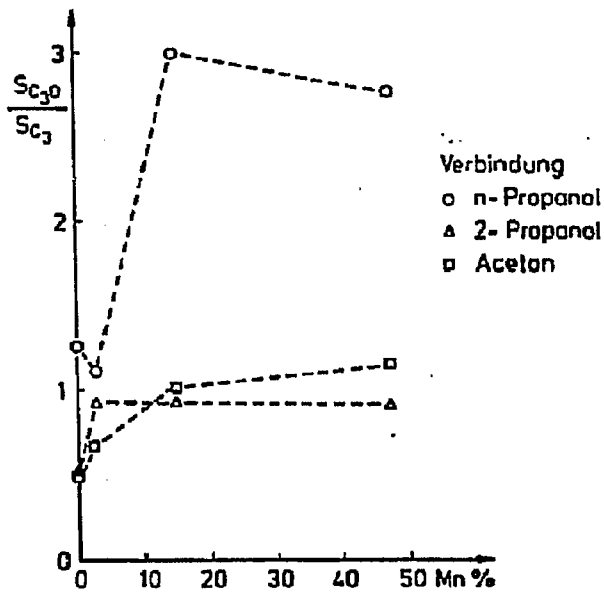


Abbildung 4-15 Verhältnisse der Selektivitäten sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen der C_3 - und C_4 -Fraktionen für die bei 300°C reduzierten Katalysatoren

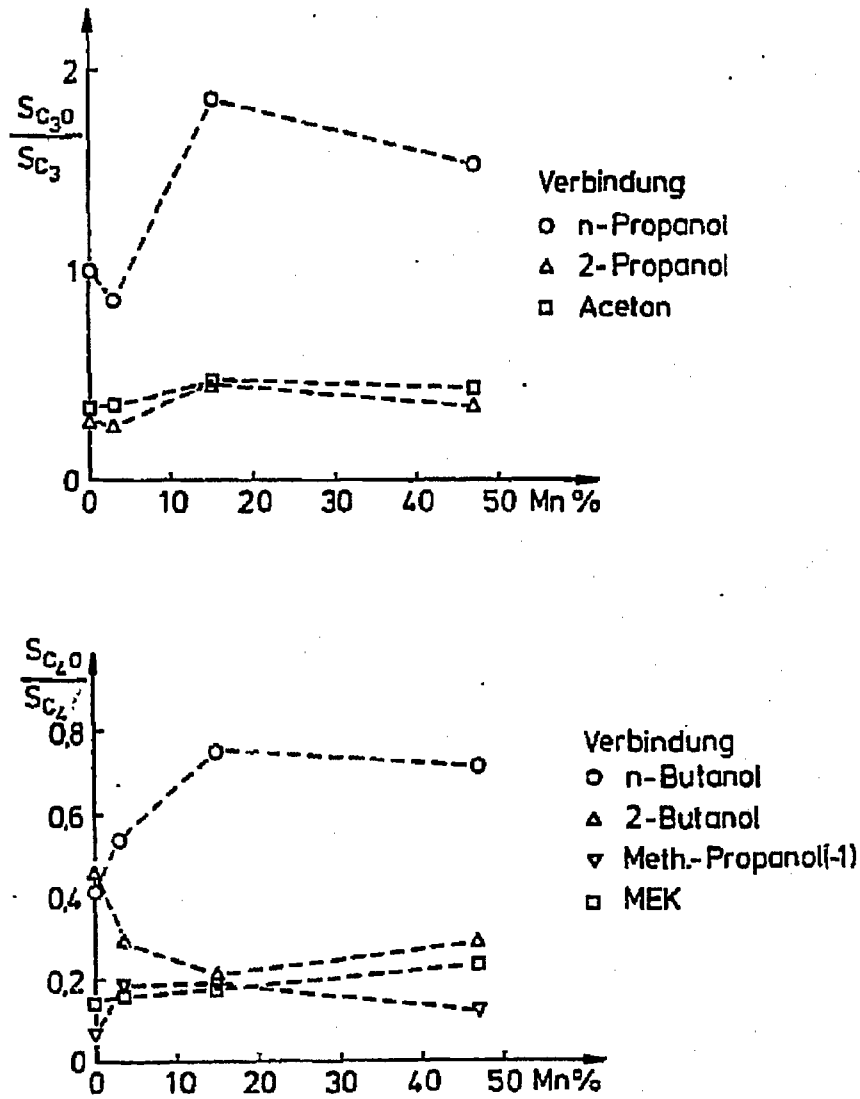


Abbildung 4-16 Verhältnisse der Selektivitäten sauerstoffhaltiger Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen der C_3 - und C_4 -Fraktionen für die bei 400°C reduzierten Katalysatoren

dem Mangangehalt der Katalysatoren stiegen die C_1O/C_1 -Verhältnisse der Ketone und der Alkohole mit endständigen OH-Gruppen an. Die 2-Alkohole zeigten dagegen ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Für diese Verbindungen wurden mit steigendem Mangangehalt in etwa konstante oder sogar abnehmende Werte (vgl. Abbildung 4-16; Werte für 2-Butanol) bestimmt.

Es kann also zusammengefaßt werden, daß die bei der niedrigeren Temperatur reduzierten Katalysatoren eine höhere Selektivität an sauerstoffhaltigen Verbindungen besaßen. Mit zunehmendem Mangangehalt erhöhten sich die C_1O/C_1 -Verhältnisse der C_2 - bis C_4 -sauerstoffhaltigen Verbindungen; dabei erhöhte sich vor allem der Anteil der Alkohole mit endständigen OH-Gruppen.

5. Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen

Für die im Kapitel 6 folgende Diskussion der Zusammenhänge zwischen dem Syntheseverhalten einerseits und den Textur- sowie Struktureigenschaften der Katalysatoren andererseits werden hier zunächst die Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen erläutert, die bereits an anderer Stelle mitgeteilt und interpretiert wurden /47,58,82/. Struktur- und Texturdaten stehen nach dem Kalzinieren, Reduzieren und nach der Synthese zur Verfügung.

Kalzinierete Proben

Die nach dem Kalzinieren der Proben erhaltenen BET-Oberflächen und die Feststoffphasen sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Die wenig manganhaltigen Katalysatorvorläufer Fe-100, Fe-97 und Fe-85 bestanden aus mangansubstituiertem Hämatit $\alpha\text{-}(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$, während bei den hochmanganhaltigen Katalysatorvorläufern Fe-53 und Fe-20 zusätzlich das Bixbyit $\beta\text{-}(\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ auftrat. Bei der Probe Fe-20 wurde mit der Röntgenanalyse weiterhin der nicht eisenhaltige Hausmannit (Mn_3O_4) gefunden, der mit der eisenspezifischen MES nicht nachgewiesen werden kann. Da die tabellierten Werte die Verteilung des Eisens auf die einzelnen Phasen angeben und somit das nichteisenhaltige Hausmannit nicht berücksichtigt wird, wurde für diesen Katalysatorvorläufer zusätzlich die Verteilung der Volumenphasen aufgeführt.

Tabelle 5-1
 Innere Oberfläche und Struktur der Feststoffe nach dem Kalzinieren

Bez.	Katalysator		S _{BET} m ² g ⁻¹	Verteilung des Eisens auf die Phasen		Analysen- verfahren
	% Fe	% Mn		α-(Fe _{2-x} Mn _x)O ₃ % x ^{a)}	β-(Mn _{2-y} Fe _y)O ₃ % y ^{a)}	
Fe-100	100	0	12,8	100	0	XRD MES
Fe-97	97	3	30,3	100	0	XRD MES
Fe-85	85	15	37,1	100	0	XRD MES
Fe-53	53	47	19,0	50	0,80	XRD MES
Fe-20	19	81	18,0	30 ^{b)}	0,75	XRD MES
				30	0,80	

- a) Anteile des substituierten Metallions entsprechend der angegebenen Formel
 b) Die Volumenphasenbestimmung ergab: 20 % α-(Fe_{2-x}Mn_x)O₃; 40 % β-(Mn_{2-y}Fe_y)O₃; 40 % Mn₃O₄.
 (Erläuterung siehe Text).
 c) nicht bestimmt

Reduzierte Proben

Die Phasenzusammensetzungen der bei 300°C und 400°C reduzierten Kontakte unterschieden sich mit Ausnahme der reinen Eisenkatalysatoren deutlich (siehe Tabelle 5-2). Die reinen Eisenkatalysatoren (Fe-100 a,b) bestanden nach röntgenographischen Untersuchungen ausschließlich aus metallischem Eisen. Der für den Kontakt Fe-100a gravimetrisch ermittelte Reduktionsgrad von nur 75 % deutet jedoch auf geringe Mengen oxidisches Eisen, das möglicherweise wegen zu geringer Kristallinität mit der Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz zu Katalysator Fe-100a, der direkt nach der Reduktion untersucht wurde, erfolgte die Röntgenanalyse der übrigen Kontakte nach etwa 10-tägiger Nachkristallisation bei Raumtemperatur.

Die bei 300°C reduzierten, wenig manganhaltigen Kontakte (Fe-100a, Fe-97a, Fe-85a) enthielten das Eisen im wesentlichen in der Spinellphase und zu geringeren Teilen in metallischer Form. Bei den hochmanganhaltigen Proben (Fe-53a, Fe-20a) wurde durch Mischoxidbildung die bei diesen Temperaturen in reiner Form nicht stabile Wüsttphase erhalten. In dieser Manganowüsttphase war bis zu 80 % des Gesamteisens enthalten.

Die bei 400°C reduzierten Proben wiesen das Eisen vor allem in der metallischen Form und nur bis zu 20 % in der Manganowüsttform auf. Bei der höheren Reduktionstemperatur erreichten die BET-Oberflächen nur etwa die Hälfte der Werte der bei 300°C reduzierten Kontakte.

Tabelle S-2
Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen nach der Reduktion

Katalysator	S _{BET} m ² g ⁻¹	Red. Grad %	Verteilung des Eisens auf die Phasen						Analysen- verfahren		
			Fe		(Fe _{1-x} Mn _x)O		(Fe _{1-y} Mn _y)O ₄			α-(Fe _{2-2z} Mn _{2z})O ₃	
			%	x	%	b)	%	y		%	z
Fe-100a	12,6	75	100	0	0	0	0	0	0	0	XRD
Fe-97a	17,0	20	30	0	70	0,03	0	0	0	0	XRD
			20	0	60	0,1	20	0,2	0	0	MES
Fe-85a	16,0	34	20	0	80	0,26	0	0	0	0	XRD
Fe-53a	16,4	33	10	40	c)	50	c)	0	0	0	XRD
			20	80	0,95	0	0	0	0	0	XRD
Fe-20a	17,8	22	20	80	d)	0	0	0	0	0	MES
			20	80	0	0	0	0	0	0	0
Fe-100b	4,5	100	100	0	0	0	0	0	0	0	XRD
Fe-97a	10,1	92	100	0	0	0	0	0	0	0	XRD
			100	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe-85b	8,6	93	80	20	0,40	0	0	0	0	0	XRD
			80	20	d)	0	0	0	0	0	0
Fe-53b	10,5	68	80	20	0,40	0	0	0	0	0	XRD
Fe-20b	12,9	30	80	20	0,95	0	0	0	0	0	XRD

a) Die Angaben beziehen sich auf den Reduktionsgrad des Eisens unter der Annahme der quantitativen Reduktion des Manganoxids zum MnO. Die experimentelle Bestimmung erfolgte gravimetrisch.

b) Anteile des substituierten Metallions entsprechend der angegebenen Formel

c) Wegen zu geringer Kristallinität nicht bestimmt

d) Nicht bestimmt

Synthesegelaufene Kontakte

In den synthesesgelaufenen Kontakten wurde röntgenographisch und mit MES metallisches Eisen, Eisencarbide, Manganowüstit und manganhaltige Eisenspinelle nachgewiesen. Mit der MES konnte zwischen χ - und der Summe aus ϵ - und ϵ' -Carbiden unterschieden werden, während röntgenographisch nur die Summe der Carbide erhalten wurde.

Weiter konnte mit den gegebenen Methoden röntgenographisch nicht zwischen Eisencarbiden und metallischem Eisen unterschieden werden. Strukturell sind von den Eisencarbiden bisher nur Cementit (Fe_3C) und χ -Carbid eindeutig charakterisiert. In den Beugungsdiagrammen aller Eisencarbide war auch die Linie des metallischen Eisens mit mehr oder weniger Intensität vorhanden. Metrisch wurde bei den XRD-Untersuchungen immer das Gitter des χ -Carbids gefunden, die beobachteten Linienintensitäten stimmten jedoch mit den tabellierten nur unbefriedigend überein. Mit der MES war eine Unterscheidung jedoch eindeutig zu treffen. Daher wurde bei den XRD-Angaben die Linie des metallischen Eisens den Carbiden zugerechnet.

Die in der Tabelle 5-3 mit der Röntgenanalyse als $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ und $(\text{Fe}_{3-y}\text{Mn}_y)\text{O}_4$ identifizierten Komponenten lagen als Mischoxide mit variierendem Mangangehalt vor. Die Wüstitphasen wiesen dabei je nach Zusammensetzung Gitterkonstanten zwischen 435 und 443 pm auf. Die als "Spinell" bezeichnete Phase lag als Zwischenphase zwischen reinem Spinell und γ -Eisenoxid in wechselnden Zusammensetzungen vor, wobei teilweise symmetrieverbotene Röntgenreflexe des Spinelltyps mit deutlicher Intensität zu beobachten waren. Die quantitative Bestimmung der Phasen wurde dadurch und durch Koinzidenzen mit den Wüstitreflexen erschwert. Teilweise erhebliche Differenzen zwischen den XRD- und MES-Ergebnissen lassen sich so erklären.

