

6. VERSUCHSAUSWERTUNG

6.1 Die Auswertung bei konventioneller Produktgewinnung

Aus den Analyseergebnissen für Restgas und Synthesegas nach Janak- und Orsatmethode wurden die Kontraktion, der CO-Umsatz zu organischen Verbindungen der Gesamtsynthesegasumsatz, der Konvertierungsumsatz und die Methanselektivität nach den in Tabelle 3 aufgeführten Formeln berechnet /23/.

Die gaschromatographischen Analysen lieferten die Zusammensetzungen der einzelnen Produktfraktionen mit deren Hilfe und der Kenntnis der Mengenströme der einzelnen Fraktionen wurden die Mengenströme der Verbindungen (auf C-Basis) bestimmt und ferner der Gesamtproduktstrom. Der umfangreiche Rechenaufwand wurde mit einem Rechenprogramm /27/ an der Universitätsrechenanlage (Univac 1100) bewältigt. Es wurden sowohl die Versuchsbilanzen als auch die Selektivitätswerte ermittelt. Die Bilanzierung der Versuche wurde auf Kohlenstoff und den Zeitraum von einer Stunde bezogen. Dazu wurde aus der auf Normalbedingungen umgerechneten Restgas-Ausströmung, dem Molenbruch des Kohlenoxids im Synthesegas und dem CO-Umsatz zu Kohlenwasserstoffen, die pro Stunde zu Kohlenwasserstoffen umgesetzte Kohlenstoffmenge bestimmt. Diese Menge wurde mit der in den Syntheseprodukten gefundenen Kohlenstoffmenge verglichen. Es ergab sich dabei in der Regel eine befriedigende Obereinstimmung.

Folgende Produktselektivitätswerte wurden jeweils bei der Auswertung der Versuche berechnet:

- Mengenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe und Alkohole auf C-Zahlfraktionen (in C-%)
- Olefinanteile in den Kohlenwasserstoff-C-Zahlfraktionen (in Mol-%)
- α -Olefinanteile der n-Olefine in den C-Zahlfraktionen (in Mol-%)
- Verzweigungsgrad in den Kohlenwasserstoff-C-Zahlfraktionen (in ‰), relative Verteilung der Monomethylparaffine in den C-Zahlfraktionen (in C-%).

Tabelle 3: Auswertung bei konventioneller Produktgewinnung

1) Kontraktion

$$Ktr = \frac{x_{N_2,aus} - x_{N_2,ein}}{x_{N_2,aus}} \cdot 100 \quad , \quad \%$$

2) Kohlenoxidumsatz zu organischen Verbindungen

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

3) Synthesegasumsatz

$$U_{CO+H_2} = \frac{100}{1-x_{N_2,ein}} \left((x_{CO,ein} + x_{H_2,ein}) - \frac{100-Ktr}{100} (x_{CO,aus} + x_{H_2,aus}) \right) \quad , \quad \%$$

4) Konvertierungsumsatz

$$U_{CO \text{ zu } CO_2} = \frac{x_{CO_2,aus}}{x_{CO,ein}} \left(1 - \frac{Ktr}{100} \right) \cdot 100 \quad , \quad \%$$

5) Methanselektivität

$$S_{CH_4} = x_{CH_4,aus} \frac{100-Ktr}{x_{CO,ein}} \cdot \frac{100}{U_{CO \text{ zu KW}}} \quad , \quad \%$$

6) C₂-Selektivität

$$S_{C_2} = x_{C_2,aus} \cdot 2 \frac{100-Ktr}{x_{CO,ein}} \cdot \frac{100}{U_{CO \text{ zu KW}}} \quad , \quad \%$$

Die C-Zahlverteilung der Alkohole, der Olefinanteil und der α -Olefinanteil wurden aus den Analysen mit Squalan-, Polypropylenglykol- und Polyethylenglykol-Kapillarsäulen ermittelt. Die C-Zahlverteilung der Kohlenwasserstoffe, der Verzweigungsgrad und die relative Verteilung der Monomethylparaffine wurden aus den Analysen mit Vorschaltung einer Hydrierung gewonnen.

