

2. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Synthesegas - als Rohstoff für die organische Chemie u. als Rohstoff für hochwertige Motorkraftstoffe - soll in der Zukunft eine zunehmend wichtigere Rolle spielen. Ein seit langem bekannter Reaktionsweg vom Synthesegas zu Kohlenwasserstoffen ist die Fischer-Tropsch-Synthese. Hierbei bilden sich an der Katalysatoroberfläche in einer Kettenwachstumsreaktion aus CO und H₂ aliphatische Kohlenwasserstoffe, die schließlich im wesentlichen als ein Gemisch vorwiegend geradkettiger Olefine und Paraffine mit unterschiedlicher Kettenlänge erhalten werden. Die Wirtschaftlichkeit einer solchen Kohlenwasserstoffsynthese hängt stark davon ab, in wie hoher Selektivität bestimmte Verbindungen, oder Fraktionen von Verbindungen, erzeugt werden können. Ein attraktives Produktziel ist beispielsweise die Fraktion der Olefine C₂-C₄, die sehr bedeutende Grundchemikalien der organischen Chemie darstellen. Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein sehr komplexer chemischer Prozeß. Grundlage der Selektivitätslenkung muß in jedem Fall eine Katalysatorentwicklung sein. Die Gesamtumsetzung ist notwendigerweise das Ergebnis einer auf komplex verknüpften Wegen ablaufenden Vielschrittreaktion. Das Ziel der Selektivitätssteuerung kann deshalb dadurch unterstützt werden, daß aus den Produktzusammensetzungen die wesentlichen Selektivitätsmerkmale abgeleitet und zueinander in Beziehung gesetzt werden. In diesem Zusammenhang sollten grundsätzliche Untersuchungen über Fischer-Tropsch-Katalysatoren und die an ihnen ablaufenden Reaktionen mit dem Ziel der verallgemeinernden Beschreibung der Selektivitätsbeziehungen und bewußten Selektivitätslenkung durchgeführt werden.

3. LITERATUR

Die Veröffentlichungen über die Fischer-Tropsch-Synthese mit ihren verschiedenen Aspekten - als technischer Prozeß, als komplexe Reaktion der heterogenen Katalyse und als katalytisches System - liegen in großer Zahl vor.

Es können hier deshalb nur einige Arbeiten, die einen engeren Bezug zu den vorliegenden Untersuchungen haben - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - referiert werden.

Hierbei sollen Eisenkatalysatoren und die damit erhaltenen Produktzusammensetzungen im Mittelpunkt stehen.

Bereits vor der eigentlichen Erfindung der "Fischer-Tropsch-Benzinsynthese" führten diese Autoren im Jahre 1922 Versuche zur Umsetzung von Synthesegas an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator bei hohem Druck (ca. 100 bar) durch /1/.

Es entstand eine Flüssigkeit aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in kleiner Ausbeute (Synthol-Verfahren).

In den Jahren 1926 - 29 stellten Fischer und Tropsch Eisenkatalysatoren durch Nitratzersetzung her und führten den Katalysatortest bei atmosphärischem Druck und 270 °C durch, wobei nur eine unbefriedigende Ausbeute von 49 g flüssiger Kohlenwasserstoffe pro Kubikmeter Synthesegas entstand /2/.

Der Durchbruch für die Synthese an Eisenkatalysatoren zu einem technisch attraktiven Prozeß mit überlegenen Merkmalen im Vergleich zur Fischer-Tropsch-Synthese (Kobalt, Normaldruck) wurde mit den Arbeiten von Fischer und Pichler in den Jahren 1936 - 39 erreicht /3/.

Fischer und Pichler stellten aktive Eisenkatalysatoren durch Fällung aus Nitratlösungen her und setzten diese bei Mitteldruck ein. Diese Synthese wurde von Franz Fischer wegen ihrer großen Bedeutung und Eigenständigkeit mit dem Namen "Fischer-Pichler-Mitteldrucksynthese" belegt /3/.

Der Katalysator enthielt - bezogen auf einhundert Masseteile Eisen - 5 bis 25 Masseteile Kupfer und 0,1 bis 2 Teile Alkali. Im Bereich der Reaktionsbedingungen - 200

bis 280 °C, 5 bis 30 bar, $H_2/CO = 2$ bis 0,5 und Raumschwindigkeit $100 h^{-1}$ - wurden 140 bis 160 g flüssige Kohlenwasserstoffe pro Kubikmeter Synthesegas erzeugt.

Die Synthese an Eisenkatalysatoren stand seither im Mittelpunkt des technischen Interesses und im Jahre 1943 wurden auf Vorschlag von H. Kölbel die bekannten "Schwarzheide Versuche zum Vergleich von durch sechs verschiedene Institutionen hergestellten Eisenkatalysatoren durchgeführt /4/.

Die Katalysatoren enthielten, bezogen auf 100 Masseteile Eisen, 0 - 10 Teile Kupfer und 0,5 - 2 Teile K_2CO_3 sowie in einigen Fällen Zusätze an ZnO , Al_2O_3 und CaO . Fünf Katalysatoren wurden durch Fällung und einer durch Schmelzen von Eisenoxid hergestellt. Die Reaktionsbedingungen waren - 220 °C, 10 bar, $H_2/CO = 1,25$.

