



DE85750754

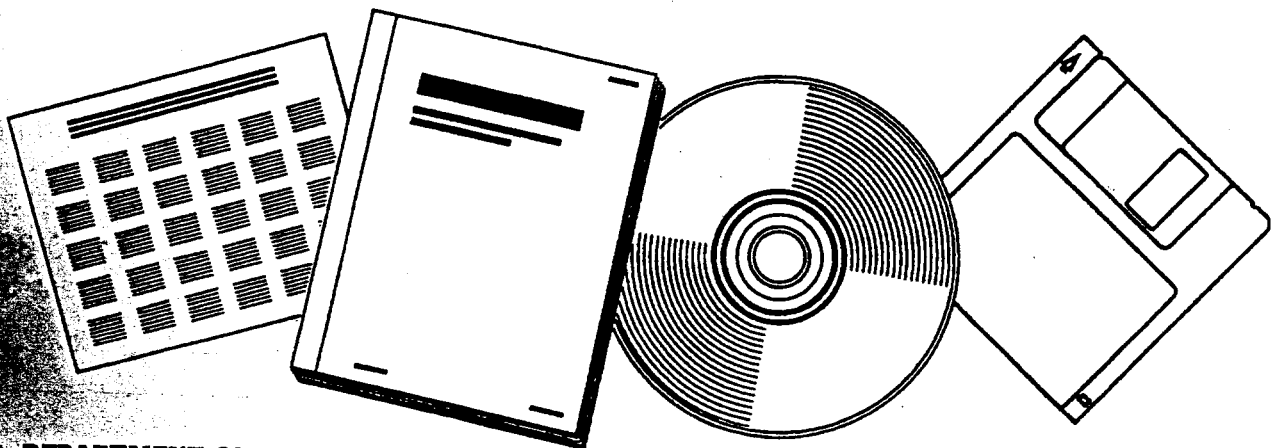
**COPY**

**NTIS**<sup>®</sup>  
Information is our business.

# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, SELECTIVITIES AND REACTOR TYPES IN FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. VOL. 2

BUNDESMINISTERIUM FUER FORSCHUNG UND  
TECHNOLOGIE, BONN-BAD GODESBERG  
(GERMANY, F.R.)

OCT 1984



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
National Technical Information Service

## Document Control Sheet

1. Report No. <b>BMFT-FB - T 84-223</b>	2. Type of Report <b>Final Report</b>	3.
4. Report Title <b>Investigations on catalysts, selectivities and reactor types in Fischer-Tropsch synthesis. Volume 2</b>		
5. Author(s) ( Family Name, First Name(s))  <b>Schulz, Hans</b>	6. Report Date <b>December 1982</b>	
7. Publication Date <b>October 1984</b>		9. Originator's Report No.
8. Performing Organization (Name, Address)  <b>Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe</b>		10. BMFT-Reference No <b>03E1135A 03C089</b>
12. Sponsoring Agency (Name, Address)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706  5300 Bonn 2</b>		11. No. of Pages <b>123</b>
16. Supplementary Notes <b>Report following BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-222; 84-224</b>		13. No. of References <b>34</b>
17. Presented at (Title, Place, Date)		14. No. of Tables <b>19</b>
18. Abstract <p>The investigations were aimed at developing novel catalysts for production of olefins with high selectivities and at finding reactor types most suitable for this synthesis.</p> <p>The first volume describes attempts to produce high olefin yields. With modified Mn/Fe-catalysts, a C<sub>2/4</sub>-olefin selectivity of 48 % of carbon fed and a C<sub>2/4</sub>-olefin yield of 77 g/m<sup>3</sup> syngas can be obtained. Product composition can be varied in a large range by zeolite addition and, therefore, can be fitted to the demands of market.</p> <p>In the second volume, it is shown that novel matrix catalysts produce with high selectivity linear alpha-olefins with medium range chain length. The product mixture is composed of 93 % unbranched hydrocarbons with an olefin content of 78 %. Double bounds are located in 97 % in alpha position.</p> <p>The third volume describes studies on liquid phase reactors suited for selective olefin synthesis, considering the great importance of isothermal reaction conditions. Most suitable is the slurry phase bubble column.</p>		15. No. of Figures <b>55</b>
19. Keywords <b>FT-synthesis, CO hydrogenation, olefin synthesis, Mn/Fe-catalysts, matrix catalysts, FT zeolite catalysts, slurry phase reactors, fixed bed reactors, bubble column reactors, starting selectivity, decision tree</b>		
20.	21.	22. Price <b>DM 26,00</b>