Die bei 300°C (Typ a) und bei 400°C (Typ b) reduzierten synthesesegelaufenen Kontakte unterschieden sich hauptsächlich in ihrem Spinell- und Carbidgehalt. So enthielten die Typ b-Katalysatoren das Eisen mehr in der carbidischen und weniger in der Spinellphase als die Typ a-Katalysatoren. Bei den Typ b-Katalysatoren bestanden die Carbide außerdem zu einem höheren Teil aus χ -Carbid als bei den Typ a-Katalysatoren. Mit zunehmendem Mangangehalt nahm der Anteil des Gesamteisens in der Manganowüstitphase im allgemeinen zu.

Nach der Synthese wurden geringere BET-Oberflächen als nach der Reduktion gefunden. Analog zu den reduzierten Kontakten wurden jedoch auch bei den synthesesegelaufenen Katalysatoren geringere Oberflächen für die bei 400°C reduzierten Kontakte gefunden (Typ b). Die BET-Oberfläche des Kontakts Fe-100b lag deutlich unter $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ und somit unterhalb der apparativen Bestimmungsgrenze.

Tabelle 5-3
 BET-Oberflächen und Verteilung des Eisens auf die Phasen der synthesesgefahrenen Katalysatoren

Katalysator	S _{BET} m ² g ⁻¹	Phasen										Analysen- verfahren	
		Carbide					(Fe _{1-x} Mn _y)O						(Fe _{1-y} Mn _x)O ₄
		Fe	c, c'	x	Summe	1	1	1	1	1	1		
Fe-100a	4,0	0	a	a	0	0	100	0					XRD MES
Fe-97a	12,3	0	a	a	<2	0	>90	0					XRD MES
Fe-85a	14,9	0	a	a	40	0	60	0,02					XRD MES
Fe-53a	13,4	0	a	a	30	0	70	0,02					XRD MES
Fe-20a	10,2	0	a	a	10	0	80	0,28					XRD MES
		0	a	a	10	0	90	a					XRD MES
		0	a	a	<5	0	30	0,60					XRD MES
		0	a	a	10	0	40	a					XRD MES
		0	a	a	30	0	20	0,6					XRD MES
		0	a	a	20	0	50(c)	0,6					XRD MES
Fe-100b	<1	30	a	a	<5	0	70	0					XRD MES
Fe-97b	8,0	0	a	a	<5	0	70	0					XRD MES
Fe-85b	8,3	0	a	a	50	0	40	0,02					XRD MES
Fe-53b	7,8	0	a	a	40	0	60	0,02					XRD MES
Fe-20b	10,0	0	a	a	50	0	40	0,06					XRD MES
		0	a	a	55	0	5	0,30					XRD MES
		0	a	a	50	0	0						XRD MES
		0	a	a	50	0	0						XRD MES
		0	a	a	40	0	20(a)	a					XRD MES

a) Die Werte sind nicht bestimmt worden
 b) Anteile der substituierten Metallions entsprechend der angegebenen Formel
 c) Die Summe der Spinellanteile: 50 %; Gehalt an magnetischem Spinell: 20 %; Gehalt an nichtmagnetischem Spinell: 30 %
 d) Die Summe der Spinellanteile beträgt 20 %; Gehalt an magnetischem Spinell: <2%; Gehalt an nichtmagnetischem Spinell: >15 %

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse wird zunächst der Einfluß der Vorbehandlungs- und Synthesebedingungen auf die resultierende Feststoffstruktur besprochen. Danach werden die Aktivität und wesentliche Gesichtspunkte der Selektivitäten wie die Hydrieraktivität, das Isomerisierungsverhalten der Butene und die Konvertierungsreaktion im Zusammenhang mit den Festkörpereigenschaften diskutiert.

6.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zu Beginn der Anfahrphase nahmen die Aktivitäten der bei 300°C und 400°C reduzierten Katalysatoren mit steigendem Mangangehalt ab. Mit zunehmender Betriebszeit desaktivierten besonders die bei 400°C reduzierten Katalysatoren, während die bei 300°C reduzierten Katalysatoren eine zeitunabhängige Aktivität aufwiesen. Nach 190 Betriebsstunden hatten sich die Aktivitätsdifferenzen zwischen den Katalysatoren deutlich vermindert.

Wesentliche Selektivitätsunterschiede ergaben sich beim Olefin/Paraffinverhältnis, der Butenisomerenverteilung sowie bei der CO₂-Bildung. Die maximalen Olefinanteile wurden zu Beginn der Anfahrphase bei den Katalysatoren mit 3 % Mangan festgestellt. Mit Erhöhung der Reduktionstemperatur stiegen die Olefingehalte an. Bei manganarmen Katalysatoren (3 % Mn) wurde innerhalb der C₄-Olefine der geringste Anteil an 2-Butenen erhalten. Mit steigendem Mangangehalt nahm der Anteil der 2-Butene an den C₄-Olefinen zu. Die Wassergaskonvertierungsreaktion war weit

vom thermodynamischen Gleichgewichtswert entfernt.

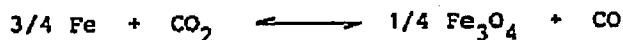
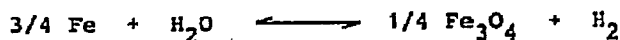
Die Verteilung des Eisens auf die Feststoffphasen der zur Synthese eingesetzten Katalysatoren war in geringerem Maße vom Mangengehalt, vor allem jedoch von der Reduktionstemperatur abhängig. Bei 400°C Reduktionstemperatur lag das Eisen überwiegend in metallischer Form, bei 300°C mehr in der Spinell- und Wüstitphase vor. Nach der Synthese wurden oxidisches und carbidisches Eisen gefunden, wobei die hochreduzierten Katalysatoren einen höheren Anteil an carbidischen Phasen aufwiesen. Metallisches Eisen konnte nach 190 Betriebsstunden nur in den reinen Eisenkatalysatoren nachgewiesen werden.

Während bei einem niedrigen Reduktionsgrad überwiegend Eisen/Mangan-Mischoxide erhalten werden, findet mit zunehmendem Reduktionsgrad der Feststoffe eine Entmischung des Phasensystems in eine metallische Eisen- und in Fe/Mn-Oxidphasen statt.

Nach der Synthese enthielten die Kontakte neben den Carbiden deutlich höhere Spinellanteile als nach der Reduktion; dies deutet auf eine Oxidation während der Synthese. Aufgrund von thermodynamischen Berechnungen wird im folgenden abgeschätzt, unter welchen Synthesebedingungen Oxidationsreaktionen erfolgen können.

Abschätzung des Reduktionspotentials des Produktgases aus thermodynamischen Berechnungen

Das Reduktionspotential des mit dem Katalysator in Wechselwirkung stehenden Produktgases wird vor allem durch die reduzierenden Komponenten H_2 und CO sowie die oxidierend wirkenden Produkte H_2O und CO_2 bestimmt /92/. Für die Reaktion $Fe \rightleftharpoons Fe_3O_4$ läßt sich durch Kombination der beiden voneinander unabhängigen Gleichungen



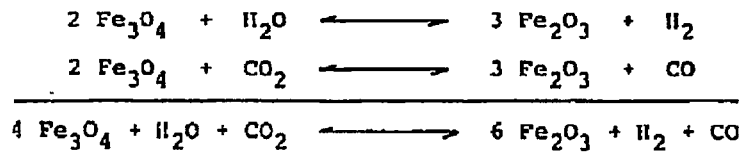
nach Bestimmung der Gibbs-Energie das Simultangleichgewicht thermodynamisch berechnen /80/.

$$\Delta G = - RT \ln K_{p,Red} \quad , \quad \text{mit } K_{p,Red} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}}$$

T/°C	230	260	270
K _{p,Red}	42,6	29,1	25,9

Unterschreitet der gemessene Partialdruckquotient $K'_{p,Red}$ die angegebenen $K_{p,Red}$ - Werte, so ist thermodynamisch die Oxidation des Fe zum Fe_3O_4 möglich.

Analoge Berechnungen für die Oxidation des Fe_3O_4 zum Fe_2O_3 ergeben deutlich geringere $K_{p,Red}$ - Werte.



T/°C	230	260	270
K _{p,Red}	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \cdot 10^{-13}$

Unterschreiten die gemessenen Partialdruckverhältnisse bei 270°C den Wert von 25,9, so kann metallisches Eisen zum Fe_3O_4 , unterhalb eines Wertes von etwa 10^{-13} bis zum Fe_2O_3 oxidiert werden. Die angegebenen $K_{p,Red}$ -Werte gelten jedoch nur unter der Annahme, daß keine Mischphasenbildung erfolgt. Im Fe/Mn-Mischoxidsystem erlauben sie daher nur

eine Abschätzung thermodynamisch möglicher Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen.

Abbildung 6-1 zeigt die Abnahme des Reduktionspotentials des Produktgases mit steigendem Umsatzgrad. Neben dem Umsatzgrad hängen die errechneten Werte von der CO_2 -Selektivität, dem Wasserstoffgehalt der gebildeten Produkte und der Volumenkontraktion ab. Bei etwa 50 % Umsatzgrad und

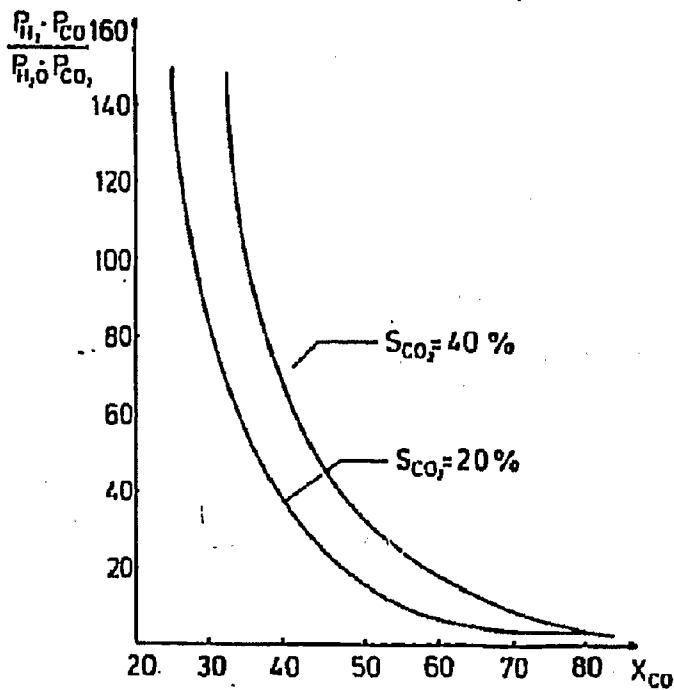


Abbildung 6-1

Abhängigkeit des aus den Partialdrücken der Komponenten H_2 , CO , H_2O und CO_2 abgeschätzten Reduktionspotentials vom CO -Umsatzgrad. Die Berechnung erfolgte aus der Stöchiometrie der Umsetzung des hier eingesetzten Synthesegases mit der Zusammensetzung 25 % CO , 25 % Ar und 50 % H_2 zu Methan.

Tabelle 6-1

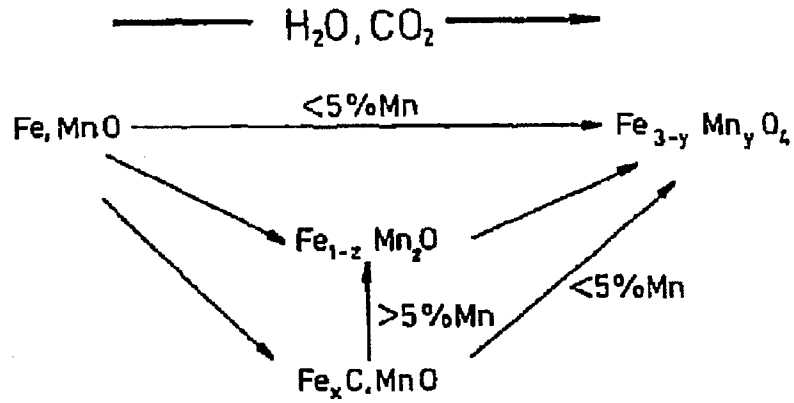
Aus experimentellen Daten bei bestimmten Betriebszuständen ermittelte Partialdruckquotienten $K'_{p,Red}$

	Anfahrphase (RG 500 h ⁻¹)			Synthesephase (RG 100 bis 1085 h ⁻¹)	
	230	260	270	270	270
T/°C	230	260	270	270	270
t/h	10	55	75	80	180
Katalysator					
Fe-100a	16 ^{a)} 94 ^{a)}	15	7,7	11	14
Fe-97a	120	1,4	0,7	2,1	5,7
Fe-85a	510	34	14	11	13
Fe-53a	890	53	23	14	12
Fe-20a	1340	170	72	11	3,9
Fe-100b	130	44	32	9,8	22
Fe-97b	70	2,0	0,4	1,4	59
Fe-85b	310	7,7	3,0	6,3	255
Fe-53b	660	20	6,8	5,7	34
Fe-20b	440	110	25	4,6	3,5
$K'_{p,Red}$ ^{b)}	42,6	29,1	25,9	25,9	25,9

a) Wegen der deutlichen Umsatzgradänderungen dieses Katalysators wurden die Werte bei $X_{CO} = 55,3\%$ und $X_{CO} = 31,9\%$ bestimmt.

b) Unterhalb dieser Werte erfolgt die Oxidation des metallischen Eisens zum Fe_3O_4 .

Reduktion der Fe/Mn-Oxide über die gleichen Zwischenstufen verlaufen, läßt sich folgendes Schema aufstellen:



Der jeweilige Endzustand der Phasenumwandlungen, das Carbid in der reduktiven und der Spinell in der oxidierenden Synthese werden im allgemeinen nicht erreicht, sondern es liegen mehrere Phasen parallel nebeneinander vor.