Die Ergebnisse der Versuche sind von H. Pichler besprochen worden / 5 /: Die Produktausbeuten lagen mit den verschiedenen Katalysatoren in derselben Größenordnung. Die Verteilung auf Stoffgruppen - Olefine, Paraffine, O-Verbindungen - zeigte aber erhebliche Unterschiede. Der Olefingehalt der Produkte nahm mit deren Molekulargewicht ab. Außer Alkali erwies sich kein Promotor der Eisenkatalysatoren als unverzichtbar. Eisenkatalysatoren benötigen eine Vorbehandlung mit reduzierenden Gasen.

Industriell wurden Eisenkatalysatoren erstmals 1952 angewendet (Krupp Chemie in Wanne-Eickel, Essener Kohle in Bergkamen, Kuhlman in Harnes). Die Eisenfällungs-Katalysatoren wurden von der Ruhrchemie, Oberhausen, bezogen. Die Reaktionsbedingungen waren 220 °C, 25 bar. Das Produktmaximum lag im Bereich der bei Raumtemperatur festen Paraffinprodukte./6/. 1956 gingen die Syntheseanlagen der Firm. Sasol, RSA, in Betrieb, wobei neben dem Festbettverfahren (Lurgi, Ruhrchemie) mit Fällungskatalysator der Ruhrchemie auch das Flugstaubverfahren (Kellogg, USA) mit Eisenschmelzkatalysator zur Anwendung kam. Der ursprüngliche Ruhrchemie-Katalysator

wurde durch Zugabe der heißen Lösung der Nitrate von Eisen und Kupfer zur heißen Natriumcarbonatlösung bis zum Erreichen von pH 7 bis 8 gefällt. Nach dem Auswaschen des Natriums wurde eine definierte Menge an Kalium-Wasserglas-Lösung zugegeben /7/. Der Katalysator hatte dann die Zusammensetzung $100 \text{ Fe} : 25 \text{ SiO}_2 : 5 \text{ H}_2\text{O} : 5 \text{ Cu}$. Weingärtner /8/ stellte aktive Eisenfällungskatalysatoren ($\text{Fe-Cu-K}_2\text{CO}_3$) aus Lösungen von Eisen-II- und Eisen-III-chlorid her. Die Herstellung von Eisenkatalysatoren wurde von Kölbel durch Fällung mit Ammoniaklösung aus der Nitratlösung bis zum Erreichen von pH 7 /9/ durchgeführt. Die Alkalisierung erfolgt im Anschluß an die Filtration des Niederschlages. Die Auswirkung von Fällungsbedingungen auf strukturelle Katalysatoreigenschaften wurde von Rähse und Schneidt untersucht /10/.

In früheren Arbeiten über Eisenfällungskatalysatoren wurde auch die Zugabe der Oxide von Mn, V, Ce, Zn, Ti und Zr in kleinen Anteilen (2 - 10 Masseteile pro 100 Teile Fe) in bezug auf Promotorwirkungen studiert. Es wurden jedoch keine außerordentlichen Effekte beobachtet. Eisenschmelzkatalysatoren benötigten jedoch Zusätze solcher Oxide zur Erreichung ausreichender Werte der spezifischen Oberfläche und damit befriedigender Aktivität. Die Promotoren bilden eine feste Lösung in Magnetit /11/. Eisenkatalysatoren werden im allgemeinen mit Wasserstoff vor ihrer Anwendung reduziert. Die Reduktion kann beispielsweise bei 300°C bei einer hohen Wasserstoffströmung erfolgen /12/. Eisenkatalysatoren ändern ihre chemische Zusammensetzung und Struktur im Laufe der Synthese. Das metallische Eisen ($\alpha\text{-Fe}$) geht teilweise über in Fe_2C (Hägg-Carbid) und andere Carbide /13, 14, 15/ und wird teilweise zu Fe_3O_4 (Magnetit) oxidiert, so daß nur noch ein kleiner Anteil metallischen Eisens zurückbleibt, der allerdings als der aktive Katalysatoranteil angesehen wird. In

einem Patent /16/ wird von Kölbel und Tillmetz eine hohe Selektivität für niedrige Olefine mit Mangan-Eisen-Katalysatoren beschrieben ($Mn/Fe = 9$, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10,8\text{ bar}$, $H_2/CO = 0,7$) /17/. Büssemeier et al. (Ruhrchemie) /14/ beanspruchen hohe Ausbeuten an niedrigen Olefinen mit Eisen-Sintermetall-Katalysatoren, die mit den Oxiden von Zn, Mn, Ti und Rh modifiziert wurden. Die Ausbeuten an Olefinen betragen maximal $70\text{ g Olefine } C_2 - C_4$ pro m^3 an Synthesegas. Hubert (Schering AG) /18/ erhielt eine Ausbeute von $60\text{ g Olefine } C_2 - C_4$ pro m^3 Synthesegas für Katalysatoren vom Kölbel-Tillmetz-Typ. Koch et al. (Hoechst AG) /19/ stellten Eisenkatalysatoren durch Zersetzung von Cyanidkomplexen her und erhielten hiermit bei $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 bar , $H_2/CO = 1$ eine Ausbeute von $50\text{ g } C_2 - C_4$ -Olefine pro m^3 Synthesegas. Vielstich und Kitzelmann /20/ stellten Eisenkatalysatoren durch Zersetzung von Eisencarbonyl im magnetischen Feld her (wobei sich Kohlenstoff in das Eisen einlagert). Hiermit wurden Selektivitätswerte von 14 Gew.-% Ethylen , 26 Gew.-% Propen und $22\text{ Gew.-% an Butenen}$ erhalten ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 bar , $H_2/CO = 0,7$).