6.2 Versuchsauswertung bei Anwendung der Gesamtprobentechnik

Die Basis der Versuchsauswertung stellt die gewonnene Menge an Kohlenstoff in den Reaktionsprodukten pro Zeiteinheit dar. Dazu benötigt man die Analysen von Restgas und Ampullengesamprobe. Bild 8 zeigt das Kapillar-Chromatogramm einer Fischer-Tropsch-Gesamprobe, die mit Katalysator 5 ($\text{Fe-MnO-K}_2\text{O}$) erzeugt wurde. Zur Peak-Identifizierung wurden Eichsubstanzen, GC-MS-Kopplung, Vorsäulenhydrierung, Gesetzmäßigkeiten von Retentionsindices, die Siedepunkte der betreffenden Kohlenwasserstoffe und Ergebnisse vorhergehender Arbeiten herangezogen. Die Bezeichnung der einzelnen Chromatogrammpeaks gibt Tabelle 4.

Aus der detaillierten Analyse der Reaktionsprodukte wurden folgende Selektivitäts-C-Zahl-Funktionen berechnet und graphisch dargestellt.

- Mengenverteilung der Kohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraction (in C-%)
- Verteilung der Alkohole auf C-Zahlfractionen (in C-%)
- Olefinanteile in den C-Zahlproduktfraktionen (in Mol-%)
- α -Olefinanteile in den n-Olefin-C-Zahlfractionen (in Mol-%)
- Verzweigungsgrad in Abhängigkeit von der C-Zahl (in ‰)

Bei den Versuchen wurde jeweils eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Hierfür gilt:

$$\dot{m}_{\text{C,aus}} = \dot{m}_{\text{C,ein}}$$

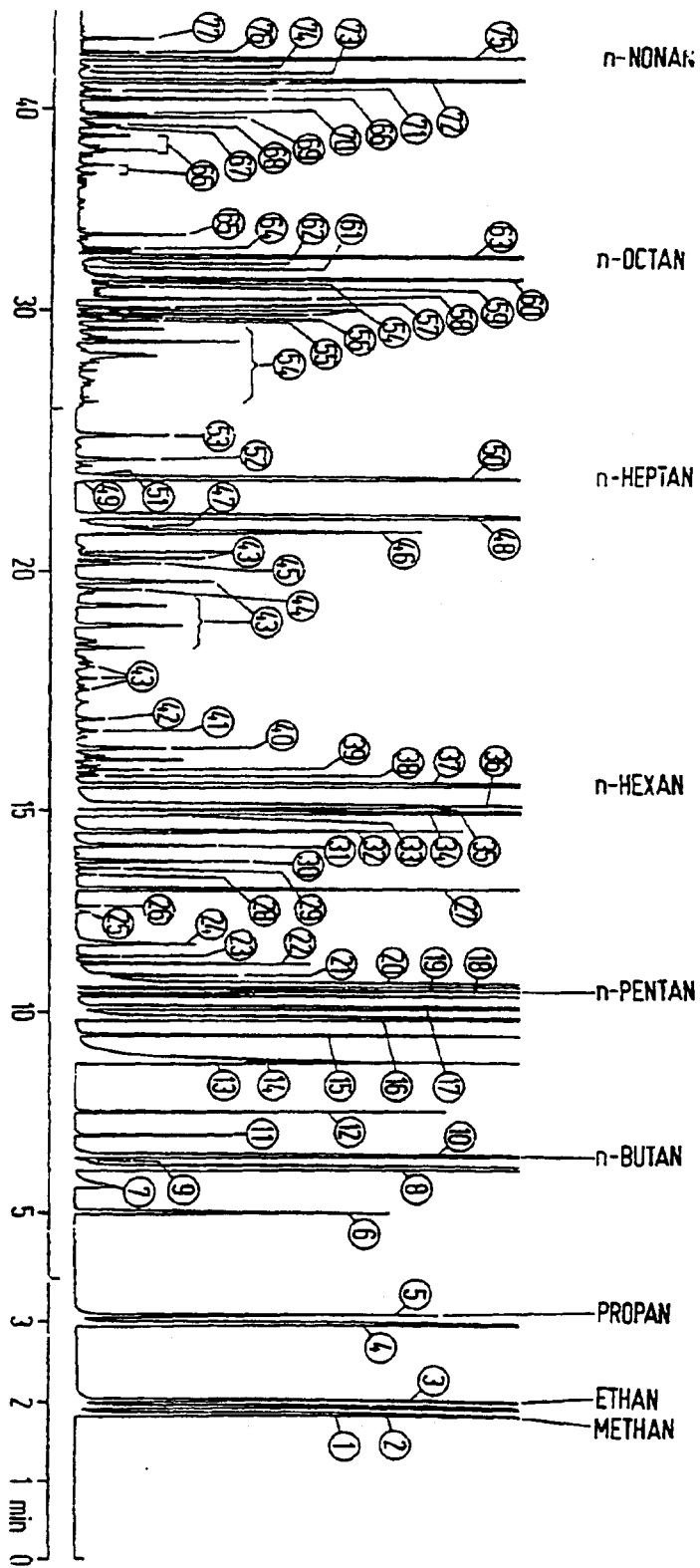


Bild 8: Chromatogramm einer Gesamtproduktprobe an einer Methylsilikon-Quarzkapillarsäule: Chromatographiebedingungen: siehe Tabelle 2, Synthesebedingungen: 250 °C, 30 bar; $H_2/CO = 1$, $R_G = 550 \text{ h}^{-1}$.