6.3. Einfluß der Feststoffeigenschaften auf die Aktivität der Katalysatoren

Im folgenden wird auf die Zusammenhänge zwischen der Aktivität und den Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren zu Beginn der Anfahrphase und nach ca. 190 Betriebsstunden eingegangen. Zu Synthesebeginn lassen sich Aussagen über den Einfluß der Phasen auf die Katalysatoraktivität treffen. Dagegen können bei den 190 h synthesesogelaufenen Katalysatoren wegen der komplizierten Phasenzusammensetzungen oder auch einer möglichen Blockierung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenstoff nur Ansatzpunkte zur Korrelation der Aktivitäten und Phasenzusammensetzungen gegeben werden.

Zusammenhang zwischen der Aktivität und den Phasenzusammensetzungen zu Beginn der Anfahrphase

In Abhängigkeit vom Mangangehalt und der Reduktionstemperatur der Katalysatoren ergaben sich deutlich unterschiedliche Aktivitäten und Feststoffeigenschaften (vgl. Tabelle 6-2). Die tabellierten Aktivitäten wurden bei 230°C Synthesetemperatur und ca. 10 Betriebsstunden ermittelt, während die Phasenzusammensetzungen nach der Reduktion, direkt vor Synthesebeginn bestimmt wurden. Mit Ausnahme der reinen Eisenkatalysatoren, die im weiteren nicht näher diskutiert werden sollen, änderten sich jedoch die Aktivitäten (vgl. Tabelle 4-4) und Phasenzusammensetzungen /95/ innerhalb der ersten 10 Betriebsstunden nur wenig, so daß die jeweiligen Aktivitäten und Phasenzusammensetzungen miteinander verglichen werden können. Im weiteren wird zunächst der Einfluß der Reduktionstemperatur und anschließend des unterschiedlichen Mangangehalts auf die Aktivitäten und Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren interpretiert.

Der Vergleich der Aktivitäten der bei 300°C (Typ a) und 400°C (Typ b) reduzierten Katalysatoren erfolgt auf der Basis von Umschlagszahlen, wobei die pro Zeiteinheit umgesetzten Mole CO auf die Masse und die BET-Oberfläche der Katalysatoren bezogen werden:

$$UZ_{\text{Masse}} = \frac{\Delta \dot{n}_{\text{CO}}}{m_{\text{Kat}} \cdot S_{\text{BET}}}$$

Bei jeweils gleichem Mangengehalt wurden bei den Katalysatoren des Typs b etwa doppelt so hohe Werte für UZ_{Masse} erhalten wie bei den Katalysatoren des Typs a. Die Phasenzusammensetzungen ergaben bei den Typ a Katalysatoren jeweils geringere Anteile an metallischem und höhere Gehalte an oxidischem Eisen als bei den Typ b Katalysatoren. Katalysatoren mit einem höheren Anteil an metallischem Eisen besitzen somit eine höhere Aktivität als überwiegend Fe/Mn-spinell- und manganowüstithaltige Katalysatoren.

Mit zunehmendem Mangengehalt und jeweils gleicher Reduktionstemperatur der Fe/Mn-Katalysatoren änderte sich die Verteilung des Eisens auf die metallische und die Summe der oxidischen Phasen nur geringfügig. Die aus CO-Chemisorptionsmessungen ermittelte Zahl der aktiven Zentren /96/ wie auch die auf die Gesamtmasse des Katalysators bezogenen Umschlagszahlen (UZ_{Masse}) nahmen jedoch mit zunehmendem Mangengehalt ab. Werden die Umschlagszahlen dagegen auf den Eisengehalt (Summe aus oxidischen und metallischem Eisen) der jeweiligen Katalysatoren bezogen,

$$UZ_{\text{Fe}} = \frac{\Delta \dot{n}_{\text{CO}}}{m_{\text{Fe}} \cdot S_{\text{BET}}}$$

so ergeben sich für die bei gleicher Temperatur reduzierten Katalysatoren unabhängig von ihrem Mangengehalt etwa vergleichbare Werte.

Tabelle 6-2
Gegenüberstellung von Aktivitäten und Feststoffeigenschaften der Katalysatoren zu Beginn der Anfahrphase

Katalysator	Aktivitäten			Aktive d) Zentren N	Phasen e)			
	x _{CO} ^{a)}	uz ^{b)}	uz _{Fe} ^{c)}		Fe	(Fe,Mn)O	(Fe,Mn) ₃ O ₄	(Fe,Mn) ₂ O ₃
Fe-100a	43,1	2,2	2,5	2,3	100	-	-	-
Fe-97a	26,6	0,8	1,1	f)	25	-	65	10
Fe-85a	15,7	0,6	0,9	1,6	20	-	80	-
Fe-53a	13,7	0,4	1,0	0,6	10	40	50	-
Fe-20a	4,1	0,1	0,8	0,5	20	80	-	-
Fe-100b	26,8	4,2	4,2	3,6	100	-	-	-
Fe-97b	28,5	1,8	1,9	2,2	100	-	-	-
Fe-85b	18,6	1,5	1,9	1,9	90	10	-	-
Fe-53b	16,5	0,8	1,9	0,6	80	20	-	-
Fe-20b	10,8	0,5	2,9	0,4	80	20	-	-

a) Eingestellte Raumgeschwindigkeit: 500 h⁻¹

b) Angaben in: 10⁻⁴ mol_{CO} m⁻² h⁻¹

c) Angaben in: 10⁻⁴ mol_{CO} g_{kat} Fe⁻¹ m⁻² h⁻¹

d) Zahl der durch CO-Chemisorption ermittelten aktiven Zentren, Angaben in: 10¹⁸ m⁻²

e) Nach XRD- und MES-Ergebnissen gemittelte Werte

f) Es sind keine Werte bestimmt worden

Das Eisen ist somit als die aktive Komponente des Katalysators anzusehen, wobei metallisches Eisen eine höhere Aktivität als oxidisches Eisen besitzt. Bezogen auf die Aktivität besitzt das Manganoxid keine oder nur geringe Promotoreigenschaften und muß im wesentlichen als verdünnende Komponente der aktiven Phase betrachtet werden.

Aktivität und Feststoffeigenschaften nach 190 Betriebsstunden

Die vorliegenden Feststoffuntersuchungen reichen zu einer umfassenden Erklärung der unterschiedlichen Aktivitäten der synthesegeführten Kontakte nicht aus, so daß nur Ansatzpunkte zur Interpretation gegeben werden können. Vor der Betrachtung des komplizierteren Fe/Mn-Systems soll zunächst auf die Zusammenhänge zwischen der Aktivität und den Festkörpereigenschaften der reinen Eisenkatalysatoren eingegangen werden.

Die Volumenphasen der reinen Eisenkatalysatoren Fe-100a und Fe-100b bestanden neben sehr geringen Anteilen an Eisencarbidphasen aus dem Spinell und dem metallischen Eisen (vgl. Tabelle 6-3). Die Ergebnisse zu Beginn der Anfahrphase (vgl. Tabelle 6-2) zeigen, daß Katalysatoren mit einem höheren Gehalt an metallischem Eisen aktiver waren als Katalysatoren mit mehr oxidischem Eisen. Die nach 190 Betriebsstunden trotz höheren Anteils an metallischem Eisen beobachtete geringere Aktivität des Katalysators Fe-100b gegenüber Fe-100a kann mit der sehr geringen BET-Oberfläche dieses Kontakts erklärt werden.

In der Reihe der manganhaltigen Kontakte werden jeweils die Katalysatoren mit gleichem Mangangehalt und unterschiedlicher Reduktionstemperatur miteinander verglichen. Alle b-Katalysatoren besitzen geringere Spinell- und höhere Carbidanteile als die entsprechenden a-Katalysatoren. Je-

Tabelle 6-3
 Aktivitäten und Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen nach 190 Synthesestunden

Katalysator	a) XCO	Phasen b)				S _{BET} m ² g ⁻¹
		Fe	Carbide	(Fe, Mn)O	(Fe, Mn) ₃ O ₄	
Fe-100a	44,6	3	2	0	95	4,0
Fe- 97a	64,2	0	35	0	65	13,3
Fe- 85a	42,9	0	10	5	85	14,9
Fe- 53a	39,8	0	10	60	30	13,4
Fe- 20a	31,8	0	25	40	35	10,2
Fe-100b	16,5	30	<5	0	70	<1
Fe- 97b	30,7	0	45	5	50	8,0
Fe- 85b	22,7	0	65	5	30	8,3
Fe- 53b	40,5	0	50	45	5	7,8
Fe- 20b	39,1	0	45	45	10	10,0

a). T = 260°C, Raumgeschwindigkeit 500 h⁻¹
 b) Verteilung des Eisens auf die Phasen; aus MES- und XRD-Untersuchungen
 gemittelte Ergebnisse

doch sind bei geringerem Mangangehalt (Fe-97a,b; Fe-85a,b) die a-Katalysatoren und bei hohem Mangangehalt (Fe-20a,b) die b-Katalysatoren aktiver. Dieses unterschiedliche Verhalten kann auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

Durch die Bildung einer Kristalldefektstruktur kann die CO-Adsorption erhöht werden. Nach CO-Adsorptionsuntersuchungen an α -Fe₂O₃ wird bei gestörter Kristallstruktur, die z.B. nach dem Ausheizen unter Vakuum durch Bildung von Sauerstoffdefektstellen erhalten werden kann, eine erhöhte CO-Adsorption beobachtet /96,98/. Tabelle 6-4 verdeutlicht die Erhöhung der CO-Adsorption der oxidischen Katalysatorvorläufer beim Ausheizen unter Vakuum (Bildung von Defektstellen) gegenüber dem Tempern unter N₂.

Tabelle 6-4
CO-Chemisorptionswerte der kalzinieren Katalysatoren nach dem Ausheizen bei 300°C unter Stickstoffatmosphäre bzw. im Vakuum, sowie nach der Reduktion bei 300°C oder 400°C. Angaben in Zahl der adsorbierten CO-Moleküle pro Oberfläche ($N_{CO}/10^{18} m^{-2}$) /96/.

Katalysator	Ausheizen		Reduktion	
	N ₂	Vakuum	300°C	400°C
Fe 100	0,1	0,3	2,3	3,6
Fe 85	0,3	0,4	1,6	1,9
Fe 53	0,1	0,3	0,6	0,6
Fe 20	0,1	0,2	0,5	0,4

Bei den hochmanganhaltigen oxidischen Katalysatorvorläufern wird durch das Ausheizen unter Vakuum und der damit verbundenen Bildung einer Kristalldefektstruktur eine Erhöhung der Chemisorptionswerte auf etwa die Hälfte der nach der Reduktion dieser Kontakte erzielten Werte erreicht.

Die synthesegelaufenen hochmanganhaltigen Katalysatoren bestehen ebenfalls aus stark symmetriestörten (nach XRD-Untersuchungen) bzw. nebeneinander vorliegenden magnetischen und nichtmagnetischen Spinellen (nach MES-Untersuchungen), so daß eine vom Ausmaß der Defektstruktur abhängige CO-Chemisorption und somit unterschiedliche Aktivität denkbar ist.

Neben der Kristalldefektstruktur kann die Aktivität durch den Oberflächenkohlenstoff beeinflusst werden. Bei vollständig carbidierter Eisenphase kann an der Katalysatoroberfläche durch CO-Dissoziation gebildeter Kohlenstoff nicht mehr in das Kristallgitter hineindiffundieren und blockiert mit der Betriebszeit in zunehmendem Maße die Katalysatoroberfläche /65/. Ein je nach Katalysator verschiedener Bedeckungsgrad der Oberfläche mit inaktivem Kohlenstoff könnte die Aktivitäten der Katalysatoren unterschiedlich beeinflussen.

Aktivitätsänderungen mit der Betriebszeit

Die reduzierende Produktgasatmosphäre in der Anfahrphase und die anschließenden oxidierenden Bedingungen der Synthesephase (vgl. Abschnitt 6.2.) lassen keine kontinuierliche Umwandlung der Feststoffzusammensetzungen während der gesamten Betriebszeit erwarten. Aus den vorliegenden Phasenzusammensetzungen vor Beginn der Anfahrphase und nach Abbruch der Synthese sind somit keine detaillierten Interpretationen der Aktivitätsänderungen möglich. Es las-

sen sich jedoch einige generelle Feststellungen treffen.

Ausgehend von zu Synthesebeginn überwiegend Eisen/Mangan-Spinell oder Manganowüstit enthaltenden Katalysatoren (Fe-85a, Fe-53a, Fe-20a) wurden mit der Betriebszeit konstante oder zunehmende Aktivitäten erhalten (vgl. Abbildung 4-6 sowie Tabellen 4-4 und 4-5). Zur Synthese eingesetzte nahezu reine Eisenspinell (Katalysator Fe-97a) oder überwiegend elementares Eisen enthaltende Katalysatoren (Fe-97b, Fe-85b, Fe-53b, Fe-100a,b) desaktivierten dagegen deutlich. Die trotz hohen Gehalts an metallischem Eisen beobachtete Aktivitätsstabilität des Katalysators Fe-20b ist möglicherweise auf die bereits oben erläuterte Ausbildung ausgeprägter Kristalldefektstrukturen zurückzuführen, die die erwartete Desaktivierung kompensiert.

6.4. Einfluß der Feststoffeigenschaften auf die Hydrieraktivität

Als Kriterien zur Beurteilung der Hydrieraktivität eines Katalysators können seine Selektivitäten zur Bildung von Produkten mit einem hohen Wasserstoffgehalt angesehen werden. Eine hohe Hydrieraktivität wird hier durch eine hohe Methanselectivität und ein geringes Olefin/Paraffinverhältnis charakterisiert. Die besonders zu Beginn der Anfahrphase deutlich unterschiedlichen Hydrieraktivitäten können mit den unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen und vor allem dem Einfluß des Manganoxids auf die aktiven Zentren der Katalysatoren erklärt werden. Wie in Abschnitt 6.3. wird davon ausgegangen, daß die Änderungen der Volumenphasenzusammensetzung innerhalb der ersten Betriebsstunden nicht sehr groß ist (vgl. auch /95/).