Die Entwicklung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren soll von einer sorgfältigen Prüfung ihrer Aktivität und Selektivität begleitet sein. Diese Forderung ist wegen der Komplexität der Produktzusammensetzung nicht leicht zu erfüllen und erst nach Einführung der Kapillargaschromatographie sind detaillierte Produktzusammensetzungen bekannt geworden /21, 22/. In der vorliegenden Arbeit wird intensiv von moderner gaschromatographischer Analytik Gebrauch gemacht, so daß Selektivitätsänderungen, sei es als Funktion von Katalysatorstrukturänderungen oder Änderungen der Reaktionsbedingungen, sehr differenziert korreliert werden können.

4. SYNTHESEAPPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÖHRUNG

4.1. Integralreaktor mit konventioneller Produktgewinnung

Der Katalysatorrest wurde in einer kleinen konventionellen Labor-Festbett-Durchströmungsapparatur durchgeführt (Bild 1). Der Durchmesser der Katalysatorschüttung betrug 11 mm. In der Mitte des Reaktionsraumes befand sich das Thermoelementführungsrohr mit einem äußeren Durchmesser von 4 mm. Es wurden jeweils $2,5 \text{ cm}^3$ einer Katalysatorprobe (Körnung 0,25 - 0,4 mm) in den Reaktor gefüllt. Das Synthesegas wurde aus Stahlzylindern entnommen und über einen BTS-Gasreinigungskatalysator (BASF, Ludwigshafen) und eine Schüttung mit Zeolith 5 Å (Grace Comp.) dem Reaktor zugeführt. Die Gewinnung der Produkte erfolgte in den Fraktionen Heißkondensat, Kaltkondensat - organische Phase, Kaltkondensat - wässrige Phase und Restgas. Die Temperatur des Heißabscheiders im Druckteil der Apparatur wurde im allgemeinen auf 170 °C eingestellt. Das Kaltkondensat fiel bei 0 °C an. Nach Einstellung stationärer Versuchsbedingungen wurde der Dreiwegehahn hinter dem Reaktor umgelegt, um in den leeren Kühlfallen für einen geeigneten Versuchszeitraum das Reaktionsprodukt in den angegebenen Fraktionen aufzufangen. Die Katalysatoren wurden vor Beginn der Synthese bei 370 °C etwa 15 Stunden im Wasserstoffstrom reduziert. Zuvor wurden sie im Stickstoffstrom bei 300 °C getrocknet und die Reduktion mit verdünntem Wasserstoff ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 8$) begonnen. Bei dieser Arbeitsweise ist es erforderlich, die Produktgewinnung über einen Zeitraum von mehreren Stunden auszudehnen, um die Produktfraktionen in ausreichender Menge für ihre genaue Mengenmessung zu erhalten. (Diese Arbeitsweise ist im Forschungsbericht T 60-124 /23/ schon eingehend beschrieben worden).