Bild 8: Fortsetzung

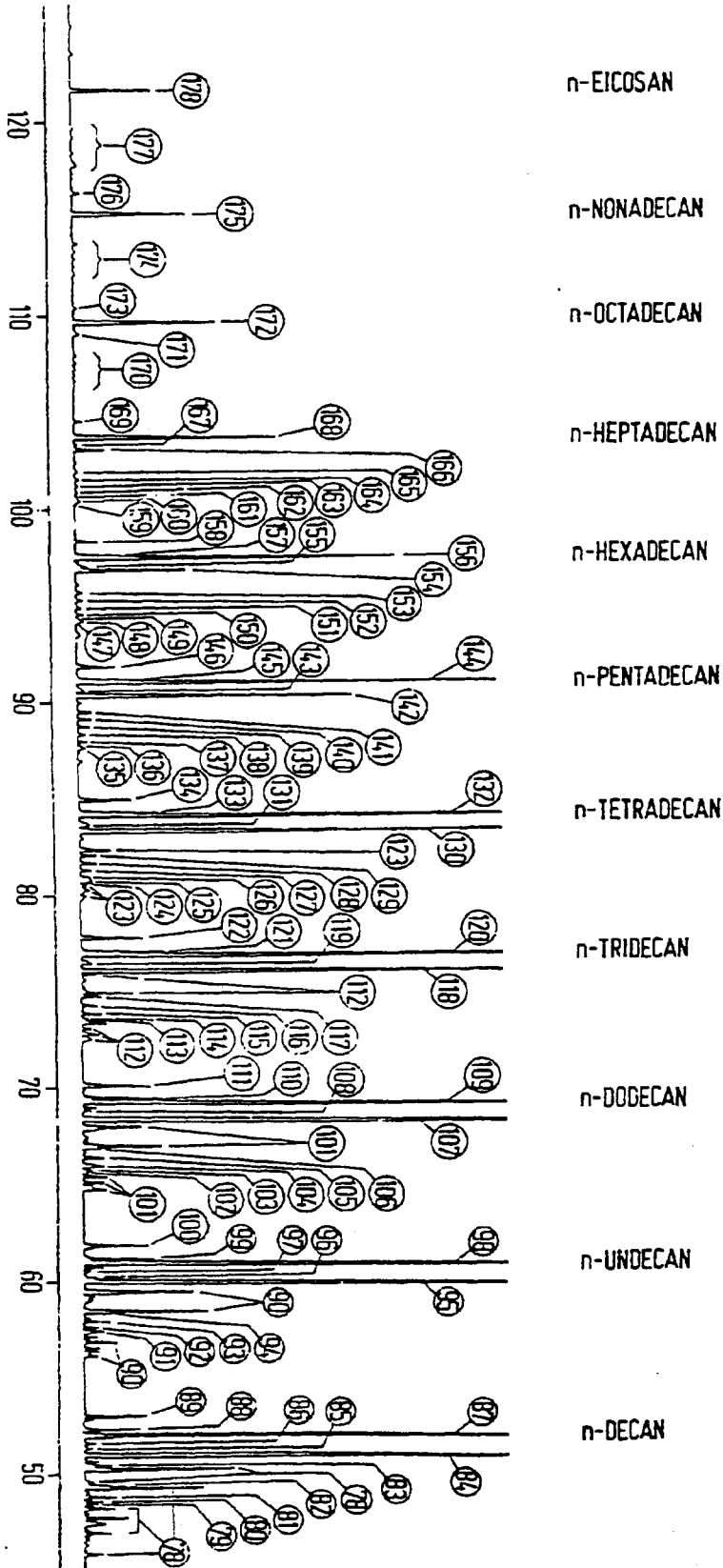


Tabelle 4: Peakzuordnung im Kapillarchromatogramm an der
Methylsilikon-Quarzkapillarsäule (vgl. Bild 8)

Peak-Nr.	Komponente	Peak-Nr.	Komponente
1	<u>Methan</u>	31	verzweigtes Olefin
2	Ethylen	32	3-Methyl-pentan + verzweigtes Olefin
3	<u>Ethan</u>	33	2-Methyl-penten
4	Propen	34	1-Hexen
5	<u>Propan</u>	36	Propanol
6	2-Methyl-propen	37	<u>Hexan</u>
7	Acetaldehyd	38	trans-3-Hexen + cis-3-Hexen
8	1-Buten	39	trans-2-Hexen
9	Isobuten	40	cis-2-Hexen
10	<u>Butan</u>	41	} verzweigte Olefine
11	trans-2-Buten	42	
12	cis-2-Buten	43	
13	3-Methyl-buten	44	2-Methyl-hexan
14	Methanol	45	3-Methyl-hexan
15	2-Methyl-butan	46	1-Butanol
16	Aceton + Propionaldehyd	47	2-Methyl-hexen
17	1-Penten	48	1-Hepten
18	2-Methyl-penten	49	trans-3-Hepten
19	<u>Pentan</u>	50	<u>Heptan</u>
20	Ethanol	51	cis-3-Hepten
21	trans-2-Penten	52	trans-2-Hepten
22	cis-2-Penten	53	cis-2-Hepten
23	2-Methyl-2-buten	54	verzweigte Olefine
24	Isopropanol + Sauerstoffverbindung	55	2-Methyl-heptan
25	Cyclopenten	56	4-Methyl-heptan
26	2,2-Dimethyl-butan	57	3-Methyl-heptan
27	3- + 4-Methyl-penten	58	1-Pentanol
28	2,3-Dimethyl-butan	59	2-Methyl-hepten
29	2,3-Dimethyl-buten	60	1-Octen
30	2-Methyl-pentan	61	trans-3-Octen

Tabelle 4: (Fortsetzung)