Bei jeweils gleichem Mangangehalt besaßen die höheren Anteile oxidisches Eisen enthaltenden Typ a Katalysatoren höhere Hydrieraktivitäten als die mehr metallisches Eisen enthaltenden Typ b Katalysatoren (vgl. Tabelle 6-5). Deutlicher als die Phasenzusammensetzung beeinflusste jedoch der unterschiedliche Mangangehalt die Hydrieraktivität der Katalysatoren. So ergab sich in der Reihe der Typ b Katalysatoren bei jeweils etwa gleicher Verteilung des Eisens auf die metallische und oxidische Phase ein ausgeprägtes Minimum der Hydrieraktivität bei einem Mangangehalt von 3 %. Bei den Typ a-Katalysatoren ergaben sich vergleichbare Zusammenhänge. Diese Minima bei jeweils 3 % Mangangehalt können auf zwei gegenläufige Effekte des Manganoxids zurückgeführt werden.

Tabelle 6-5
Hydrieraktivitäten und Phasenzusammensetzungen zu Beginn
der Anfahrphase

Katalysator	Hydrieraktivität		Phasen ^{a)}	
	$\frac{S_{CH_4}}{S_{C_2H_2}}$	$\frac{C_2^+}{C_2}$	Metall- sches Eisen	Eisen- oxide
Fe-100a	10,5	0,22	100	0
Fe- 97a	6,0	2,94	25	75
Fe- 85a	8,3	1,51	20	80
Fe- 53a	10,4	0,20	10	90
Fe- 20a	15,0	0	20	80
Fe-100b	12,1	0,25	100	0
Fe- 97b	6,1	4,33	100	0
Fe- 85b	7,0	3,69	90	10
Fe- 53b	7,5	1,10	80	20
Fe- 20b	12,0	0,20	80	20

a) Verteilung des Eisens auf die Phasen; nach XRD- und MES-
Ergebnissen gemittelte Werte.

Einerseits wird bei der Verwendung von MnO als Trägermate-
rial ein energetischer Einfluß des Trägers auf die
aktiven Zentren des Katalysators festgestellt. So wird
bei der H₂-Adsorption an Iridium auf einem MnO-Träger ei-
ne deutliche Verringerung der H₂-Adsorption gegenüber Iri-
dium auf Al₂O₃- oder SiO₂-Trägern beobachtet /32/. Mit die-

sen Ergebnissen in Übereinstimmung steht die in der FT-Synthese Trägereffekten zugeschriebene Verminderung der Hydrieraktivität bei Fe auf MnO- gegenüber Fe auf Al_2O_3 - oder TiO_2 -Trägern /85/.

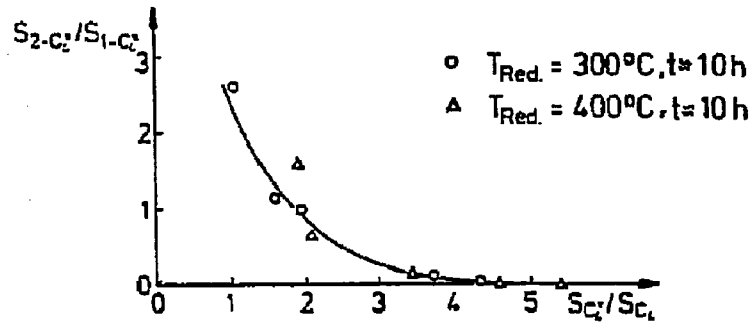
Andererseits leitete Lohrengel /83/ aus Adsorptionsuntersuchungen an Fe, MnO und deren mechanischen Mischungen ab, daß unter den Bedingungen der FT-Synthese die Eisenoberfläche überwiegend mit CO und das MnO hauptsächlich von Wasserstoff bedeckt ist. Im Gegensatz zu den Trägerkatalysatoren, bei denen das Eisen den größten Teil der Manganoxidoberfläche bedeckt, liegt bei Sinter- oder Fällungskatalysatoren Eisen- und Manganoxid nebeneinander an der Katalysatoroberfläche vor. Mit zunehmendem Volumen- und somit auch Oberflächenmangangehalt ist somit bei den hier vorliegenden Katalysatoren mehr adsorbierter Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche vorhanden. Dieser Wasserstoff kann durch einen "spill-over" Prozeß an die aktiven Zentren des Katalysators weitergegeben werden und die Hydrieraktivität erhöhen. Eine Erhöhung der Hydrieraktivität von FT-Katalysatoren durch stark Wasserstoff adsorbierende Stoffe wurde ebenfalls nach Zugabe von WC zu Co-Katalysatoren /84/ oder Pd zu Fe/Mn-Katalysatoren /97/ beobachtet.

Die Abhängigkeit der Hydrieraktivität vom Mangangehalt kann also zusammenfassend folgendermaßen erklärt werden: Bei geringen Mangangehalten bewirkt der energetische Einfluß des Manganoxids auf die aktiven Zentren des Katalysators eine Verringerung der Hydrieraktivität; mit zunehmendem Mangangehalt gewinnen mögliche Wasserstoffübertragungen durch einen "spill-over"-Prozeß zunehmend an Bedeutung und die Hydrieraktivität steigt an.

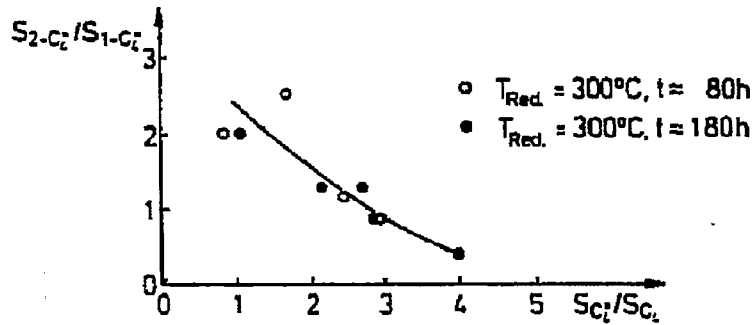
Nach 190 Betriebsstunden hängen die Hydrieraktivitäten deutlich weniger vom Mangangehalt ab als zu Synthesebeginn (vgl. Abbildung 4-9 bis 4-11) und die Katalysatoren bestehen zum großen Teil aus Eisencarbidphasen (vgl. Tabelle 5-3). CO- und H₂-Adsorptionsuntersuchungen an χ -Carbid /86/ ergeben ein im Vergleich zu metallischem Eisen erhöhtes Verhältnis der adsorbierten H₂- zu CO-Menge.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Adsorptionsuntersuchungen wird an Katalysatoren mit einem hohen Gehalt an χ -Carbid eine etwas höhere Hydrieraktivität beobachtet (Katalysatoren Fe-97b, Fe-85b). Jedoch liegen neben den χ -Carbiden in dem hier untersuchten System noch ϵ - und ϵ' -Carbide vor, deren Einfluß auf die Hydrieraktivität der Katalysatoren weder aus dem hier vorliegenden komplexen Phasensystem noch aus Literaturdaten abgeleitet werden kann. Der Einfluß der Summe der nach 190 Betriebsstunden vorliegenden Carbide überdeckt jedenfalls den zuvor diskutierten Einfluß des Manganoxids auf die Hydrieraktivität der Katalysatoren.

T = 230 °C



T = 270 °C



T = 270 °C

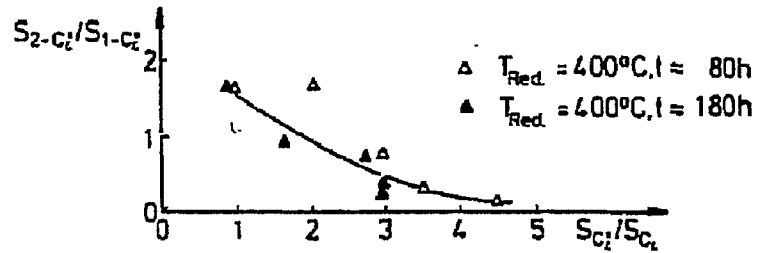
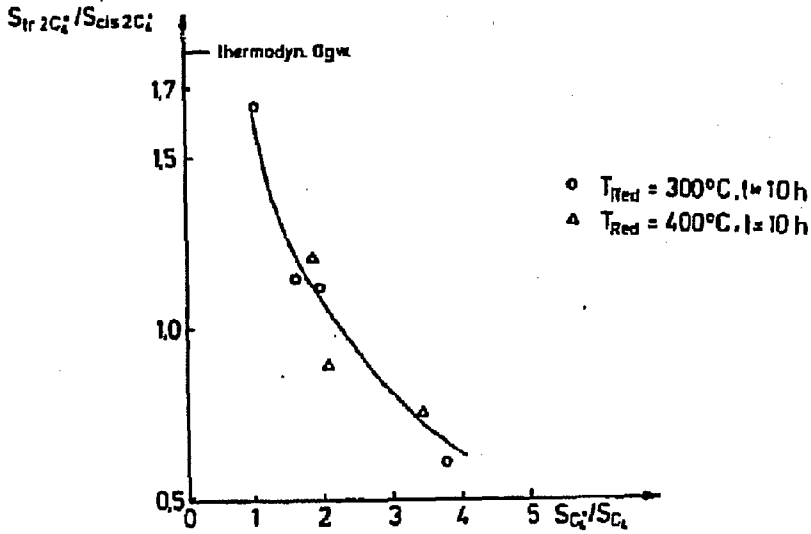


Abbildung 6-2 Abhängigkeit des 2/1-Butenverhältnisses von der jeweils zugehörigen Hydrieraktivität der Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Standzeiten

T = 230 °C



T = 270 °C

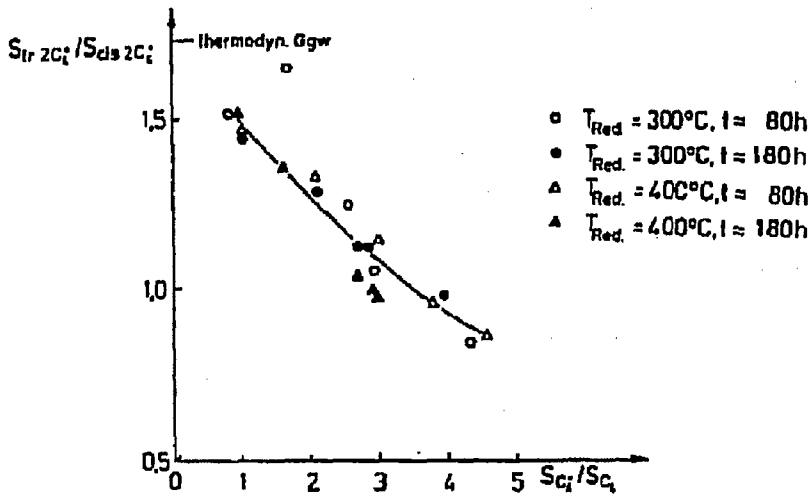
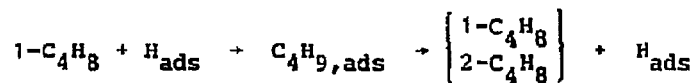


Abbildung 6-3 Abhängigkeit des trans/cis-2-Butenverhältnisses von der jeweils zugehörigen Hydrieraktivität der Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Standzeiten

dem thermodynamischen Gleichgewicht. Im folgenden wird versucht, die beschriebenen Erscheinungen zu erklären.

Die Geschwindigkeit der Butenisomerisierung kann durch CO und H₂ beeinflusst werden. Während sie in Gegenwart von CO durch die Blockierung aktiver Zentren vermindert wird /103/, kann sie durch Wasserstoff erhöht werden. So wurde z.B. an Kobaltoxid- /102/ wie auch an Molybdänoxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren /101/ eine Erhöhung der cis/trans- wie auch der Doppelbindungsisomerisierungsgeschwindigkeit durch chemisorbierten Wasserstoff festgestellt. Mechanistisch wird dieses Ergebnis mit einer in Gegenwart von Wasserstoff über eine Metall-Alkyl-Zwischenstufe beschleunigt verlaufende Isomerisierung erklärt /102/. Der Ablauf der Isomerisierung läßt sich also schematisch folgendermaßen darstellen:



Der in Abbildung 6-2 dargestellte Zusammenhang der Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Hydrieraktivität (vgl. auch Abschnitt 6.4.) kann somit mit einer Erhöhung der chemisorbierten Wasserstoffmenge erklärt werden. Innerhalb der 2-Buten-Fraktion (vgl. Abbildung 6-3) wird mit zunehmender chemisorbierter Wasserstoffmenge eine Annäherung an das thermodynamische trans/cis-Gleichgewicht ermöglicht.