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

## Berichtsblatt

1. Berichtsnr. <b>BMFT-FB-T 84-223</b>	2. Berichtst. <b>Schlußbericht</b>	3. <b>1</b>
4. Titel des Berichts <b>Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Band 2</b>		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) <b>Schulz, Hans</b>	6. Abschlußdatum des Vortrags <b>Dezember 1982</b>	
7. Durchführende Institution (Name, Adresse)  <b>Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe</b>		7. Veröffentlichungsdatum <b>Oktober 1984</b>
		8. Ber. Nr. Durchführende Institution
9. Durchführende Institution (Name, Adresse)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2</b>		10. Förderungsnummern <b>03E1135A 03C089</b>
		11. Seitenzahl <b>123</b>
		12. Literaturangaben <b>34</b>
		14. Tabellen <b>19</b>
15. Abbildungen <b>55</b>		13. Tabellen <b>19</b>
		15. Abbildungen <b>55</b>
16. Zusätzliche Angaben <b>Folgebericht zu BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-222; 84-224</b>		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Zusammenfassung <p>Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung neuer Katalysatoren, die mit hoher Selektivität Olefine bilden, und die Ermittlung des für diese Synthese geeignetsten Reaktortyps.</p> <p>Im ersten Band wird über Versuche berichtet, hohe <math>C_{2/4}</math>-Olefinausbeuten zu erzielen. Mit modifizierten Mn/Fe-Katalysatoren gelingt es, eine <math>C_{2/4}</math>-Olefinselektivität von 48 % und eine <math>C_{2/4}</math>-Olefinausbeute von <math>77 \text{ g/m}^3</math> (Vn) zu erhalten. Durch Zeolithzusätze läßt sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in einem weiten Bereich variieren und damit den Erfordernissen des Marktes anpassen.</p> <p>Im zweiten Band wird gezeigt, daß neue Matrixkatalysatoren mit hoher Selektivität lineare Alpha-Olefine mittlerer Kettenlänge bilden. Die resultierende Produktpalette besteht zu 93 % aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen mit einem Olefingehalt von 78 %. Die Doppelbindungen sind zu 97 % endständig.</p> <p>Im dritten Band wird die Eignung unterschiedlicher Flüssigphasereaktoren für die selektive Olefinsynthese untersucht, wobei einem nahezu isothermen Reaktionsablauf große Bedeutung beigemessen wird. Geeignester Reaktortyp ist die Blasensäule.</p>		
19. Schlagwörter <b>FT-Synthese, CO-Hydrierung, Olefinsynthese, Mn/Fe-Katalysatoren, Matrixkatalysatoren, FT-Zeolith-Katalysatoren, Flüssigphasereaktor, Festbettreaktor, Blasensäulenreaktor, Anfangsselektivität, Sorptionsmessungen, Relevanzbaumanalyse</b>		
20.	21.	22. Preis <b>DM 26,00 + MwSt.</b>

Vertrieb und Verkauf nur durch Fa. Informationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungsreaktor, 76144 Eggenstein Leopoldshafen 2

BMFT-FB-T--84-223

DE85 750754

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 84-223

Technologische Forschung und Entwicklung

Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten  
und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese

Band 2

von

Prof. Dr. Hans Schulz  
Engler-Bunte-Institut  
der Universität Karlsruhe

**MASTER**

Projektleiter:

Dr. Bodo Groß

Oktober 1984

*MLP*  
DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED  
FOREIGN SALES PROHIBITED

Im Zusammenhang mit diesem Forschungsvorhaben wurden folgende individuelle Untersuchungen ausgeführt.