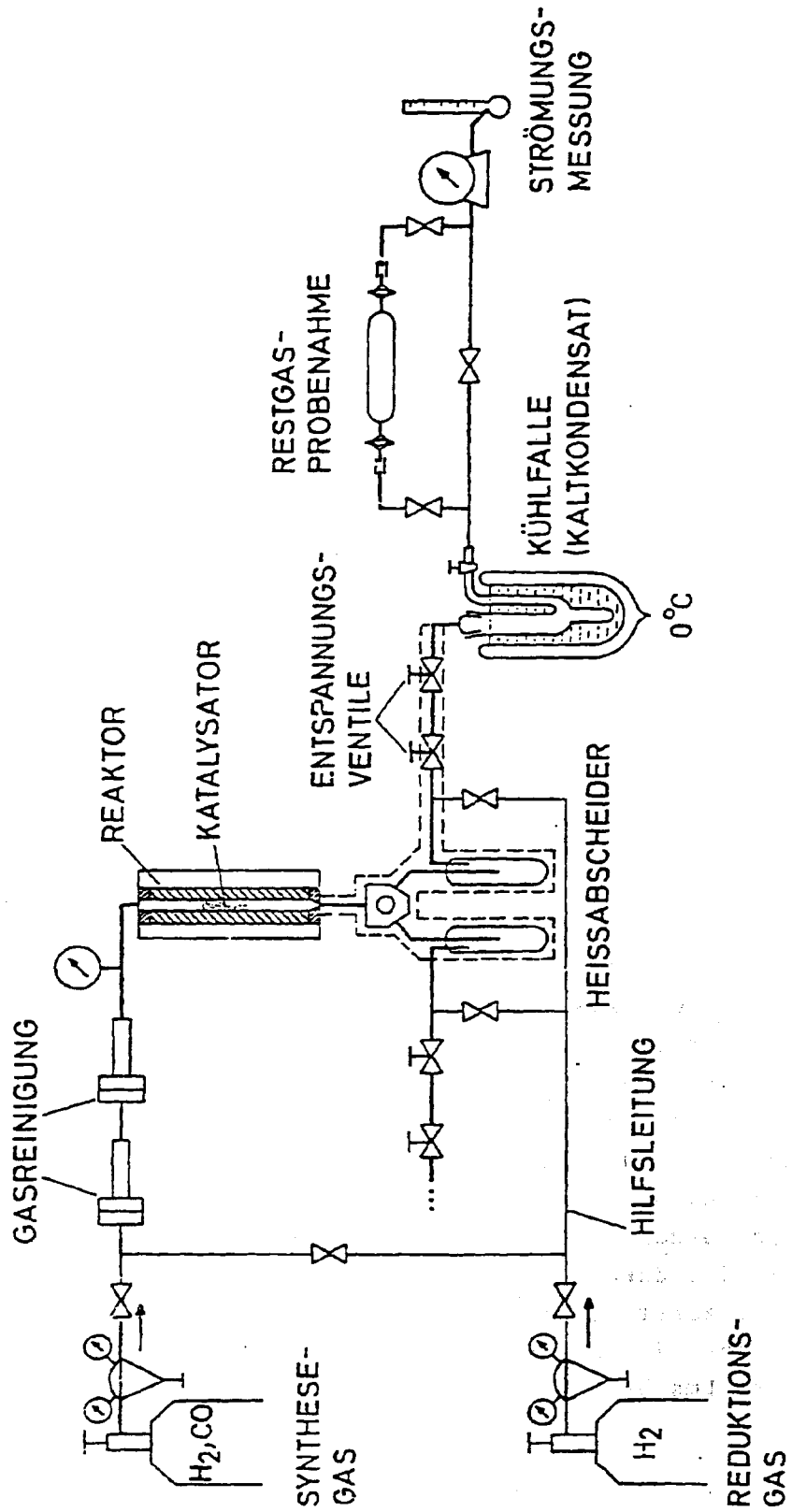


Bild 1: Konventionelle Labor-Festbett-Syntheseapparat

4.2 Einführung der Gesamtprobentechnik

Es wurden gaschromatographische Methoden entwickelt, die es gestatten, in einem Chromatogramm sowohl die leichten Kohlenwasserstoffe C_1/C_2 als auch noch hochsiedende Kohlenwasserstoffe bis C_{25} bei sehr guter Auflösung zu erfassen. Wasser stört die Trennung nicht.

Dies eröffnete die Möglichkeit zu einer wesentlichen Vereinfachung der Produktanalyse. Wie in Bild 2 angedeutet, werden Gesamtproben des etwa 200 °C heißen Stromes an Gasen und Dämpfen in kleine vorevakuierte Glasampullen gezogen und dort eingeschmolzen. Diese Proben werden jeweils direkt zur Aufnahme eines Chromatogrammes in den Ampullenbrecher des Gaschromatographen gelegt. Zu einer Versuchsbedingung werden jeweils mehrere parallele Proben genommen. Der Heißabscheider wird bei dieser Arbeitsweise auf etwa 200 °C erwärmt. Sofern Paraffinwachskomponenten entstehen, sammeln sie sich im Heißabscheider und das Nadelventil hinter dem Reaktor (210 °C) wird von Kondensaten frei gehalten. Zu einer Versuchsbedingung gehören dann nur zwei Proben: eine "Gesamtprobe" und das Heißkondensat.

Im Vergleich zur ursprünglichen Arbeitsweise (Bild 1) wurde auch die Betriebsweise der Apparatur geändert und zwar wurde vom konstanten Produktstrom auf konstanten Frischgasstrom umgestellt. Hierzu wird dem Reaktor ein Nadelventil vorgeschaltet, das den gewünschten Synthesegasstrom festlegt, indem der Vordruck und der Hinterdruck sehr genau konstant gehalten werden. Der Vordruck wird mit Druckminderern eingestellt. Der Druck hinter dem Nadelventil ist der Reaktionsdruck, er wird durch Nachstellen des Nadelventiles hinter dem Reaktor konstant gehalten. Ein Nachstellen wird erforderlich, wenn sich der Umsatzgrad und damit die Kontraktion ändert. Vor Umschalten auf einen frischen Heißabscheider wird