6.6. Die Konvertierungsreaktion

Als ein Maß zur Bestimmung der Konvertierungsgrade wurde bereits in Abschnitt 4.2.4. das Partialdruckverhältnis

$$K_K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}}$$

definiert. Da für jedes zu Kohlenwasserstoffen umgesetzte Mol CO entweder ein Mol H₂O oder CO₂ im Produktgasstrom erhalten wird, sind die CO₂- und H₂O-Partialdrücke eine Funktion des CO-Umsatzgrades X_{KW} zu Kohlenwasserstoffen. Die Werte für X_{KW} erhält man durch Subtraktion des in der Konvertierungsreaktion verbrauchten CO-Anteils vom Gesamtumsatzgrad:

$$X_{\text{KW}} = X_{\text{CO}} (1 - S_{\text{CO}_2})$$

Abbildung 6-4 zeigt die für die verschiedenen Katalysatoren ermittelten Partialdruckverhältnisse K_K in Abhängigkeit von X_{KW} . Entsprechend dem typischen Verhalten des Wassers als Zwischenprodukt werden mit steigenden Werten für X_{KW} höhere Konvertierungsgrade erhalten. Da aus stöchiometrischen Gründen bei Werten von $X_{\text{KW}} > 50 \%$ nicht mehr genügend CO zur Konvertierung des primär gebildeten Wassers zur Verfügung steht, werden bei hohen Umsatzgraden zu Kohlenwasserstoffen wiederum abfallende Konvertierungsgrade erhalten. Die Berechnung der in Abbildung 6-4 für $X_{\text{KW}} \geq 50 \%$ eingezeichneten Grenzwerte erfolgte nach

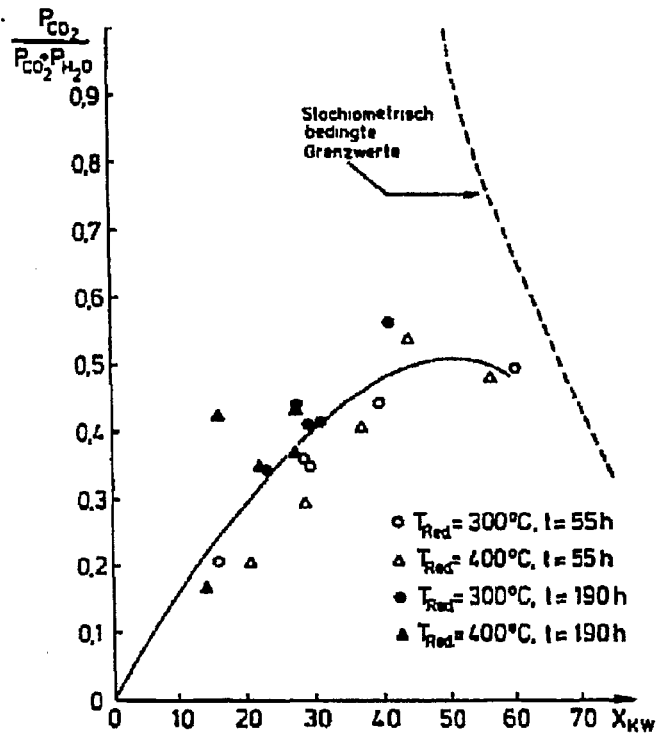
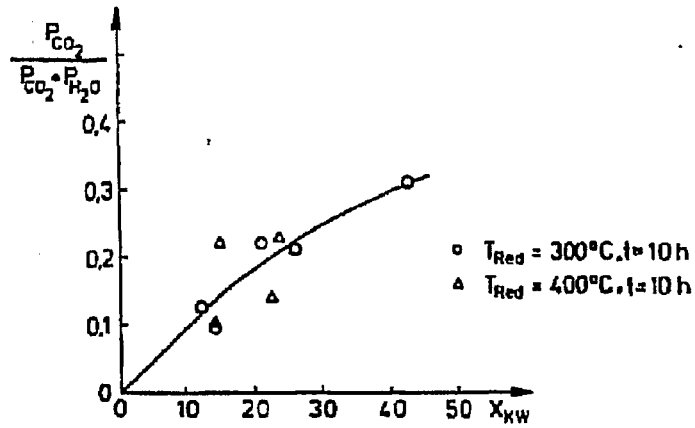


Abbildung 6-4 Konvertierungsgrade in Abhängigkeit vom zugehörigen Umsatzgrad zu Kohlenwasserstoffen der verschiedenen Katalysatoren bei 230°C und 260°C Synthesetemperatur

$$\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O} + P_{CO_2}} \right)_{\max} = \frac{100}{X_{KW}} - 1$$

Eine für eisenspinellhaltige Katalysatoren in der Literatur postulierte hohe Aktivität in der Konvertierungsreaktion (vgl. z.B. /100/) kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht abgeleitet werden. So besaßen die bei 300°C reduzierten, mehr Eisenspinell und Wüstitphasen enthaltenden Katalysatoren im Rahmen der Meßgenauigkeit keine höheren Konvertierungsgrade als die bei 400°C reduzierten Katalysatoren. Möglicherweise ist bei höheren als den hier eingestellten Synthesetemperaturen die katalytische Wirkung des Eisenspinells auf die Wassergaskonvertierungsreaktion ausgeprägter. Katalysatoren auf Eisenspinellbasis werden in der Hochtemperaturwassergaskonvertierungsreaktion erst im Temperaturbereich von ca. 320 bis 450°C eingesetzt. Bei 240°C dagegen können mehr metallische oder carbidierte Eisenkatalysatoren eine deutlich höhere Aktivität als mehr oxidische Katalysatoren aufweisen /76/.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Das Syntheseverhalten von Fe/Mn Katalysatoren für die FT-Synthese wurde durch deren

- Aktivität
- Selektivität
- Standzeitverhalten

charakterisiert. Ergänzende Informationen zur Struktur und Textur dieser Katalysatoren wurden durch MES- und XRD-Untersuchungen sowie CO- und N₂-Adsorptionsmessungen erhalten.

Nach Ergebnissen der Strukturuntersuchungen lag das Eisen bei den bei 300°C reduzierten Katalysatoren überwiegend in der Spinell- und Wüstitstruktur, bei den bei 400°C reduzierten Katalysatoren dagegen hauptsächlich als metallisches Eisen vor. In der Anfahrphase kann neben der Carbidi-sierung eine Reduktion des oxidischen Eisens erfolgen. In der oxidierenden Produktgasatmosphäre der anschließenden Synthesephase kann metallisches Eisen zum Spinell oxidiert werden.

Zu Beginn der Anfahrphase wurden ausgehend von mehr manganowüstit- und spinellhaltigen Katalysatoren geringere Aktivitäten als bei mehr metallisches Eisen enthaltenden Katalysatoren erhalten. Gleichfalls nahmen die Aktivitäten mit zunehmendem Mangangehalt ab. Damit in Übereinstimmung steht die bei CO-Chemisorptionsmessungen beobachtete Abnahme der aktiven Zentren mit zunehmendem Mangangehalt. Anhand von Umschlagszahlen konnte gezeigt werden, daß in der Reihe der manganhaltigen Katalysatoren die umgesetzten Mole CO pro Gesamteisengehalt, BET-Oberfläche und Zeit

vergleichbar waren. Dem Manganoxid sind somit bezogen auf die Aktivität der Katalysatoren vermutlich keine oder nur geringe Promotoreigenschaften zuzuordnen. Durch einen größeren Anteil an oxidischen Eisenphasen sowie einen höheren Mangangehalt konnte die Aktivitätsstabilität der Katalysatoren erhöht werden.

Wesentliche Selektivitätsunterschiede der Katalysatoren zeigten sich vor allem in den verschiedenen Hydrieraktivitäten. Zu Beginn der Anfahrphase wurde ausgehend von mehr metallisches Eisen enthaltenden Katalysatoren eine geringere Hydrieraktivität als bei mehr oxidisches Eisen enthaltenden Katalysatoren festgestellt; deutlicher war jedoch der Einfluß des Mangangehalts auf die zu Beginn der Anfahrphase erhaltene Hydrieraktivitäten. Die mit zunehmendem Mangangehalt durch ein Minimum gehenden Hydrieraktivitäten können mit gegenläufigen Eigenschaften des Manganoxids erklärt werden. Einerseits wird dem Manganoxid bei der Verwendung als Trägermaterial eine Verminderung der H_2 -Adsorption sowie der Hydrieraktivitäten zugeordnet; andererseits überwiegt bei hohen Manganoxidgehalten der Einfluß des MnO als wasserstoffübernehmendes Zentrum, das adsorbierten Wasserstoff durch einen "spill over"-Prozeß auf die aktiven Zentren des Katalysators übertragen kann.

Weiterführende Informationen zu einer detaillierteren Interpretation der Zusammenhänge zwischen dem Syntheseverhalten und den Phasenzusammensetzungen wären vor allem aus standzeitabhängigen Feststoffuntersuchungen zu gewinnen. Dabei könnten zusätzliche Kenntnisse über die Bildung und vor allem die bisher in der Literatur wenig untersuchte mögliche Oxidation der Eisencarbide sowie der Einfluß des Manganoxids auf diese Reaktionen gewonnen werden. Oberflächenuntersuchungen könnten zur Quantifizierung und Charakterisierung des an der Katalysatoroberfläche gebildeten Kohlenstoffs beitragen und seinen möglichen Einfluß auf

das Syntheseverhalten der Katalysatoren erklären.

Für die Praxis läßt sich aus den Versuchen ableiten, daß das Syntheseverhalten der Katalysatoren hinsichtlich einer hohen Aktivität und Olefinselektivität zu Synthesebeginn sowie einer zeitlichen Konstanz dieser Größen optimiert werden kann. Ein abnehmender Mangengehalt sowie eine geringere Reduktionstemperatur bewirken eine Verminderung der Aktivität und der Olefinselektivität, erhöhen jedoch die Stabilität dieser Syntheseigenschaften mit der Betriebszeit. In der Patentliteratur werden Fe/Mn-Katalysatoren mit mittleren /28/ oder hohen Mangengehalten /27/ empfohlen. Katalysatoren dieser Zusammensetzung lassen nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit die zur technischen Durchführung der Synthese ausreichenden konstanten Aktivitäten und Selektivitäten erwarten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. F. Fischer, H. Tropsch, Chem. Ber. 59, 830 (1926);
ibid. 59, 832 (1926)
2. J. Schulze, Chem.-Ing.-Tech. 46, 976 (1974)
3. M. Baerns, "C₁-Chemie", in: Expertengespräch und
Statusseminar, KFA Jülich 1982, S. 183
4. H. Schulz in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen
Chemie, Bd. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1977,
S. 329
5. J. Falbe, W. Payer in: Ullmanns Enzyklopädie der
technischen Chemie, Bd. 7, Verlag Chemie, Wein-
heim 1974, S. 203
6. C. K. Rofer-DePoorter, Chem. Rev. 81, 447 (1981)
7. V. Ponec, Catal. Rev. - Sci. Eng. 18, 151 (1978)
8. P. Biloen, W.M.H. Sachtler, Adv. Catal. 30, 165 (1981)
9. H.H. Storch, N. Columbic, R.B. Anderson in: The
Fischer-Tropsch-Synthesis and Related Synthesis,
J. Wiley New York 1951
10. H. Kölbl, E. Ruschenberg, Brennst. Chem. 35, 161
(1954)
11. A.W. Sternberg, J. Wender, Proceed. Intern. Conf.
Coordin. Chemistry 1959, S. 53
12. H. Pichler, H. Schulz, Chem.-Ing.-Tech. 42, 1162
(1970)
13. M. Araki, V. Ponec, J. Catal. 44, 439 (1976)
14. P. Biloen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler, J. Catal.
58, 95 (1979)
15. R.C. Brady, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 6181
(1980)
16. H. Yamasaki, Y. Kobori, Sh. Naito, T. Onishi,
K.J. Tamaru, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 177,
296 (1981)

17. J. Happel, J. Suzuki, P. Kokayiff, V. Fthenakis, J. Catal. 65, 59 (1980)
18. J. Klose, M. Baerns, J. Catal. 85, 105 (1984)
19. W.A. van Barnefeld, V. Ponec, J. Catal. 51, 426 (1978)
20. E.F.G. Herington, Chem. and Ind. 346 (1946)
21. R.A. Friedel, R.B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1212 (1950); *ibid.* 72, 2307 (1950)
22. G.V. Schulz, Z. Phys. Chem. B 30, 379 (1935)
23. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936)
24. M.A. Vannice, J. Catal. 37, 449 (1975); *ibid.* 37, 462 (1975)
25. C.B. Murchinson, D.A. Murdick, Hydrocarb. Proc. 60, 1 (1981); *ibid.* European Patent Appl. 0016851
26. R.B. Anderson, L.J.E. Hofer, E.M. Cohn, B. Seligman, J. Am. Chem. Soc. 73, 944 (1951).
27. H. Köibel, K.D. Tillmetz, DOS 2507647 (1976)
28. B. Büssemeier, C.D. Frohning, G. Horn, W. Klug, DOS 2518964 (1976)
29. R.H. Griffith in: G.M. Schwab, Heterogene Katalyse I/4, Springer Verlag Wien 1943, S. 295
30. H. Kedesdy, A. Tauber, J. Am. Ceram. Soc. 39, 242 (1956)
31. W.K. Hall, W.H. Tarn, R.B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 5437 (1950)
32. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley Science 211, 1121 (1981)
33. G. Horn in: J. Falbe und U. Hasserödt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 7
34. A.V. Nelmark, L.I. Khelfez, V.B. Fenelonov, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 439 (1981)
35. K. Morav, C.D. Frohning, "C₁-Chemie", Expertengespräch und Statusseminar, KFA Jülich 1982, S. 315