Dissertationen:

1. Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch Synthese an Eisen-Obergangsmetalloxid-Katalysatoren  
Dipl.Chem. Haluk Gökcebay (1981)
2. Umsetzung von Propanol-1 im Wasserstoffstrom an Eisen-, Kobalt- und Aluminiumoxid-Katalysatoren  
Dipl.Chem. Constadinos Triadis (1981)

Diplomarbeiten:

3. Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese mit modifizierten Eisen-Katalysatoren  
cand.chem.ing. Gerhard Fischer (1981)
4. Anfangsselektivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese  
cand.chem.ing. Erich Bamberger (1981)
5. Adsorptionsmessungen an Fischer-Tropsch-Katalysatoren  
cand.chem.ing. Gerhard Schuhmann (1981)
6. Fischer-Tropsch-Synthese mit nitridierten Eisenkatalysatoren  
cand.chem.ing. Günter Meinshausen (1982)
7. Alkalieinfluß auf die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese mit Eisen-Katalysatoren  
cand.chem.ing. A. Gunawan (1980)
8. Fischer-Tropsch Synthese an Eisen-Titanoxid-Katalysatoren  
cand.chem.ing. Do Hong Quang (1981)
9. Anfangsselektivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese  
cand.chem. Hartmut Gorre (1982)

Seminararbeit (Internationales Seminar für Forschung und Lehre der Universität Karlsruhe)

10. Fischer-Tropsch-Synthese mit Eisen-Vanadiumoxid-Katalysatoren  
Dozent Dr. M. Saglam (1981)

Wissenschaftliche Ergebnisse aus diesem Forschungsvorhaben sind bisher in nachfolgenden Veröffentlichungen bekannt gemacht worden.

11. H. Schulz, S. Rösch und H. Gökcebay  
"Selectivity of the Fischer-Tropsch CO-Hydrogenation"  
Symposium "Coal Phoenix of the 80'", 6<sup>th</sup> Annual CIC Conference, Halifax, Canada, May 31 - June 3, 1981
12. H. Schulz, S. Rösch und H. Gökcebay  
"Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese"  
Proc. "International Conference on Coal Science"  
Düsseldorf 7. - 9. September 1981, p. 522  
Verlag Glückauf, Essen
13. H. Schulz, H. Gökcebay  
"Fischer-Tropsch CO-Hydrogenation as a means for linear olefins production"  
Preprints: Ninth Conference on Catalysis of Organic Reactions, Charleston, S. C., USA, April 1982
14. H. Schulz, E. Bamberger und H. Gökcebay  
"Selectivity of the Fischer-Tropsch CO-hydrogenation. Initial selectivity generation and  $\alpha$ -olefin formation with matrix iron catalysts."  
Preprints: International Coal Conversion Conference, Pretoria, Südafrika, 16. - 20. August 1982

15. H. Schulz, E. Bamberger und H. Gökcebay

"Selektivität der Fischer-Tropsch Synthese: Anfangsselektivität und  $\alpha$ -Olefinsynthese mit Matrix-Eisenkatalysatoren"

C<sub>1</sub>-Chemie; Methanol- und Synthesegaschemie,  
Fischer-Tropsch-Synthese.

Expertengespräch und Statusseminar

Jülich 25. - 26. Mai, 1982

	Seite
<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	8
1. <u>Zusammenfassung</u>	11
Apparatives und Arbeitsweise	11
Analytische Methoden	12
Versuchsauswertung	12
Katalysatoren und Synthese-Versuchsreihen	13
Matrix-Katalysatoren	13
Selektivitätsbeziehungen	14
Produktverteilungen auf C-Zahlfraktionen	14
Olefin-/Paraffin-Selektivität	14
$\alpha$ -Olefine	15
Kettenverzweigungen	16
Alkohole	16
Katalysatornitridierung	16
Anfangsselektivität	17
Hydrierende Propanolumsetzung	18
Scrptionsmessungen	20
2. <u>Einleitung und Zielsetzung</u>	21
3. <u>Literatur</u>	22
4. <u>Syntheseapparaturen und Versuchsdurchführung</u>	26
4.1 Integralreaktor mit konventioneller Produktgewinnung	26
4.2 Einführung der Gesamtprobentechnik	28
4.3 Apparatur zur Messung der Anfangsselektivität	31
4.4 Apparatur für die Propanolumsetzung an Fischer-Tropsch-Katalysatoren	33
5. <u>Analytische Methoden</u>	35
5.1 Die Restgasanalyse	35
5.2 Analyse der Reaktionsprodukte bei konventioneller Produktgewinnung	36
5.3 Die Produktanalyse in Gesamtproben	37
6. <u>Versuchsauswertung</u>	41
6.1 Die Auswertung bei konventioneller Produktgewinnung	41
6.2 Versuchsauswertung bei Anwendung der Gesamtprobentechnik	43