Peak-Nr.	Komponente	Peak-Nr.	Komponente
62	cis-3-Octen	94	3-Methyl-decan
63	<u>Octan</u>	95	1-Undecen
64	trans-2-Octen	96	trans-3-Undecen
65	cis-2-Octen	97	cis-3-Undecen
66	verzweigte Olefine	98	<u>Undecan</u>
67	4-Methyl-octan	99	trans-2-Undecen
68	2-Methyl-octan	100	cis-2-Undecen
69	1-Hexanol · verzweigtes Olefin	101	verzweigte Olefine
70	3-Methyl-octan	102	6-Methyl-undecan
71	2-Methyl-octen	103	5-Methyl-undecan
72	1-Nonen	104	4-Methyl-undecan
73	trans-3-Nonen	105	2-Methyl-undecan
74	cis-3-Nonen	106	3-Methyl-undecan
75	<u>Nonan</u>	107	1-Dodecen + trans-3-Dodecen
76	trans-2-Nonen	108	cis-3-Dodecen
77	cis-2-Nonen	109	<u>Dodecan</u>
78	verzweigte Olefine	110	trans-2-Dodecen
79	5-Methyl-nonan	111	cis-2-Dodecen
80	4-Methyl-nonan	112	verzweigte Olefine
81	2-Methyl-nonan	113	6-Methyl-dodecan
82	3-Methyl-nonan	114	5-Methyl-dodecan
83	2-Methyl-nonen	115	4-Methyl-dodecan
84	1-Decen	116	2-Methyl-dodecan
85	trans-3-Decen	117	3-Methyl-dodecan
86	cis-3-Decen	118	1-Tridecen + trans-3-Tridecen
87	<u>Decan</u>	119	cis-3-Tridecen
88	trans-2-Decen	120	<u>Tridecan</u>
89	cis-2-Decen	121	trans-2-Tridecen
90	verzweigte Olefine	122	cis-2-Tridecen
91	5-Methyl-decan	123	verzweigte Olefine
92	4-Methyl-decan	124	7-Methyl-tridecan
93	2-Methyl-decan		

Tabelle 4: (Fortsetzung)

Peak-Nr.	Komponente	Peak-Nr.	Komponente
125	6-Methyl-tridecan	154	1-Hexadecen +
126	5-Methyl-tridecan		trans-2-Hexadecen
127	4-Methyl-tridecan	155	cis-3-Hexadecen
128	2-Methyl-tridecan	156	<u>Hexadecan</u>
129	3-Methyl-tridecan	157	trans-2-Hexadecen
130	1-Tetradecen + trans-3-Tetradecen	158	cis-2-Hexadecen
131	cis-3-Tetradecen	159	8-Methyl-hexadecan
132	<u>Tetradecan</u>	160	7-Methyl-hexadecan
133	trans-2-Tetradecen	161	6-Methyl-hexadecan
134	cis-2-Tetradecen	162	5-Methyl-hexadecan
135	verzweigte Olefine	163	4-Methyl-hexadecan
136	7-Methyl-tetradecan	164	2-Methyl-hexadecan
137	6-Methyl-tetradecan	165	3-Methyl-hexadecan
138	5-Methyl-tetradecan	166	1-Heptadecen + trans-3-Heptadecen
139	4-Methyl-tetradecan	167	cis-3-Heptadecen
140	2-Methyl-tetradecan	168	<u>Heptadecan</u> + trans-2-Heptadecen
141	3-Methyl-tetradecan		cis-2-Heptadecen
142	1-Pentadecen + trans-3-Pentadecen	169	Methyl-heptadecane
143	cis-3-Pentadecen	170	1-Octadecen + trans-3-Octadecen + cis-3-Octadecen
144	<u>Pentadecan</u>		<u>Octadecan</u> + trans-2-Octadecen
145	trans-2-Pentadecen	172	cis-2-Octadecen
146	cis-2-Pentadecen		Methyl-octadecane
147	8-Methyl-pentadecan	173	<u>Nonadecan</u>
148	7-Methyl-pentadecan	174	cis-2-nonadecen
149	6-Methyl-pentadecan	175	Methyl-nonadecane
150	5-Methyl-pentadecan	176	<u>Eicosan</u>
151	4-Methyl-pentadecan	177	
152	2-Methyl-pentadecan	178	
153	3-Methyl-pentadecan		

Auf der Grundlage der im folgenden aufgeführten Beziehungen wurde die Versuchsauswertung und Bilanzierung durchgeführt. Wegen des großen Rechenaufwandes wurde auch hier ein Rechenprogramm entwickelt und angewandt.

$$\dot{m}_{C,\text{ein}} = \dot{V}_{N,\text{ein}} \cdot \frac{U_{\text{CO} \rightarrow \text{C}_{i+}}}{100} \cdot \frac{x_{\text{CO},\text{ein}}}{100} \cdot \frac{12}{22,4}$$

$$\dot{m}_{C,\text{aus}} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_{C_i,\text{aus}}$$

mit

$$\dot{m}_{C_i,\text{aus}} = \frac{\dot{V}_{N,\text{aus}}}{100} \cdot y_{\text{CH}_4} \cdot \frac{Y_{C_i}}{Y_{\text{CH}_4}} \cdot 12 \cdot \frac{\text{C-Zahl}}{22,4}$$

$$Y_{C_i} = \frac{A_i \cdot f_i}{M_i} \bigg/ \sum_{i=1}^n \frac{A_i \cdot f_i}{M_i}$$