36. W. Röhse, J. Heil, M. Ralek, *Erdöl und Kohle* 31, 356 (1978)
37. W. Röhse, *Z. anorg. allg. Chem.* 438, 222 (1978)
38. F. Hasel, G.H. Ayres, *J. Phys. Chem.* 35, 2931 (1931)
39. R. Fricke in: G.M. Schwab, *Heterogene Katalyse I/4*, Springer Verlag Wien 1943, S. 1
40. H. Lengweiler, W. Buser, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 44, 796, 805 (1961)
41. W. Röhse, Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Struktur trägerfreier Eisenkatalysatoren. Dissertation TU Berlin 1976
42. H.J. Lehmann, Herstellung, Aktivierung und Betrieb von Katalysatoren des Typs Mangan-Eisen für die Fischer-Tropsch-Synthese, Dissertation TU Berlin 1981
43. W.L. van Dijk, J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, H.S. van der Baan, *Appl. Catal.* 2, 273 (1982)
44. K.B. Jensen, Characterization of Iron-Manganese-Oxide Carbon Monoxide Hydrogenation Catalysts, Ph. D., Utah-University, USA 1982
45. H. Kölbl, *Chem.-Ing.-Tech.* 23, 153, 183 (1951)
46. E.C. Kruissink, L.E. Alzamora, S. Orr, E.B.M. Doesberg, L.L. van Reijen, J.R.H. Ross, G. van Veen in: B. Delmon, P.A. Jakobs and G. Poncelet, *Preparation of Catalysts II*, Elsev. Scient. Publ. Comp. New York 1979, S. 143
47. G.C. Maiti, R. Malessa, M. Baerns, *Appl. Catal.* 5, 151 (1983)
48. H. Kölbl, M. Ralek, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 21, 225 (1980)
49. H. Kölbl, M. Ralek in: J. Falbe, *Chemierohstoffe aus Kohle*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 219
50. A. Muan, R. Somiya, *Am. J. Sci.* 260, 230 (1962)
51. S.K. Bhattacharyya, N.C. Datta, *J. Therm. Anal.* 1, 75 (1969)

52. J.P. Reymond, P. Mériaudeau, S.J. Teichner, J. Catal. 82, 442 (1983)
53. H.J. Krebs, H.P. Bonzel, W. Schwarting, G. Gafner, J. Catal. 72, 199 (1981)
54. V.M. Akimov, A.L. Klyachko-Gurbich, A.M. Rubinstein, Yu. N. Simulin, A.A. Slinkin, R.T. Semina, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. 2035 (1963)
55. M.E. Dry, J.A.K. du Plessis, G.M. Leuteritz, J. Catal. 6, 194 (1966)
56. A.T. Sgibnev, Uchenge Zapiski Tomsk. Univ. 1955, Nr. 26, S. 3. zitiert in C.A. 53 (1959), 2755 d.
57. A. Baranski, J.M. Lagan, A. Pattek, A. Reizer, Appl. Catal. 3, 201 (1981)
58. G.C. Maiti, R. Malessa, U. Löchner, H. Papp M. Baerns, Appl. Catal. 15, 215 (1985)
59. O.G. Malan, J.D. Louw, L.C. Ferreira, Brennst. Chem. 42, 209 (1961)
60. J.F. Shultz, W.K. Hall, B. Seligman, R.B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 77, 213 (1955)
61. J.A. Amelse, J.B. Butt, L.H. Schwartz, J. Phys. Chem. 82, 558 (1978)
62. J.A. Amelse, L.H. Schwartz, J.B. Butt, J. Catal. 72, 95 (1981)
63. G.B. Raupp, W.N. Delgass, J. Catal. 58, 348 (1979)
64. G.B. Raupp, W.N. Delgass, J. Catal. 58, 361 (1979)
65. J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.L. van Dijk, H.S. van der Baan, J. Phys. Chem. 84, 3363 (1980)
66. H.P. Bonzel, H.J. Krebs, Surf. Sci. 117, 639 (1982)
67. H.J. Krebs, H.P. Bonzel, Surf. Sci. 88, 269 (1979)
68. H.P. Bonzel, H.J. Krebs, Surf. Sci. 91, 499 (1980)
69. D.J. Dwyer, G.A. Somorjai, J. Catal. 52, 291 (1978)
70. G.L. Ott, T. Fleisch, W.N. Delgass, J. Catal. 65, 253 (1980)

71. J.P. Reymond, B. Pomnier, P. Mériaudeau, S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5-6, I-173 (1981)
72. A. Zein el Deen, J. Jacobs, M. Baerns, *ACS Symp. Ser.* 65, 26 (1978)
73. J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, *J. Catal.* 72, 385 (1981)
74. E. Kreyszig, *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*, 6. Aufl., Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1975, S. 333
75. H. Pichler, H. Schulz, *Chem.-Ing.-Tech.* 42, 1162 (1970)
76. H. Kölbl, F. Engelhardt, *Erdöl und Kohle* 2, 52 (1949)
77. P.A. Jacobs, D. van Wouwe, *J. Mol. Catal.* 17, 145 (1982)
78. M. Baerns, B. Richter, unveröffentlichte Ergebnisse
79. S.J. Madon, W.F. Taylor, *J. Catal.* 69, 32 (1981)
80. G.K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press 1968, S. 133
81. H. Rau, *J. Chem. Thermodynamics* 4, 57 (1972)
82. N.K. Jaggi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, H. Papp, M. Baerns, *Appl. Catal.* 12, 347 (1985)
83. G. Lohrengel, *Untersuchungen zur Adsorption von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Äthylen an reduziertem Eisen- und Manganoxid sowie deren Mischung*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980
84. D. Kitzelmann, W. Vielstich, T. Dittrich, *Chem. Ing. Tech.* 49, 463 (1977)
85. J. Barrault, C. Renard, *Nouv. Chim.* 7, 149 (1983)
86. H.H. Podgurski, J. Kummer, T. Dewitt, P. Emmet, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5382 (1950)
87. C.N. Satterfield, H.G. Stenger, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.* 23, 26 (1984)
88. J.T. Kummer, P. H. Emmet, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2983 (1957)

89. H. Schulz, Erdöl, Kohle, Erdgas Petrochem.,
Brennst. Chem. 30, 123 (1977)
90. L. König, J. Gaube, Chem. Ing. Tech. 55, 14 (1983)
91. W.M.H. Sachtler, Proc. 8th Int. Congr. Catal.,
Berlin 1984, Vol. I, S. 151
92. J.F. Shultz, W.K. Hall, B. Seligman, R.B. Anderson,
J. Am. Chem. Soc. 77, 213 (1955)
93. W.A. Dietz, J. Gaschrom. 5, 68 (1967)
94. JANAF Thermochemical Tables 2nd ed., Nat. Stand
Ref. Data Ser, Nat. Bur. Stand. (U.S.) 37, 1971
95. U. Löhner, H. Papp, M. Baerns, Phase changes in
Iron/Manganese FT-catalysts during start up and
synthesis process, in Vorbereitung
96. D. Hess, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum,
in Vorbereitung
97. B. Richter, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum
1984
98. J.v.d. Berg, A.J. van Dillen, C.P. van Driel,
J.W. Genß, P.C. Oostveen, Ber. Bunsenges. Phys.
Chem. 84, 1174 (1980)
99. L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer Verlag
Berlin, 6. Auflage 1984, 319
100. H. Bohbro, M.H. Jorgensen, Chem. Eng. World,
46 (1970)
101. J. Engelhardt, D. Kalló, J. Catal. 71, 209 (1981)
102. T. Fukushima, A. Ozaki, J. Catal. 32, 376 (1974)
103. K. Tanaka, H. Nihira, A.J. Ozaki, J. Phys. Chem.
74, 4510 (1970).

Inhaltsverzeichnis, Anhang

A-1	Erläuterungen zu den gaschromatographischen Verfahren	141
A-2	Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtswerte für die Wassergaskonvertierungsreaktion	152
A-3	Berechnung der Standardabweichung für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	153
A-4	Synthesergebnisse	154
A-5	Spezifikationsliste	158

A-1 Erläuterungen zu den gaschromatographischen Analyseverfahren

Analyse der C₁- bis C₄-KW sowie Ar, CO, CO₂ und H₂

Es wurde ein Mehrsäulengaschromatograph der Firma Carle (Modell 111-H, Applikation 157) eingesetzt. Dieser enthielt die in Tabelle A-1 aufgeführten Säulen. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle A-2 angegeben.

Tabelle A-1
Verwendete Trennsäulen

Nr.	Länge	Füllung
1A	18'	27 % Bis (EE)A + 3,5 % Carbowax 1540 + 6,5 % DC 200/500 auf Chromsorb PAW, 60/80 mesh
1B	4'	2,5 % Carbowax 1540 auf Porasil C 80/100
1C	3''	0,4 % Carbowax 1500 auf Carbo-pack B 60/80
1D	1'	wie 1A
2	6'	80 % Porapak N + 20 % Porapak Q, 50/80 mesh
3	7'	Molekularsieb 13 X, 45/60 mesh
4	3'	Molekularsieb 13 X, 80/100 mesh

Tabelle A-2
Analysenbedingungen

Säulentemperatur	53°C	Trägergasstrom N ₂	55 ml/min
Temperatur HTS ^{a)}	600°C	Probeschleife 1	1 ml
Vordruck He	3,8 bar	Probeschleife 2	1 ml
Vordruck N ₂	4,0 bar	Dauer eines	
Trägergasstrom He	26 ml/min	Analysengangs	45 min

a) Wasserstoffaustauschsystem

Tabelle A-3

Zuordnung der Peaks aus Abb. A-1 sowie Auflistung der Retentionszeiten und Responsefaktoren

Peak-Nr.	Ret. Zeit min	Komponente	Responsefaktoren R /93/
1	0,8	Schaltpeak	-
2	3,3	Summenpeak	-
3	3,8	Σ C ₂ -KW	-
4	4,1	CO ₂	a)
5	4,8	C ₃ H ₈	64,5
6	5,4	C ₃ H ₆	64,5
7	6,4	i-C ₄ H ₁₀	82
8	7,4	n-C ₄ H ₁₀	85
9	8,8	1 und i-C ₄ H ₈	81,5
10	10,0	tr-2-C ₄ H ₈	85
11	10,8	cis-2-C ₄ H ₈	87
12	14,2	C ₅ -KW	b)
13	16,7	C ₅ -KW	b)
14	21,5	Schaltpeak	-
15	22,3	H ₂	c)
16	23,7	CO ₂	48
17	24,7	C ₂ H ₄	48
18	25,5	C ₂ H ₆	51,2
19	26,5	Schaltpeak	-
20	27,9	Ar	42
21	30,1	CH ₄	35,7
22	30,9	CO	42

a) Wegen der besseren Trennung wurde zur CO₂-Bestimmung nur Peak-Nr. 16 verwendet

b) Wegen zu geringer Konzentration wurde die C₅-KW-Fraktion nicht mit dem Carle-GC bestimmt

c) Die H₂-Konzentration wurde durch Bezug auf die bekannte Eingangskonzentration des H₂ im Synthesegas bestimmt

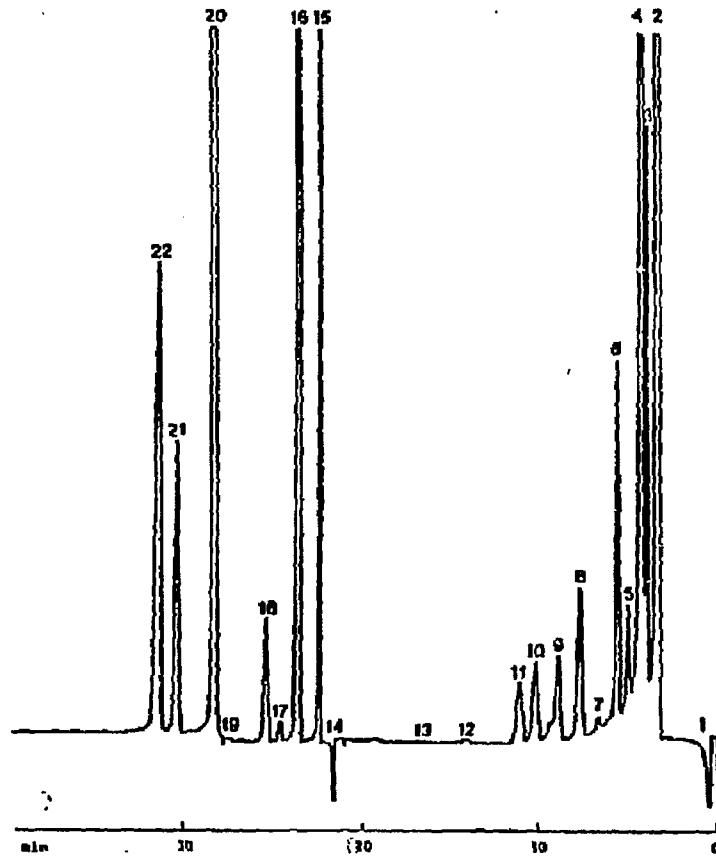


Abbildung A-1 Analyse der C₁- bis C₄-KW, CO, CO₂, Ar und H₂

Berechnung der Volumen % der einzelnen Komponenten, außer H₂ :

$$V_{i1} = \frac{F_i \cdot \epsilon_{Eich}}{R_i} \quad , \quad \epsilon_{Eich} = \frac{V_{CH_4}^{Standard} \cdot R_{CH_4}}{F_{CH_4}}$$

Berechnung von Volumen % H₂ :

$$V_{H_2} = \frac{V_{Standard} \cdot F_{H_2}}{F_{Standard}}$$

Analyse der Kohlenwasserstoffe mit der Kapillargaschromatographie

Die Analysenbedingungen wurden dem entsprechenden Meßproblem, d.h. der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffreaktionen angepaßt. Die Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase wurden nach Bedingung I, die -78°C Kondensate nach II, Öle und Wachse nach III analysiert.