6.3	Auswertung der Versuche der Propanolumsetzung	50
7.	<u>Versuchsergebnisse und Diskussion</u>	52
7.1	Obersicht zu Katalysatoren und Versuchsreihen der CO-Hydrierung	52
	Nitridierung	56
7.2	Katalysatorherstellung	57
7.3	Syntheseversuche	59
7.3.1	Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung (Metalloxide, Alkali, Nitridierung)	59
	Produktzusammensetzung	59
	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	61
	Kettenverzweigung	63
	Olefin-/Paraffinbildung	63
	$\alpha$ -Olefinanteil	70
	Alkohole	73
7.3.2	Einfluß der Versuchsparameter (Druck, Temperatur, $H_2/CO$ -Verhältnis, Raumgeschwindigkeit)	73
	Kohlenwasserstoff-Produktverteilung	74
	Kettenverzweigung	78
	Olefin-/Paraffinbildung	79
	$\alpha$ -Olefine	84
	Alkohole	87
7.3.3	Anfangsselektivität	88
7.4	Hydrierende Propanolumsetzung	99
	Einfluß von Kohlenoxid	102
	Einfluß von Ammoniak	102
7.5	Sorptionsmessungen an Fischer-Tropsch-Katalysatoren	106
7.5.1	Apparaturen	106
	Apparatur zur Katalysatorvorbehandlung	107
7.5.2	BET-Messungen	108
	BET-Messungen mit dem Eisen-Mangan-Matrix- Katalysator <u>5</u> in oxidischer Form	108
	BET-Messungen mit dem Katalysator <u>5</u> in reduzierter Form	110
	Weitere BET-Messungen mit Eisen-Mangan-Matrix- Katalysatoren	112
	BET-Messungen mit dem Eisen-Fällungs-Katalysa- tor <u>2a</u>	112

7.5.3	Chemisorptionsmessungen mit dem Eisen-Fällungs-	
	Katalysator <u>2a</u>	115
52	H <sub>2</sub> -Chemisorption	115
52	CO-Chemisorption	117
7.5.4	Quecksilber-Porosimetrie	118
8.	<u>Literatur</u>	120

## 1. ZUSAMMENFASSUNG

Die Fischer-Tropsch-Synthese führt in einem einzigen Schritt vom Synthesegas zu aliphatischen organischen Verbindungen. Allerdings entstehen allgemein Vielkomponentengemische und es ist deshalb eine wichtige Aufgabe, die Produktzusammensetzung nach mittlerer Molekülgröße und Verteilung auf Stoffklassen zu steuern.

Mit diesem Ziel sind in der vorliegenden Arbeit sehr genaue Bestimmungen der Selektivität der Fischer-Tropsch-Umsetzung durchgeführt worden und Gesetzmäßigkeiten der Selektivität erfaßt worden. Hierzu wurden in weiten Bereichen die Katalysatorzusammensetzung variiert und die Einflüsse der Syntheseparameter studiert. Außerdem wurden ergänzende Sorptionsmessungen zur Katalysatorcharakterisierung durchgeführt sowie die Zersetzung von n-Propanol an Synthesekatalysatoren untersucht, um auch mit diesen Ergebnissen das System der Fischer-Tropsch-Umsetzung näher zu definieren. Außer zu wissenschaftlichen Grundlagenkenntnissen hat die Arbeit zu einer selektiven  $\alpha$ -Olefinsynthese aus CO und H<sub>2</sub> an Eisen-Matrix-Katalysatoren geführt.

### Apparatives und Arbeitsweise

Die Synthese wurde in konventionellen Festbett-Durchströmungsreaktoren durchgeführt. Ursprünglich wurde dabei die Strömung in herkömmlicher Art als zeitlich konstante Reaktorausgangsströmung eingestellt. Eine Änderung auf konstanten Gas-Eingangstrom - unabhängig vom Umsatzgrad, beziehungsweise der Kontraktion - wurde nach einem neuen Schema mit vorgeschalteten genau eingestelltem Drosselventil und konstantem Druckabfall an diesem Ventil erreicht. Außerdem konnten moderne Strömungsmesser für den Frischgasstrom bei Synthesedruck eingesetzt werden. Hiermit ist es möglich, die Umsetzung exakter und in kinetisch relevanterer Form durchzuführen.