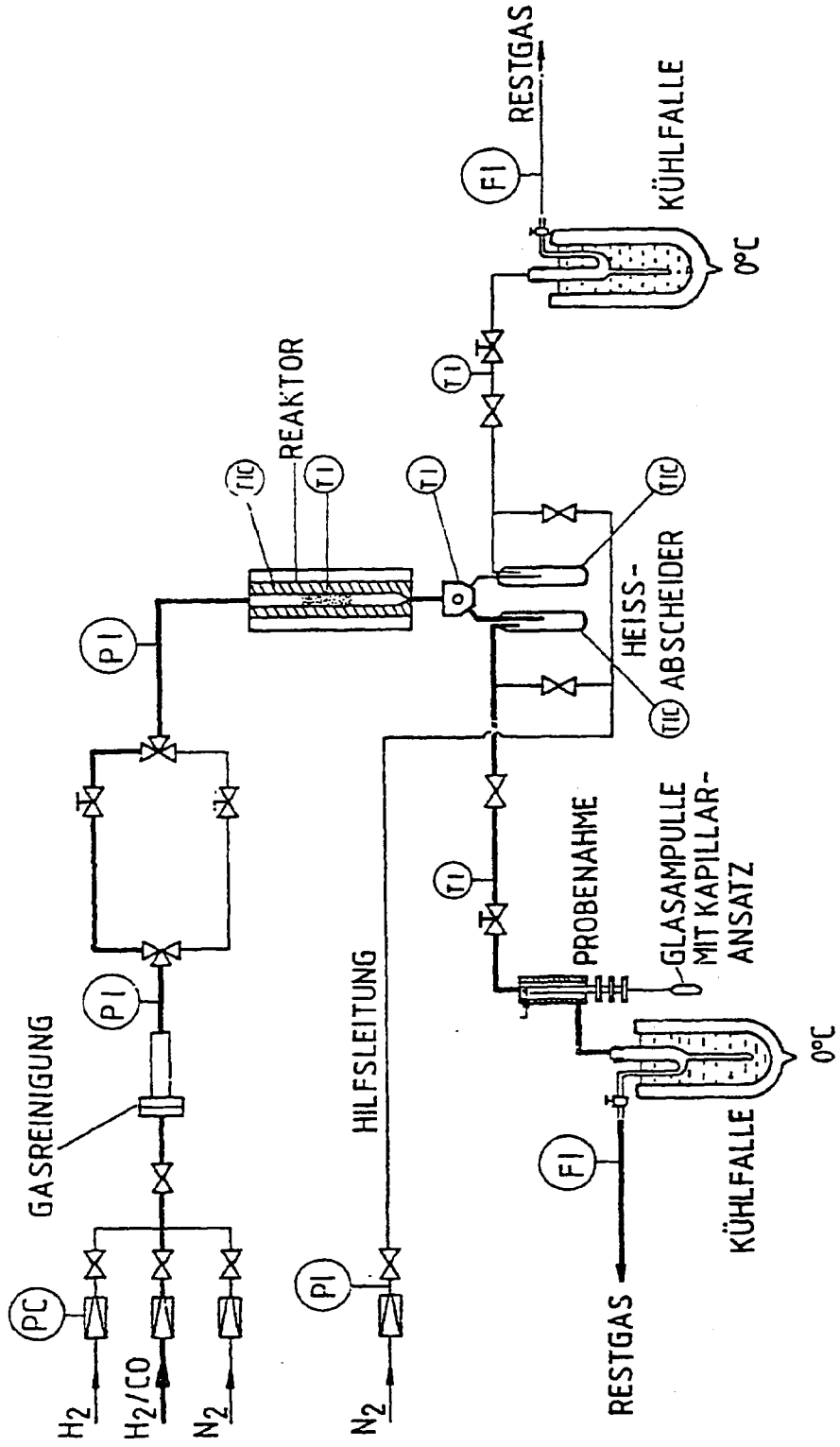


Bild 2: Apparatur für den Synthesebetrieb mit konstantem Frischgasstrom

dieser mit Stickstoff bis zum Reaktionsdruck über die Hilfsleitung befüllt, um eine Druck- und Strömungsschwankung beim Umschalten zu vermeiden. Die Gesamtprobentechnik verringert den Analysenaufwand der Produktuntersuchung erheblich und führt zu wesentlich genaueren und reproduzierbareren Produktverteilungen. Sie bietet als zusätzliche Möglichkeit das Studium von zeitlichen Änderungen der Produktzusammensetzung, da die Probennahme momentan ist, d. h. in weniger als einer Sekunde erfolgt. Bild 3 zeigt die Konstruktion eines Probennehmers.

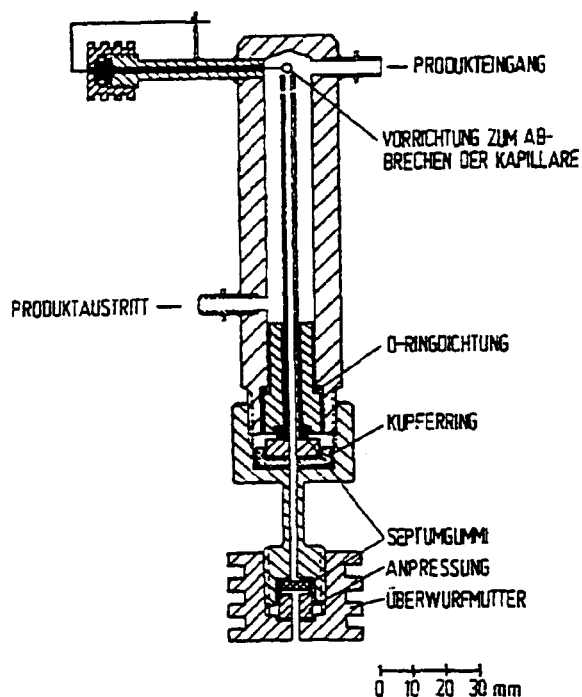


Bild 3: Vorrichtung zur Probennahme mit vorevakuierten Glasampullen

4.3 Apparatur zur Messung der Anfangsselektivität

Die Versuchsanordnung zur Bestimmung der Anfangsselektivität einer Fischer-Tropsch-Synthese zeigt Bild 4. Im Gegensatz zu den schon beschriebenen Anordnungen kann hier auf den Dreiwegumschalthahn hinter dem Reaktor verzichtet werden, da ja Momentanproben zu Versuchsbeginn genommen werden sollen. Der Heißabscheider ist allerdings nicht verzichtbar, da das Entspannungsventil von eventuellen Kondensaten frei gehalten werden muß. Die Probenahme im Heißabscheider ist allerdings integral über den ganzen Versuchszeitraum. Dieser Nachteil war bei den bisher durchgeführten Versuchen allerdings gering, da die Selektivität für diesen Produktanteil klein war (< 5 C-% der Kohlenwasserstoffprodukte). Bei diesen Versuchen wurde ein Massendurchflußmesser (Fa. Matheson) in den Synthesefrischgasstrom geschaltet und nach dessen Anzeige ein zeitlich konstanter Synthesegaszustrom mit Hilfe des Nadelventils erhalten.