Tabelle A-4
Analysenbedingungen

Gerät: Perkin Elmer Sigma 2b	Säule: 100m OV101, Innendurchmesser 0,27mm
Detektor: FID	Trägergas: H_2
T_{Injektor} : 300°C	P_{H_2} : 2,5 bar
T_{FID} : 250°C	\dot{V}_{H_2} : 1ml/min
Probemenge: 0,2µl flüssig oder 1,5ml gasförmig	Empfindlichkeit FID: Range 1
Split : 1 : 100	

Tabelle A-5
Temperaturprogramme des Säulenofens:

	I	II	III
$T_0/^{\circ}\text{C}$	-15	70	70
t_0/min	2	0	0
Heizrate $1/^{\circ}\text{C min}^{-1}$	4	4	5
T_1	15	180	100
t_1	0	30	0
Heizrate $2/^{\circ}\text{C min}^{-1}$	6		8
T_2	220		240
t_2	15		20

Tabelle A-6

Retentionszeiten der n-Alkane bei den verschiedenen Temperaturprogrammen, sowie Auflistung der spezifischen Eichfaktoren

Substanz	Retentionszeiten der n-Alkane/min.			spez. Eichfaktoren f_1
	I	II	III	
C ₁	6,7			0,96
C ₂	6,8			0,97
C ₃	7,0			0,98
C ₄	7,6			1,02
C ₅	9,8	7,3	7,3	1,00
C ₆	14,0	7,7	7,7	1,00
C ₇	19,0	8,5	8,4	0,97
C ₈	23,6	9,9	9,6	0,97
C ₉	27,7	12,0	11,4	0,97
C ₁₀	31,1	15,0	13,6	0,92
C ₁₁		18,6	16,1	0,93
C ₁₂		22,4	18,5	0,93
C ₁₃			21,0	0,92 ^{a)}
C ₁₄			23,1	0,91 ^{a)}
C ₁₅			25,0	0,90
C ₁₆			27,0	0,90

a) Interpolierte Werte

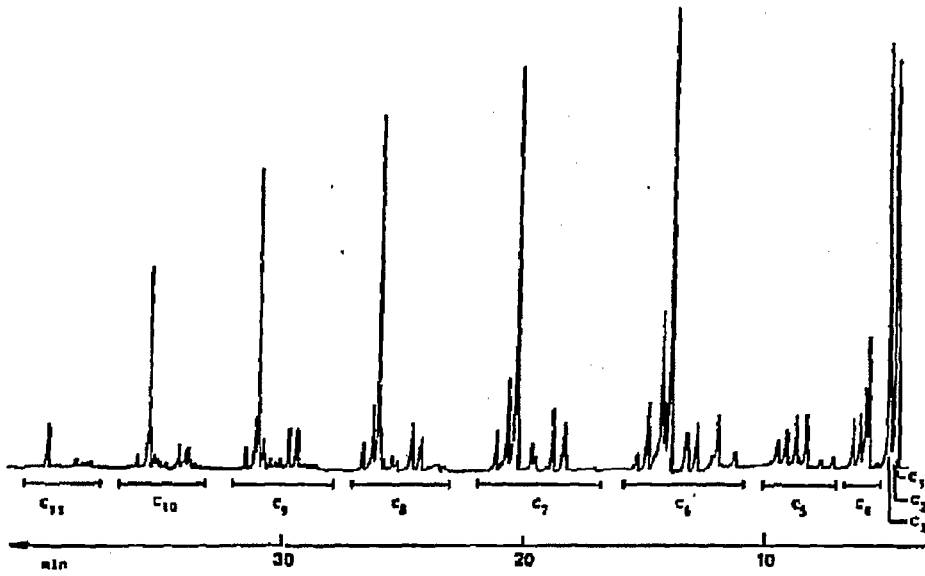


Abbildung A-2 Analyse der KW aus der Gasphase nach Bedingung I

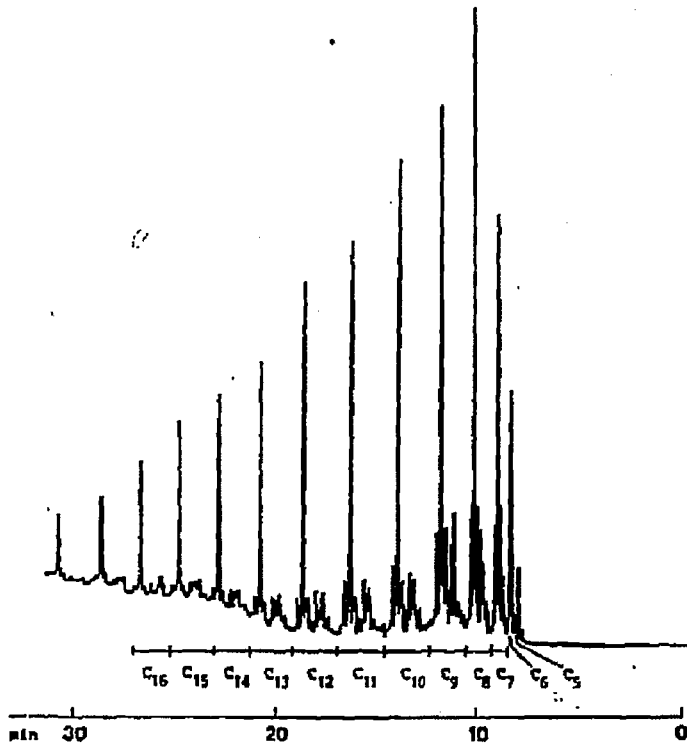


Abbildung A-3 Analyse der Öle und Wachse nach Bedingung III

Berechnungsverfahren:

Gasphase

Zur Berechnung des Eichfaktors wurde die Flächensumme der C₄-KW-Fraktion unter Berücksichtigung von f_i (siehe Tabelle A-6) in Relation zu den mit dem parallel arbeitenden Carle GC. ermittelten Volumenprozenten der C₄-Fraktion gesetzt.

$$f_{\text{Eich}} = \frac{F_{C_4}}{V_{C_4, \text{Carle}} \cdot f_{C_4}}$$

Die Volumenprozent der jeweiligen C-Zahl-Fraktion wurden unter Berücksichtigung der Kohlenstoffzahl n_i aus der zugehörigen Flächensumme (siehe Abbildung A-2) berechnet.

$$V_{i} = \frac{F_i \cdot \frac{n_i}{4}}{f_{\text{Eich}} \cdot f_i}$$

-78 °C Kondensat (aus Produktabscheider T-3)

Die Berechnung der Massenprozent der einzelnen Komponenten i bis n erfolgte durch Normierung der Gesamtpeakfläche des Chromatogramms, nach Division durch die spezifischen Eichfaktoren, auf 100%.

$$m_i = \frac{F_i / f_i}{\sum_i^n F_i / f_i}$$

Öl (aus Produktabscheider T-2)

Da der innere Standard o-Xylol die C₉-KW-Fraktion im Spektrum teilweise überdeckte, wurde vor der Standardzugabe das Verhältnis

$$z = \frac{F_{C_8}}{F_{C_9}}$$

bestimmt. Nach der Standardzugabe lassen sich die C-Zahl-Fractionen berechnen nach

$$m_i = \frac{F_i \cdot m_{St} \cdot f_{St}}{f_i \cdot F_{St}}$$

wobei F_i jeweils die Summe der Flächeneinheiten einer C-Zahl-Fraktion ist.

Die Bestimmung der C_9 -Fraktion erfolgte aus Z und der Fläche der C_8 -KW.

Wachs (aus Produktabscheider T-1)

Je eine Probe des Wachses wurde in o-Xylol und in Dodecan gelöst, wobei das Lösungsmittel als innerer Standard diente.

$$m_i = \frac{F_i \cdot m_{St} \cdot f_{St}}{f_i \cdot F_{St}}$$

Bei Verwendung des Lösungsmittels o-Xylol wurden alle C-Zahl-Fractionen der Probe außer der C_9 -Fraktion, beim Lösungsmittel Dodecan alle Fractionen der Probe mit Ausnahme der C_{12} -Fraktion bestimmt.

Analyse der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

Tabelle A-7

Analysenbedingungen

Gerät: Perkin Elmer Sigma 2b	Säule: 2,5 m Porapak S
Detektor: FID	Trägergas: N ₂
T _{Injektor} : 250°C	\dot{V} Trägergas : 20 ml/min
T _{FID} : 250°C	Empfindlichkeit FID: Range 10
Probemenge: 2,0 µl	

Tabelle A-8

Temperaturprogramm des Säulenofens

T ₀ : 180°C
t ₀ : 15 min
Heizrate: 2°C/min
T ₁ : 210°C
t ₁ : 40 min

Tabelle A-9

Zuordnung der Peaks aus Abbildung A-4 sowie Auflistung der Retentionszeiten und spezifischen Eichfaktoren

Peak Nr.	Ret. Zeit min	Komponente	spez. Eichfaktoren f ₁ [*]
1	4,4	Methanol	0,75
2	7,6	Äthanol	1,00
3	10,4	Aceton	1,20
4	12,0	Propanol-2	1,18
5	18,3	Propanol-1	1,23
6	20,6	Methyl-Ethyl Keton	1,38
7	23,7	Butanol-2	1,31
8	26,4	2-Methyl-Propanol-1	1,34
9	29,4	Butanol-1	1,33

* f₁ wurde vor jeder Messung neu bestimmt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurden bis zu 10% von obigen Faktoren abweichende Werte eingesetzt.

Die Berechnung der Massen der Einzelkomponenten erfolgte nach der Methode des inneren Standards.

Vor Zugabe des Standards Methyl Ethyl Keton (MEK) wurde das Flächenverhältnis von MEK zu Äthanol der Probe bestimmt.

$$Z = \frac{F_{\text{MEK}}}{F_{\text{Äthanol}}}$$

Nach Zugabe einer bekannten Menge MEK als Standard (MEK, St) berechneten sich die Einzelkomponenten nach:

$$m_i = \frac{F_i \cdot m_{\text{MEK,St}} \cdot \epsilon_{\text{MEK,St}}}{F_{\text{MEK,St}} \cdot \epsilon_i}$$

Die Peakfläche des inneren Standards wurde um den bereits in der Probe vorhandenen Anteil korrigiert nach:

$$F_{\text{MEK,St}} = F_{\text{MEK,Gesamt}} - F_{\text{MEK}}$$

$$F_{\text{MEK}} = F_{\text{MEK,Gesamt}} - Z \cdot F_{\text{Äthanol}}$$

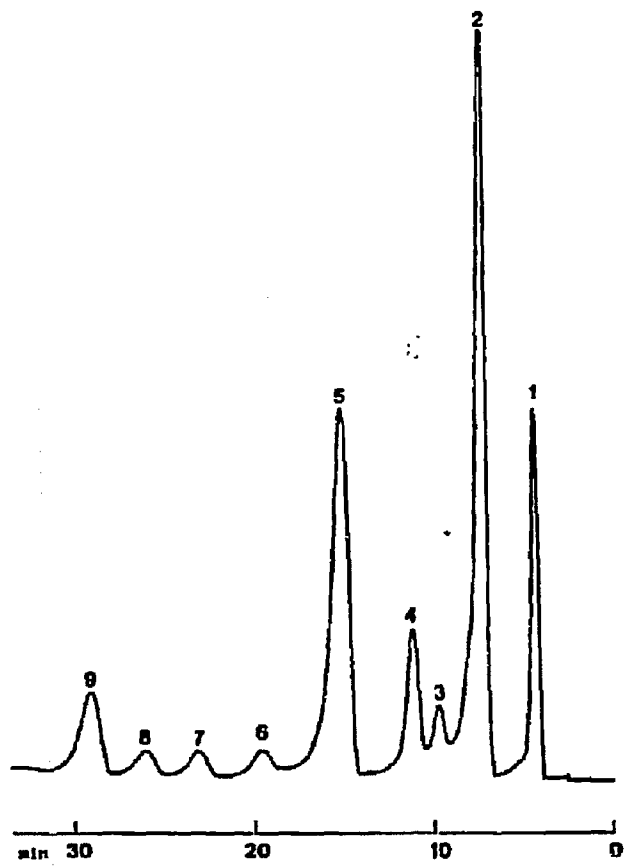
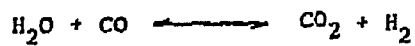


Abbildung A-4 Gaschromatogramm der Analyse der sauerstoffhaltigen Verbindungen

A-2 Berechnung der Gleichgewichtswerte für die Wassergas-
konvertierungsreaktion

Reaktion:



$$-\Delta G_{\text{Reakt.}} = \Delta G_{\text{CO}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{H}_2}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Nach Einsetzen der tabellierten Werte für ΔG_i /94/ ergaben sich folgende Gleichgewichtswerte

$$K_p \text{ 230}^\circ\text{C} : 130$$

$$K_p \text{ 240}^\circ\text{C} : 108$$

$$K_p \text{ 260}^\circ\text{C} : 77$$

$$K_p \text{ 270}^\circ\text{C} : 65$$

A-3 Berechnung der Standardabweichung für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Nach der linearen Regression ergibt sich für die Geradensteigung:

$$m = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \cdot \sum Y}{N}}{\sum X^2 - \frac{\sum^2 X}{N}} \quad ; \quad \begin{aligned} x &= n_C \\ y &= \ln(m_n/n) \end{aligned}$$

Für die Standardabweichung des Regressionskoeffizienten m gilt

$$\sigma_m = \left(\frac{Q_y/Q_x - m^2}{N - 2} \right)^{1/2}$$

mit

$$Q_x = \sum X^2 - \frac{\sum^2 X}{N}$$

und:

$$Q_y = \sum Y^2 - \frac{\sum^2 Y}{N}$$

A-4 Syntheseresultate

Tabelle A-10 Umsetzgrad und Selektivitäten der bei 300°C reduzierten Katalysatoren zu Synthesebeginn