Die Gewinnung der Produkte erfolgte zuerst in der klassischen Form in den Fraktionen Restgas, Kaltkondensat-Ölphase, Kaltkondensat-Wasserphase, Heißkondensat, deren Menge zu bestimmen und deren Zusammensetzungen zu analysieren waren. Die Produktgewinnung wurde dann auf die Gesamtprobentechnik umgestellt. Hierbei sind in einer repräsentativen Probe die Fraktionen Restgas, Kaltkondensat-Ölphase und Kaltkondensat-Wasserphase vereinigt. Diese Probentechnik verringert den Arbeitsaufwand außerordentlich, erhöht die Genauigkeit und erlaubt das Studium relativ schneller Änderungen von Umsatz und Selektivität, da die Probennahme "momentan", beispielsweise mit einer zeitlichen Auflösung von einer Sekunde erfolgt. Auf dieser Grundlage konnte auch das Studium der Anfangsselektivität begonnen werden.

#### Analytische Methoden

Für die Analysen der Reaktionsprodukte wurden gaschromatographische Methoden entwickelt. Speziell die Kapillargaschromatographische Trennung der Gesamtproben mit Komponenten, die sich über die Bereiche anorganischer Gase, leichter Kohlenwasserstoffe  $C_1/C_2$  bis hin zu Kohlenwasserstoffen  $C_{25}$  erstrecken, wurde ausgearbeitet. Hierbei wurden beispielsweise die Kohlenwasserstoffe  $C_1$  bis  $C_{25}$  in einem Chromatogramm erfaßt. Für die Bestimmung der anorganischen Gase wurde ein temperaturprogrammiertes Chromatogramm mit gepackter Säule, WLD-Nachweis und Argon als Trägergas entwickelt.

#### Versuchsauswertung

Bei der ursprünglichen Arbeitsweise wurden GC-Analysen der vier Produktfraktionen durchgeführt und unter Zuhilfenahme elektronischer Datenverarbeitung die Gesamtproduktzusammensetzung berechnet. Die Gesamtproduktzusammensetzung wird dann in Selektivitätsdiagramme, die zu einzelnen Reaktionsschritten in Beziehung stehen, umgeformt:

- Produktverteilung auf C-Zahlfraktionen
- Olefinanteile in den C-Zahlfraktionen
- $\alpha$ -Olefinanteile in den n-Olefin-C-Zahlfraktionen
- Verteilung der Alkohole auf C-Zahlfraktionen
- Gerüstverzweigung nach C-Zahl

Nach der späteren Arbeitsweise wird dem Synthesegas je ein innerer Standard für anorganische Gase und für organische Verbindungen zugemischt. Aus Gasanalyse, Raumgeschwindigkeit und Katalysatormasse kann die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und aus Kapillar-FID-Chromatogramm, Raumgeschwindigkeit und Katalysatormasse die Bildungsgeschwindigkeit der organischen Verbindungen berechnet werden. Diese Arbeitsweise ist zur Untersuchung der Anfangsselektivität geeignet, wobei als Differenz von kohlenstoffbezogenen Verbrauchs- und Bildungsreaktionen auch die anfangs auf dem Katalysator zurückgehaltene Kohlenstoffmenge bestimmt werden kann.

#### Katalysatoren und Synthese-Versuchsreihen

Die Katalysatorentwicklung betrifft besonders Eisen-Fällungs-Katalysatoren mit Zusätzen der Oxide von Mo, Cr, V, Ti, Mn, Zr und verschiedenen Alkaligehalten sowie den Einfluß der Nitridierung. Als Versuchsparameter wurden Temperatur, Druck,  $H_2/CO$ -Verhältnis und Raumgeschwindigkeit variiert. Außerdem wurde die Anfangsselektivität unter mehreren Versuchsbedingungen studiert. Die Versuche wurden jeweils detailliert in bezug auf die vorgenannten Selektivitätsparameter ausgewertet.