- $\dot{m}_{C,\text{ein}}$ bzw. $\dot{m}_{C,\text{aus}}$ = Eingangs- bzw. Ausgangsmassenstrom des Kohlenstoffs, bezogen auf organische Produkte, mg/h
 $\dot{V}_{N,\text{ein}}$ bzw. $\dot{V}_{N,\text{aus}}$ = Eingangs- bzw. Ausgangsvolumenstrom im Normzustand, ml/h
 $U_{\text{CO} \rightarrow \text{C}_{i+}}$ = CO-Umsatz zu organischen Verbindungen, %
 y_{CH_4} = Methananteil im Restgas, Vol.-%
 $x_{\text{CO},\text{ein}}$ = CO-Anteil im Synthesegas, Vol.-%
 $i = 1, \dots, n$ = Zahl der einzelnen Komponenten
 A_i = Peakfläche der Komponente i im Chromatogramm
 f_i = Stoffspezifischer Korrekturfaktor der Komponente i
 M_i = Molekulargewicht der Komponente i , g/mol
 Y_{C_i} = Anteil der Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Ausbeute an organischen Verbindungen, Vol.-%

In den Rechner eingegeben wurden: $\dot{V}_{N, \text{ein}}$, y_{CH_4} , $x_{\text{CO}, \text{ein}}$, A_i
 Im Rechner gespeichert waren: f_i , M_i
 Berechnet wurden: $\dot{m}_{\text{C}, \text{ein}}$, $\dot{m}_{\text{C}, \text{aus}}$, $U_{\text{CO} \rightarrow \text{C}_1+}$, y_{C_i} , $\dot{V}_{N, \text{aus}}$.

6.3 Auswertung der Versuche der Propanolumsetzung

Auch hier lag der Auswertung die gaschromatographische Analytik in Kombination mit der Ampullenprobentechnik zugrunde. Die Komponenten H_2O , CO und NH_3 wurden nur indirekt bestimmt. Die Erstellung einer Massenbilanz wurde auf der Basis von Propanoläquivalenten an Kohlenstoff (in C-%) vorgenommen. Außer bei Zusätzen von Ammoniak bei der Reaktionsdurchführung dienten die Chromatogramme an einer Porapak-R-Säule als Grundlage für die Massenbilanz.

Bei den Versuchen mit Ammoniakzusatz dienten die Chromatogramme an Methyl-Silikonsäulen als Grundlage zur Erstellung der Massenbilanzen. Mit Hilfe eines Computers (Modell CBM 3032 der Fa. Comodore) wurden die Peakflächenwerte in Propanoläquivalente auf Kohlenstoffbasis bezogen umgerechnet. Außerdem wurden Produktverteilungen in Gewichts- und Molprozent sowie Umsatzgrad und Selektivität nach Produktgruppen (in Mol-% und C-%) ermittelt.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Propanolumsetzung wurde wie folgt definiert:

$$r_{m,e} = - \frac{1}{m} \frac{dn_{\text{Alk}}}{dt} = \frac{u_{\text{Alk}} \dot{n}_{\text{Alk}}}{m}$$

- $r_{m,e}$: Auf die Katalysatormasse bezogene, effektive Reaktionsgeschwindigkeit
 \dot{n}_{Alk} : molarer Zulauf des Alkohols (mol/s)
 m : Katalysatormasse
 u_{Alk} : Umsatzgrad des Alkohols (vollständiger Umsatz bei $u_{\text{Alk}} = 1$)