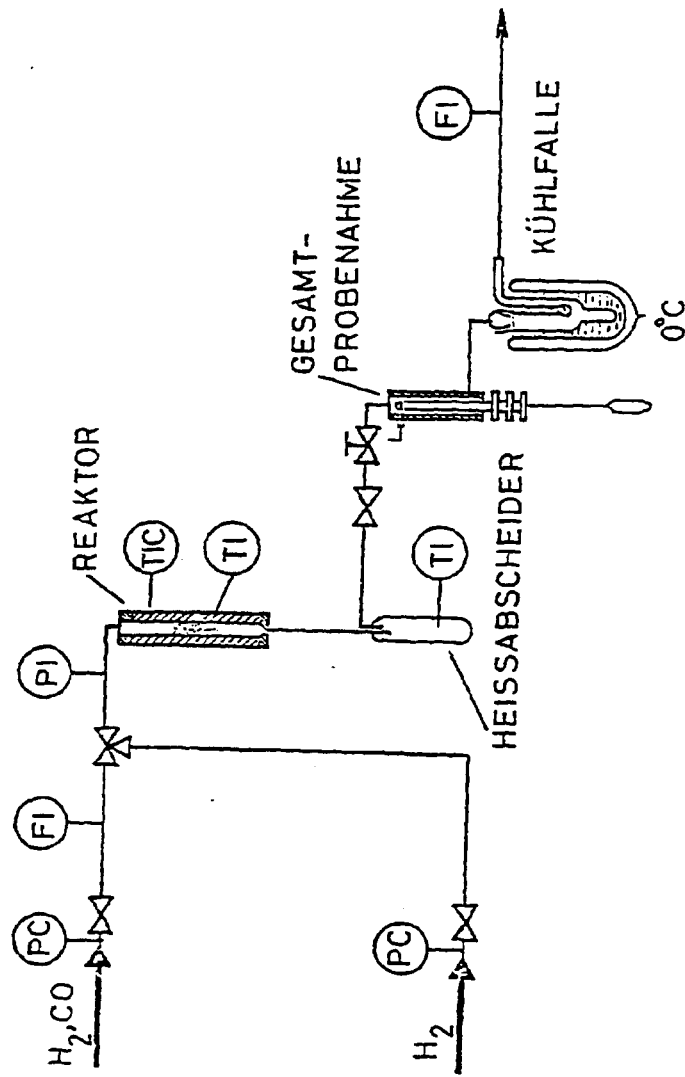


Bild 4: Syntheseapparat zur Bestimmung der Anfangsselektivität

4.4 Apparatur für die Propanolumsetzung an FT-Katalysatoren

Im Unterschied zur Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese muß bei der Propanolumsetzung das bei Zimmertemperatur flüssige Propanol in einem kleinen konstanten Strom dem Reaktor zugeführt werden. Hierzu eignet sich ein Sättiger, wie er für frühere Arbeiten über das Hydrocracken entwickelt wurde [24]. Hierbei wurde Propanol in einer Menge von z. B. 50 Teilen auf 100 Masseile auf eine Schüttung eines porösen Materials (Sterchamol) gegeben. Bei einer vorgeählten Temperatur wird der Sättiger von H_2 durchströmt, wobei sich der Sättigungsdruck des Propanols genau einstellt und den gewünschten Partialdruck in der Mischung H_2 /Propanol herstellt. Die Apparatur (Bild 5) ist auch für hohe Drucke (> 100 bar) ausgelegt. Es wird die Gesamtprobennahme in Ampullen angewendet. Ein Heißabscheider ist nicht erforderlich. Außer Wasserstoff können über einen zweiten Weg auch andere Gase - beispielsweise $H_2 + CO$ oder $H_2 + NH_3$ - zugeführt werden. Die Strömungseinstellung wird mit einem Nadelventil hinter dem Reaktor vorgenommen. Wegen des großen Wasserstoffüberschusses sind die durch Umsatzänderungen verursachten Änderungen des Gesamtstromes vernachlässigbar gering.