#### Matrix-Katalysatoren

Die Untersuchung der Aktivität und Selektivität von Eisen-Fällungs-Katalysatoren, die gleichzeitig wechselnde Anteile der nichtreduzierbaren Oxide der Metalle V, Zr, Cr, Mo, Ti

oder Mn enthielten, ergab eine auf die Masseneinheit des Eisens bezogene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Mn, Ti, V, während Mo, Cr, Zr die spezifische Aktivität des Eisens erniedrigten. Die aktivierenden Metalloxide wirken aktivitätssteigernd bis hin zu Zusatzmengen von mehr als dem Zehnfachen der Eisenmenge. Die Aktivitätssteigerung wird von einer Selektivitätsänderung begleitet, in der insbesondere die Reaktionen der sekundären Olefin-Doppelbindungsverschiebung und der sekundären Olefin-Hydrierung unterdrückt werden. In solchen Systemen wird die Primärselektivität der Fischer-Tropsch-Synthese erhalten, die damit erstmals dem näheren Studium zugänglich gemacht worden ist. Die Selektivität der Matrix-Katalysatoren wird durch Dotierung mit Alkali verbessert.

#### Selektivitätsbeziehungen

##### Produktverteilungen auf C-Zahlfraktionen

Metalloxide, die als Matrix-Komponenten wirksam sind (Mn, Ti, V), erhöhen das mittlere Produktmolekulargewicht und erniedrigen die Methanselektivität, während nicht-matrix-aktive Metalloxide die Methanselektivität stark steigern und die Bildung kleiner Moleküle begünstigen.

##### Olefin-/Paraffin-Selektivität

Mit Eisen-Matrix-Katalysatoren lassen sich Kohlenwasserstoffprodukte erzeugen mit dem primären Gehalt an Olefinen und Paraffinen. Dies ist aus Diagrammen des Olefingehaltes über der C-Zahl der Produktkohlenwasserstoffe zu erkennen: Systeme, in denen Sekundär-Olefinhydrierung auftritt, zeigen ein Maximum des Olefingehaltes im Bereich  $C_3/C_4/C_5$ , da Ethylen sehr reaktiv für die Sekundärhydrierung ist und andererseits mit zunehmender C-Zahl die Readsorbierbarkeit der Olefine und damit ihre Reaktionswahrscheinlichkeit an-

steigt. Systeme mit primärer Fischer-Tropsch-Selektivität ergeben für den Olefingehalt der C-Zahl-Produktfraktionen etwa horizontale Geraden über der C-Zahl, so daß beispielsweise der Olefingehalt in C<sub>2</sub> nicht niedriger ist als in C<sub>3</sub> oder C<sub>4</sub>. Die Olefinprimärselektivität wird stabilisiert durch:

- zunehmenden Manganoxidgehalt in Eisen-Manganoxid-Matrix-Katalysatoren bis hin zu Mn/Fe-Masseverhältnissen von 10:1
- abnehmende Reaktionstemperatur
- steigenden Reaktionsdruck
- zunehmenden Alkalianteil im Katalysator.

Die Fischer-Tropsch-Zentren des Katalysators bilden - etwa C-Zahl-unabhängig - Olefine und Paraffine als primäre Reaktionsprodukte. Der Olefinanteil dieses primären Produktes liegt für übliche Reaktionsbedingungen (beispielsweise 250°C, 10 bar) im Bereich 80 bis 90 Mol-%. Die primäre Olefinselektivität ist erwartungsgemäß abhängig von den Reaktionsbedingungen:

- sie nimmt mit zunehmender Temperatur zu
- und mit zunehmendem Druck ab

Die Tendenz zur sekundären Olefinhydrierung nimmt, mit gegenläufigem Effekt,

- mit zunehmender Temperatur zu
- und mit zunehmendem Druck ab.

Für den Olefingehalt des Reaktionsproduktes folgt hieraus (und wurde beobachtet), daß er mit zunehmender Reaktionstemperatur oder zunehmendem Druck sowohl zunehmen als auch abnehmen kann, je nachdem, ob die Primärselektivität oder die sekundäre Olefinhydrierung für die Olefinselektivität dominierend ist.