Kat.	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-53a	Fe-20a
Standzeit von/bis in h	6/18	5/6	6/17	9/15	26/27
T/°C	230	229	230	231	240
RG/h ⁻¹	500	500	500	500	500
X _{CO}	43,1	26,6	15,7	13,7	9,3
S(C ₁)	10,49	6,02	8,28	10,37	15,01
S(C ₂)	1,64	5,42	4,76	1,02	0
S(C ₃)	7,46	3,19	3,15	5,10	9,41
S(C ₄)	9,76	10,61	9,88	6,56	5,44
S(C ₅)	6,43	1,88	2,40	3,63	7,27
S(1+2C ₁)	3,98	8,26	6,48	2,37	1,44
S(2+2C ₁)	2,14	0	0,21	1,49	2,46
S(2+2C ₂)	1,91	0	0,47	1,39	1,49
S(1+2C ₂)	0,17	0,19	0,05	0	0
S(1+2C ₃)	3,96	1,63	1,88	3,14	4,80
S(C ₅)	52,1	62,8	62,4	64,9	52,6
S(CO ₂)	20,3	18,7	17,3	11,9	10,0
C ₂ /C ₁	0,22	2,94	1,51	0,20	0
C ₃ /C ₁	1,52	5,65	4,11	1,81	0,75
C ₄ /C ₁	1,94	4,54	3,71	1,67	1,12

Tabelle A-11 Umsetzgrad und Selektivitäten der bei 400°C reduzierten Katalysatoren zu Synthesebeginn

Kat.	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-53b	Fe-20b
Standzeit von/bis in h	0,2/5,1	11/22	6/18	2/14	26/37
T/°C	231	229	230	230	240
RG/h ⁻¹	500	500	500	500	500
X _{CO}	26,8	28,5	18,6	16,5	16,3
S(C ₁)	12,09	6,12	6,95	7,49	12,01
S(C ₂)	0,48	7,39	7,71	3,76	1,65
S(C ₃)	-	1,71	2,09	3,42	8,27
S(C ₄)	8,26	10,83	12,16	7,93	7,64
S(C ₅)	3,94	1,57	2,06	2,09	5,75
S(1+2C ₁)	3,72	7,96	8,72	5,57	2,49
S(2+2C ₁)	1,16	0	0	0,38	2,09
S(2+2C ₂)	1,33	0	0	0,57	1,60
S(1+2C ₂)	0,08	0,15	0,11	0,03	0
S(1+2C ₃)	3,02	1,36	1,79	1,97	3,45
S(C ₅)	59,0	63,0	58,0	67,0	55,0
S(CO ₂)	14,1	23,2	18,4	10,9	14,3
C ₂ /C ₁	0,25	4,33	3,69	1,10	0,20
C ₃ /C ₁	2,1	6,90	5,89	3,79	1,33
C ₄ /C ₁	2,0	5,27	4,59	3,26	1,79

Tabelle A-13
 Umsatzgrad und Selektivitäten der bei 400°C reduzierten Kohlenstoffe bei ca. 80 h

Kat.	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-63b	Fe-20b
Standzeit von/bis in h	70/84	75/80	78/84	82/88	82/89
T/°C	270	270	270	270	270
kg/h ⁻¹	215	1085	1085	725	215
X _{CO}	62,4	87,0	74,0	71,4	62,3
S(C ₁)	16,00	14,18	15,63	14,12	11,89
S(C ₂)	0,98	2,66	5,95	4,72	1,47
S(C ₃)	11,82	9,16	7,62	7,86	10,54
S(C ₄)	5,89	12,62	14,58	13,32	8,93
S(C ₅)	13,71	4,56	3,33	3,75	6,67
S(1-C ₄)	2,41	5,02	8,61	7,09	2,39
S(2-C ₄)	2,49	1,98	0,72	1,20	2,41
S(3-C ₄)	1,60	1,81	0,85	1,20	1,89
S(4-C ₄)	0,43	0,19	0,21	0,19	0,11
S(n-C ₄)	6,61	2,59	1,99	2,31	3,10
S(C ₅)	38,1	45,1	40,5	46,2	50,7
S(CO ₂)	34,1	35,2	37,3	35,3	32,0
C ₂ /C ₁	0,08	0,29	0,78	0,60	0,14
C ₃ /C ₁	0,43	2,77	4,38	3,51	1,34
C ₄ /C ₁	0,92	3,25	4,53	3,77	2,0

Tabelle A-12
 Umsatzgrad und Selektivitäten der bei 300°C reduzierten Katalysatoren bei ca. 80 h

Kat.	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-63a	Fe-20a
Standzeit von/bis in h	75/79	77/80	75/79	78/84	79/80
T/°C	270	270	270	270	270
kg/h ⁻¹	605	1005	435	385	105
X _{CO}	63,7	83,4	61,1	60,8	62,4
S(C ₁)	20,20	13,19	13,14	13,50	12,71
S(C ₂)	0,82	1,82	5,37	2,43	0,98
S(C ₃)	14,09	6,68	6,79	8,67	10,91
S(C ₄)	5,31	9,93	13,33	12,60	8,16
S(C ₅)	15,29	5,17	3,07	4,10	8,56
S(1-C ₄)	2,21	3,69	7,28	5,02	1,89
S(2-C ₄)	2,20	2,32	0,80	2,21	3,20
S(3-C ₄)	2,51	1,88	0,92	2,21	1,90
S(4-C ₄)	0,48	0,19	0,19	0,16	0,10
S(n-C ₄)	6,69	2,91	1,92	2,80	4,41
S(C ₅)	30,6	50,2	47,3	46,3	47,2
S(CO ₂)	36,0	33,1	35,4	35,5	34,2
C ₂ /C ₁	0,06	0,21	0,79	0,28	0,09
C ₃ /C ₁	0,36	1,92	4,31	3,07	0,95
C ₄ /C ₁	0,86	2,58	4,24	3,12	1,58

Tabelle A-15
Umsatzgrad und Selektivitäten der bei 400°C reduzierten Katalysatoren zu Synthesende

Kat.	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-53b	Fe-20b
Standzeit von/ bis in h	192/197	171	181/187	189/191	196/198
T/°C	270	270	270	270	270
Rd/h ⁻¹	140	220	215	370	460
X _{CO}	61,1	80,6	55,9	62,0	62,7
S(C ₁)	18,01	25,53	27,82	22,54	14,02
S(C ₂ ^m)	1,02	1,50	4,11	3,41	2,44
S(C ₂)	13,08	13,60	12,09	10,99	9,04
S(C ₃ ^m)	5,84	9,16	12,91	12,27	11,38
S(C ₃)	13,26	8,64	5,69	5,43	4,64
S(1+1C ₄ ^m)	2,24	2,59	6,52	5,79	4,33
S(1+2C ₄ ^m)	2,33	1,41	0,98	1,23	1,68
S(1+2C ₄)	1,57	1,05	1,03	1,26	1,66
S(1C ₄)	0,37	0,19	0,18	0,19	0,08
S(1nC ₄)	6,38	2,96	2,60	2,65	2,73
S(C ₅)	35,9	33,4	26,1	34,3	48,0
S(CO ₂)	36,9	37,6	37,3	35,8	32,1
C ₂ ^m /C ₂	0,08	0,11	0,34	0,31	0,27
C ₃ ^m /C ₃	0,44	1,06	2,27	2,26	2,45
C ₄ ^m /C ₄	0,91	1,61	3,07	2,96	2,70

Tabelle A-14
Umsatzgrad und Selektivitäten der bei 100°C reduzierten Katalysatoren zu Synthesende

Kat.	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-53a	Fe-20a
Standzeit von/ bis in h	179/188	181/187	184/190	165/171	194/195
T/°C	270	270	270	270	270
Rd/h ⁻¹	605	500	435	385	330
X _{CO}	57,6	85,9	60,1	65,0	61,7
S(C ₁)	21,21	15,73	17,29	17,60	13,12
S(C ₂ ^m)	0,88	1,49	4,88	2,47	1,98
S(C ₂)	13,32	9,91	8,42	10,13	9,02
S(C ₃ ^m)	5,90	0,09	13,75	13,06	11,38
S(C ₃)	13,40	6,31	3,55	5,04	4,62
S(1+1C ₄)	2,24	2,11	7,72	5,30	2,78
S(1+2C ₄)	2,58	2,25	0,81	2,11	2,29
S(1+2C ₄)	1,74	1,82	0,96	2,02	2,04
S(1C ₄)	0,33	0,22	0,17	0,18	0,12
S(1nC ₄)	6,06	3,10	2,21	3,07	2,90
S(C ₅)	32,4	47,0	40,3	38,5	49,8
S(CO ₂)	34,4	34,0	37,2	37,9	33,4
C ₂ ^m /C ₂	0,07	0,15	0,58	0,23	0,22
C ₃ ^m /C ₃	0,46	1,44	3,87	2,59	2,46
C ₄ ^m /C ₄	1,03	2,16	3,97	2,88	2,68

Tabella A-16
Massenverteilungen der in 100 h gebildeten C₁ bis C₁₆-Kohlenwasserstoffe: Angaben in Gramm Kohlenstoff

Kat.	Fe-100a	Fe-97a	Fe-85a	Fe-53a	Fe-20a	Kat.	Fe-100b	Fe-97b	Fe-85b	Fe-53b	Fe-20b
C ₁	3,34	5,89	1,87	1,77	0,51	C ₁	0,89	5,71	4,86	2,88	1,00
C ₂	2,41	4,55	1,68	1,52	0,45	C ₂	0,71	4,20	3,82	3,01	0,89
C ₃	3,19	6,38	2,09	2,02	0,61	C ₃	1,00	5,75	4,73	3,79	1,16
C ₄	2,10	4,31	1,38	1,35	0,39	C ₄	0,69	3,87	3,17	2,48	0,73
C ₅	1,52	3,30	0,93	1,39	0,33	C ₅	0,50	2,37	1,32	1,62	0,61
C ₆	1,27	2,56	0,64	0,87	0,22	C ₆	0,42	1,93	1,44	1,43	0,44
C ₇	0,72	1,50	0,41	0,56	0,12	C ₇	0,19	1,18	1,08	0,86	0,24
C ₈	0,42	0,92	0,25	0,35	0,051	C ₈	0,073	0,53	0,63	0,47	0,12
C ₉	0,27	0,63	0,15	0,22	0,017	C ₉	0,063	0,22	0,25	0,29	0,043
C ₁₀	0,19	0,53	0,14	0,15	0,010	C ₁₀	0,092	0,12	0,17	0,20	0,022
C ₁₁	0,22	0,55	0,19	0,074	0,0076	C ₁₁	0,068	0,068	0,14	0,14	0,019
C ₁₂	0,18	0,49	0,15	0,065	0,010	C ₁₂	0,10	0,059	0,12	0,11	0,014
C ₁₃	0,16	0,37	0,11	0,085	0,0077	C ₁₃	0,069	0,052	0,10	0,064	0,0099
C ₁₄	0,11	0,31	0,082	0,063	0,0068	C ₁₄	0,055	0,054	0,10	0,055	0,0088
C ₁₅	0,077	0,25	0,076	0,018	0,0066	C ₁₅	0,075	0,057	0,087	0,043	0,0064
C ₁₆	0,084	0,22	0,10	0,025	0,0072	C ₁₆	0,063	0,062	0,078	0,042	0,0052

A-5 Spezifikationsliste

Fällungsapparatur

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
1	1	Glasreaktor	Eigenbau	
2	1	Vielfach-Schlauchpumpe	Desaga	132100
3	1	pH-Meter	Radiometer Copenhagen	PHM 64
4	1	Titrator	Radiometer Copenhagen	TIT 60
5	1	Autobürette	Radiometer Copenhagen	ABU 12
6	1	Thermostat	MGW Lauda	D8/17V
7	1	Universal Relaisbox	MGW Lauda	R 2 Electr.
8	1	Heizrührer	Gerhardt	RMK

Syntheseapparatur

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
1	4	Druckminderer	Drägerwerk Lübeck	1 EG
2	8	Ripphebelventile	Whitey	
3	1	Dreiwegehahn	Whitey	SS 41XS2
4	2	Dosierventile	Hank	200.045
5	1	Mass Flow Steuergerät	Tylan	RO-20-408
6	1	Mass Flow Controller	Tylan	4-200 SCCM ₂
7	1	Mass Flow Controller	Tylan	2-100 SCCM
8	1	Manometer	Wiegand	311-251

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
9	1	Manometer	Wiegand	311-160
10	1	Reaktor	Eigenbau	
11	1	Wirbel- schicht- heizung	Eigenbau	
12	6	Thermo- elemente	Philipps	NICrNI
13	1	Regler	Hartmann und Braun	Bitric M 1 B
14	1	Regler	Hartmann und Braun	Contric
15	1	Meßstellen- umschalter	Eigenbau	
16	3	Produkt- abschei- der	Eigenbau	
17	1	Druckmin- derer	Hoke	BPR 40-300-V-BK
18	1	Gaschro- matograph	Carle	111 H
19	1	Gaschro- matograph	Perkin Elmer	Sigma 2 b
20	1	Rechner- Integra- tor	Perkin Elmer	Sigma 1 b
21	2	Schreiber	Metrawatt	Servogor S, RE 541
22	1	Molsieb- filter	Eigenbau	

Lebenslauf

Name: Reiner Malessa
Geburtstag: 18.01.1953
Geburtsort: Gelsenkirchen
Eltern: Günter Malessa und Erna Malessa
geb. Büchsenenschuß
Familienstand: ledig
Schulbildung: 1959 - 1963 Grundschule in Gelsen-
kirchen
1963 - 1972 Max-Planck-Gymnasium
in Gelsenkirchen
17.5.1972 Abitur
Wehrdienst: 1.7.1972 - 30.6.1974
Chemiestudium: Seit dem WS 1974/75
an der Ruhr-Universität Bochum
23.10.1980 Diplom
Thema der Diplomarbeit am Lehr-
stuhl für Technische Chemie unter
der Betreuung von Prof. Dr. M. Baerns:
Synthese und Überprüfung von Kata-
lysatoren für die FT-Synthese
Beginn der Arbeiten zu November 1980 an der Ruhr-Univer-
sität Bochum, Lehrstuhl für Tech-
nische Chemie Prof. Dr. M. Baerns
der vorliegenden Disser-
tation

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▲ **E-mail: info@ntis.gov**

▲ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