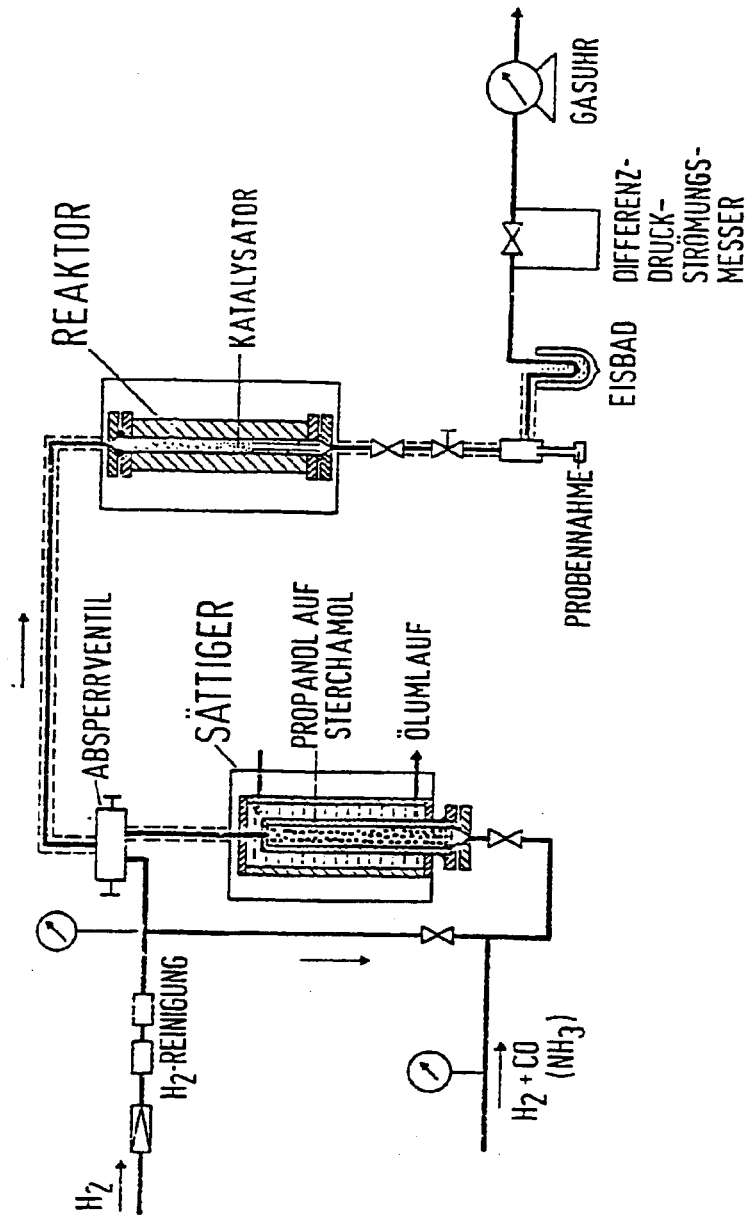


Bild 5: Apparatur für die hydrierende Umsetzung von Propenol

5. ANALYTISCHE METHODEN

5.1 Die Restgasanalyse

Die Analysen des Restgases und des Synthesegases wurden auf adsorptionsgaschromatographischem Wege mit einem halbautomatischen Janak-Gerät (Fa. BASF, Ludwigshafen) durchgeführt. Die Auftrennung der Komponenten H_2 , N_2 , CO und CH_4 erfolgte mit einer 2 m langen Aktivkohlesäule mit CO_2 als Trägergas. Als Meßgrößen erhält man die Volumina der einzelnen Gaskomponenten. Da CO_2 als Trägergas verwendet wird, muß dieses im Restgas gesondert mit einer Absorptionsbürette bestimmt werden /23/.

Da bei der Untersuchung der instationären Anfangsselektivität die Probennahme "momentan" mit kleinen Gasvolumina von maximal 2 ml erfolgt, wurde eine gaschromatographische Methode mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle (WLD) und Argon als Trägergas für die anorganischen Gase entwickelt (Fraktometer F 6 der Fa. Perkin-Elmer). Der Detektor wurde mit Gasgemischen bekannter Konzentration und Zusammensetzung geeicht. Die WLD-Empfindlichkeitsfaktoren für die einzelnen zu bestimmenden Gase wurden ermittelt.

Zur Analyse wurde eine 2 m Metallsäule (Durchmesser 2,5 mm) mit Carbosieve S-Füllung (Fa. Supelco) (80 -100 mesh) und Argon als Trägergas (35 ml/min) verwendet /25/.

Es wurde ein Temperaturprogramm von 80 - 170 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C pro Minute benutzt (Bild 6).

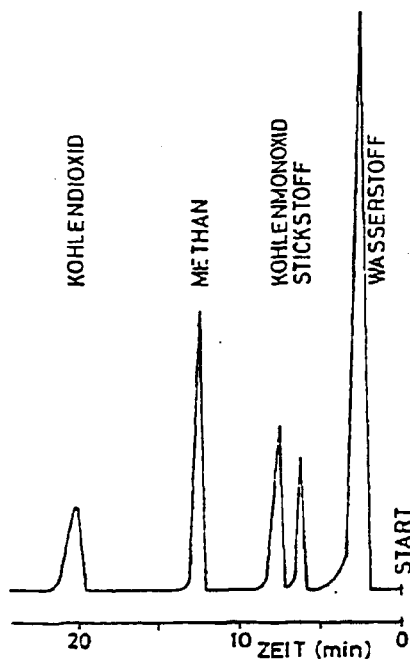


Bild 6: Chromatogramm einer Gasmischung aus H_2 , N_2 , CO , CH_4 und CO_2 als Modellgemisch für ein Restgas der Fischer-Tropsch-Synthese.

Träergas Argon (35 ml/min):

Säule: Carbosieve S (80 - 100 mesh). 2 m:

Temperaturprogramm 80 - 170 °C. 10 °C/min:

Detektor WLD. 250 °C.

5.2 Analyse der Reaktionsprodukte bei konventioneller Produktgewinnung

Vor Einführung der Gesamtprobentechnik verteilte sich ein Reaktionsprodukt auf folgende Fraktionen:

1. Restgas, bestehend aus anorganischen Gasen, organischen Gasen bis C_4 , Methan und Dämpfen von Kohlenwasserstoffen bis ca. C_{10} . Analyse durch Janak- und Orsatmethode auf anorganische Gase und CH_4 , und Kapillargaschromatogramm aller Kohlenwasserstoffe bis C_{10} .
 2. Kaltkondensat, organische Phase. Analyse durch Kapillarchromatogramm.
 3. Kaltkondensat, wässrige Phase. Analyse mit Kapillarchromatogramm und innerem Standard.
 4. Heißkondensat. Analyse durch Chromatogramm mit gepackter Säule oder mit Kapillarsäule.
- Siehe Tabelle 1.

Die Chromatogramme der Produktfraktionen sind bereits an anderer Stelle gezeigt und diskutiert worden /23/.

5.3 Die Produktanalyse in Gesamtproben

Aus den gasförmigen Produktströmen werden in vorevakuierten Glasampullen kleine repräsentative Proben gezogen und in den Ampullen eingeschmolzen.

Diese Ampullenprobentechnik erlaubt es, in kurzen Intervallen Proben zu nehmen. Dadurch können beispielsweise schnelle zeitliche Änderungen der Katalysatoraktivität und entsprechend der Produktzusammensetzung verfolgt werden. Da die Proben luftfrei in den abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt werden, ändert sich die Zusammensetzung normalerweise auch über lange Zeiträume nicht. Dies erlaubt auch die Analyse identischer Proben mit verschiedenen gaschromatographischen Säulen.