### α-Olefine

Es wurde gefunden, daß in Systemen der primären Fischer-Tropsch-Olefinselektivität, wie sie mit Matrix-Katalysatoren erzielt wird, die Olefine zu ca. 97 % aus α-Olefinen be-

stehen. Dies bedeutet, daß die Reaktion der Olefindesorption von Fischer-Tropsch-Zentren in der Form von Olefinen mit endständiger Doppelbindung erfolgt. In technischer Hinsicht eröffnet sich hiermit die Möglichkeit einer direkten Synthese von  $\alpha$ -Olefinen aus Synthesegas.

In Systemen, in denen die sekundäre Olefinhydrierung verläuft, tritt auch die Doppelbindungsisomerisierung der  $\alpha$ -Olefine auf. Entsprechend nimmt die Tendenz der Olefinisomerisierung

- mit zunehmender Reaktionstemperatur
- durch abnehmenden Druck und
- durch abnehmenden Alkaligehalt des Katalysators zu.

#### Kettenverzweigungen

Verzweigungen der aliphatischen Moleküle treten vor allem als Methylseitengruppen auf. Der Verzweigungsgrad ist im allgemeinen niedrig, beispielsweise 1 C-Atom in Methylseitenketten pro 100 Produkt-C-Atome. Der Verzweigungsgrad steigt mit zunehmender Temperatur und fällt mit zunehmendem Druck.

#### Alkohole

Die Alkoholselektivität der Eisenmatrix-Katalysatoren ist im allgemeinen niedrig und beträgt ca. 5 C-% vom Gesamtprodukt.

#### Katalysatornitridierung

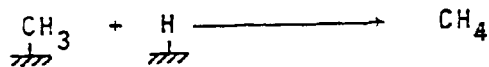
Ein Eisenfällungskatalysator wurde zur Nitridierung mit  $\text{NH}_3$  behandelt. Hierdurch wird die Aktivität gesteigert und die Alkoholselektivität etwas erhöht. Der Stickstoffgehalt des Katalysators nimmt aber mit der Laufzeit stark ab.



### Anfangsselektivität

Das Netz der miteinander verknüpften Oberflächenreaktionen bei der Fischer-Tropsch-Synthese stellt ein ausgeprägt dynamisches System dar, dessen stationärer Zustand mit seinen charakteristischen Merkmalen sich erst im Laufe der Zeit einstellt. Es wurden deshalb die Änderungen der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer im Bereich des Versuchsbeginns studiert und hierbei folgende Beobachtungen gemacht.

- Zu Versuchsbeginn ist Methan das Hauptprodukt der CO-Hydrierung. Das Fischer-Tropsch-System bildet sich also erst in der Versuchsanfangsphase aus, indem vor allem der Schritt der Methanbildung durch assoziative Desorption



inhibiert wird und damit die Reaktion der Kettenverlängerung zum Zuge kommen kann.

- Die Kettenverlängerungswahrscheinlichkeit (Versuche Fe-Katalysator, 250 °C, 10 bar und Co-Katalysator 170 °C, 10 bar) steigt in der Versuchsanfangsphase an.
- Im System Kobalt-Katalysator, 180 °C, 2 bar wird in den ersten Versuchsminuten eine Fischer-Tropsch-unübliche Verteilung beobachtet mit einem betonten Produktmaximum bei C<sub>7</sub>/C<sub>8</sub> und nur geringen Produktanteilen C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, die sich durch eine überlagerte Oligomerisation niedriger Olefine unter den instationären Versuchsanfangsbedingungen erklären läßt.
- Die Olefinanteile in den Produkt-C-Zahlfraktionen erhöhen sich im System Eisen-Manganoxid-Katalysator, 250 °C, 10 bar über einen relativ langen Anfangszeitraum von 2 bis 3 Tagen, um schließlich den von der C-Zahl etwa unabhängigen stationären Wert der Primärselektivität von ca. 85 C-%

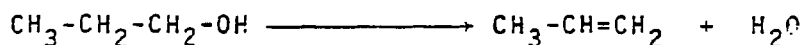
zu erreichen. Die relativ lange Dauer der Anfangsselektivitätsänderungen läßt sich dadurch erklären, daß unter dem Einfluß von Reaktanden und Produkten ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) eine teilweise Umsetzung metallischen Eisens in Eisenoxide und Eisencarbide stattfindet. Analog zum Olefinanteil erhöht sich der  $\alpha$ -Olefinanteil der Olefine auf den stationären Wert von ca. 95 %.

- Die Kohlenstoffbilanz für das System alkalisierteisenfällungs-Katalysator, 250 °C, 3 bar sowie 250 °C, 10 bar zeigt eine relativ schnelle Reaktion der Kohlenstoffaufnahme des Katalysators in den ersten 0,5 - 1,5 Versuchsstunden und eine weitere langsame Kohlenstoffaufnahme in den ersten zwei Versuchstagen. Es ist hieraus zu folgern, daß in etwa der ersten Versuchsstunde die Oberflächencarbidierung und Oberflächenbelegung mit Kohlenstoff erfolgt und in den weiteren zwei Versuchstagen noch Reaktionen der Umwandlung der "bulk-phase" des Katalysators unter Kohlenstoffaufnahme vor sich gehen.

#### Hydrierende Propanolumsetzung an Fischer-Tropsch-Katalysatoren

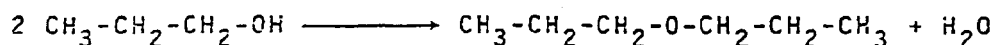
Es wurden folgende Reaktionsmöglichkeiten beobachtet:

1. Ionische Dehydratisierung zum Olefin



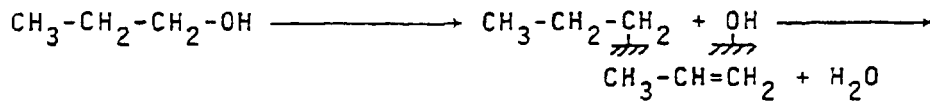
beispielsweise an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber auch an anderen oxidischen Katalysatoren.

2. Ionische Dehydratisierung zum Ether



gleichfalls an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder anderen Oxiden.

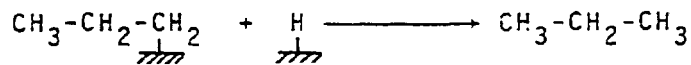
3. Olefine können jedoch auch an schwachen Hydrierkatalysatoren durch Oxidations-/Reduktionskatalyse entstehen:



Hierbei wird allerdings nicht als Parallelreaktion die Dehydratisierung zum Dipropylether beobachtet, so daß damit ionische und radikalische Dehydratisierung von Propanol unterscheidbar sind.

Neben Propen tritt auch Propan als Reaktionsprodukt auf. Hierfür sind zwei Reaktionswege in Betracht zu ziehen:

4. Die assoziative Desorption des radikalischen Zwischenproduktes der OH-Abspaltung (Reaktion 3) gemeinsam mit Wasserstoff



und

5. die sekundäre Hydrierung von Propen, das durch ionische oder radikalische Dehydratisierung entstanden ist:

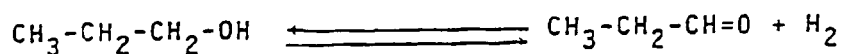


6. Des weiteren wird die Demethoxylierung beobachtet, wobei nicht das als Produkt erwartete Ethylen, sondern sein Hydrierfolgeprodukt, das Ethan, entsteht:



Diese Umsetzung könnte über Propionaldehyd, dessen Umsetzung in der Insertionsreaktion und eine CO-Hydrierung zu Methan verlaufen.

7. Daneben wird auch eine schnelle Alkoholdehydrierung zum Propanal in seiner Gleichgewichtskonzentration erhalten.



Am Fischer-Tropsch-Eisenkatalysator ist die Olefinbildung durch radikalische Dehydratisierung eine typische Reaktion.

Am Kobaltpkatalysator verläuft die Demethylierung bevorzugt ab. Außerdem entstehen Propan(über Propen) und Dipropylether. Da die Demethoxylierung als Umkehrung der CO-Insertions-Reaktion anzusehen ist und hier ausgeprägt an Kobalt, nicht aber an Eisen auftritt, kann man für die Fischer-Tropsch-Synthese folgern, daß die CO-Insertion-Reaktion als Schritt des Kettenwachstums für Kobalt-Katalysatoren wahrscheinlicher ist als für Eisen-Katalysatoren.

#### Sorptionsmessungen an Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Zur Charakterisierung der Synthesekatalysatoren wurden Methoden der Porenradienbestimmung, Physisorption und Chemisorption angewendet beziehungsweise angepaßt.