Die Ampullen werden im Probengeber (Ampullenbrecher) wieder erwärmt, so daß alle Komponenten der Probe in Gasform vorliegen. Es verringert sich die Zahl der Analysen, erniedrigt sich der Arbeitsaufwand und erhöht sich die Analysensicherheit /26/. Es muß allerdings eine gaschromatographische Trennsäule verfügbar sein, die Vielkomponentengemische in so weiten Siede-

Tabelle 1: Übersicht der Gaschromatographie-Bedingungen für die Analyse der Syntheseprodukte

Analysierte Komponenten	Restgas		Kaltkondensat		Heißkondensat
	H_2, CO, N_2, CH_4	$C_1-C_{10}-KH$	Ülphase $C_3-C_{16}-KH$	$C_4-C_{25}-KH$ $C_2-C_{15}-Alkohole$	
<u>Trennsäule</u>					
Typ	gepackt	Kapillare	Kapillare	Kapillare	gepackt
stat. Phase	Aktivkohle	Squalan	PPG (Ucon, I.D. 550 X)	Carbowax 20 M + KOH	Carbowax 20 M
Länge, m	2	100	100	100	4
Durchmesser, mm	8	0,25	0,25	0,25	2
<u>GC-Bedingungen</u>					
Trägergas	CO_2	H_2	H_2	H_2	N_2
Trägergasströmung, ml/min (bei Raumtemp.)	40	0,8	0,7	1,0	40
Temperatur der Trennung, °C	25	-30 bis 100	-10 bis 150	60 bis 180	50 bis 250
Probemenge	5 ml, 1 bar	2 ml, ca. 0,5 bar	0,3 µl	0,1 µl	1 µl
Probenteilung	-	1:100	1:100	1:100	-
Detektor	Azotometer	FID	FID	FID	FID

bereichen zu analysieren gestattet und die außerdem wasserverträglich ist. Diese Bedingungen erfüllen Quarzkapillaren (50 m) mit Methylsilikonbelegung (Fa. Hewlett Packard).

Die Schaltung der GC-Apparatur für die Analyse von Ampullenproben ist in Bild 7 dargestellt.

Die Anordnung besteht aus GC-Ampullenbrecher, Kühlfalle und gaschromatographischem System. Die Probenkomponenten gelangen nach dem Zerbrechen der Ampulle in eine Kühlfalle ($-190\text{ }^{\circ}\text{C}$), wo sie zurückgehalten und konzentriert werden. Das Einschleusen in das gaschromatographische System erfolgt durch Erwärmen der Kühlfalle mit heißem Öl ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Die Kühlfalle besteht aus einem V2A-Stahlrohr ($\varnothing_i = 3\text{ mm}$), das mit $0,6\text{ cm}^3$ Sterchamol als Trägermaterial, belegt mit 10 % Apiezon, gefüllt ist. An dieser Füllung wird bei Kühlung mit flüssiger Luft auch Methan quantitativ zurückgehalten.

Das gaschromatographische System bestand aus einem Gaschromatographen der Fa. Perkin-Elmer (F 22). Die Peakflächen wurden mit einem Integrator (SIP) derselben Firma aufgenommen. Die Chromatographiebedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

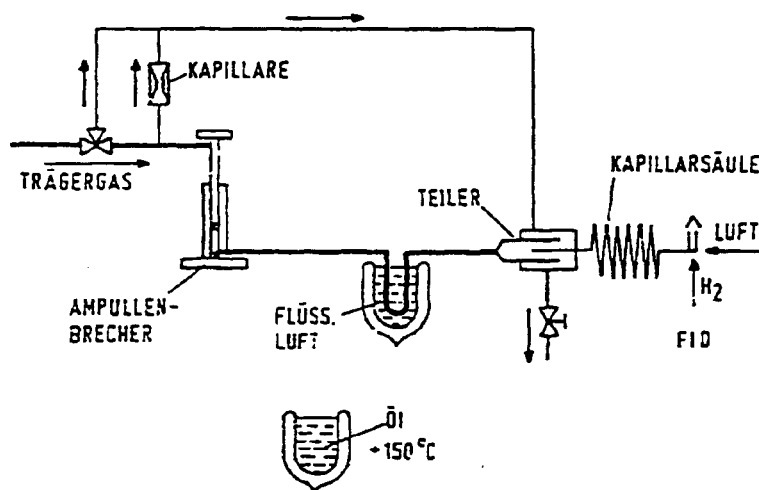


Bild 7: Gaschromatographie-Anordnung zur Analyse von Fischer-Tropsch-Gesamtprodukt-Ampullenproben

Tabelle 2: Zur Analyse der Ampullen-Gesamtprodukt-Proben verwendete Gaschromatographie-Bedingungen

Trägergas	H ₂
Trägergasvordruck, bar	1,5
Trägergasströmung, ml/min	1,0
Temperaturprogramm	2 min -70 °C, 8 °C/min bis 0 °C, 2 min 0 °C, 2 °C/min bis 200 °C, 64 min 200 °C.
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Probenteilung	1:100
Registrierung	linear
Papiergeschwindigkeit	4 cm/min ≤ 3,5 min nach Start; 3,5 bis ~ 24 min 2 cm/min; ≥ 24 min 1 cm/min
Abschwächung (Attenuation)	1/64 ≤ 3,5 min nach Start; 3,5 bis ~ 24 min 1/4; ≥ 24 min 1/2
Aufenthaltszeit der Produkte in der Kühlfalle, min	≤ 0,5