Durch Einsetzen der der kleinsten effektiven Verweilzeit entsprechenden Werte für u_{Alk} und \dot{n}_{Alk} wurde die Anfangsgeschwindigkeit für niedrigen Umsatzgrad erhalten. Die kleinste effektive Verweilzeit bei der Versuchsdurchführung in dieser Arbeit war $\tau_{eff} = 1$ s, wobei die effektive Verweilzeit folgendermaßen definiert wurde:

$$\tau_{eff} = \frac{\text{Katalysatorschüttvolumen}}{\text{Eingangsvolumenstrom}}$$

7. VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.1 Übersicht zu Katalysatoren und Versuchsreihen der CO-Hydrierung

Die Syntheseversuche lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen: In der ersten Gruppe wird der Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf seine Aktivität und die Produktzusammensetzung untersucht. Dabei wurden Zusätze an Übergangsmetalloxiden zum Eisenkatalysator, das Massenverhältnis von Eisen zu Übergangsmetall, die Herstellungsweise und der Alkalianteil der Katalysatoren variiert. Mit ausgewählten Katalysatoren wurden die Einflüsse der Versuchsbedingungen - Temperatur, Druck, Synthesegaszusammensetzung und Raumgeschwindigkeit - auf Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktzusammensetzung studiert.

In den Tabellen 5 und 6 sind diese Versuche nebst einigen Ergebnissen zusammengestellt.

Die Aktivität der Katalysatoren ist in den Tabellen durch die Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs zu Kohlenwasserstoffen pro Gramm Eisen ($r_{m,Fe}$) beziehungsweise pro Gramm Eisen + Übergangsmetall ($r_{m,Fe-Me}$) und Minute angegeben.

In der ersten Gruppe von Experimenten in Tabelle 5 wird der Einfluß der Übergangsmetalloxide als Zumischkomponenten zum Eisenkatalysator gezeigt. Dazu sind Syntheseversuche bei 250 °C (338 °C für den nur sehr wenig aktiven Eisen-Zirkoniumoxid-Katalysator) $H_2/CO = 2$ und 10 bar gegenübergestellt. Wie man sieht, sinkt durch Zugabe der Übergangsmetalloxide die spezifische Katalysatoraktivität ($r_{m,Fe+Me}$) bezogen auf die Massensumme an Eisen und Zusatzmetalloxid; bezogen auf die Eisenmasse ($r_{m,Fe}$) ist die Aktivität jedoch erhöht durch Zusatz von Manganoxid, Titanoxid und Vanadiumoxid, während alle übrigen Metalloxide die auf Eisen bezogene spezifische Aktivität erniedrigen. Die schwach aktiven Katalysatoren mit Zusätzen an Cr, Mo, Zr liefern in der Hauptsache Methan als Produkt.

Tabelle 6: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Aktivität und Selektivität bei Synthesen mit ausgewählten Eisen-Manganoxid-Katalysatoren.

	Einfluß der Reaktions-temperatur	Einfluß des Reaktionsdruckes	Einfluß der Raumeschwindigkeit	Einfluß der Synthesegaszus. setzung
Katalysator-ltr.	4 540 Mn	5 1080 Mn	5 1080 Mn	4 540 Mn
Zusatzkomponente, bezogen auf 100 Fe	2,1	5,0	5,0	2,1
Alkaligehalt, bezogen auf 100 Fe + Mn	26	27	28	27
Versuchsnummer	220	278	249	250
Reaktionsbedingungen	10,1	10,1	26,0	9,7
Temperatur, °C	589	629	310	566
Druck, bar	1,9	1,9	2,2	0,9
Raumgeschwindigkeit, h ⁻¹				
H ₂ /CO				
Umsatzgrad, %	8,8	30,6	19,0	16,0
U _{H₂} + CO	0,9	19,0	16,0	10,7
U _{CO} + C ₁ +				
U _{CO} + CO ₂				
spezifische Reaktionsgeschwindigkeit ml/g·min	0,82	3,06	2,62	1,50
r _{m, Fe+Me}	5,24	19,61	33,72	10,13
r _{m, Fe}				
Selektivität, C-%	11,7	14,1	7,7	0,0
C ₁	34,0	34,9	33,2	20,2
C ₂ -C ₄	50,1	47,9	58,7	58,9
C ₅ +	4,2	3,1	0,4	4,9
Sauerstoffverbindungen				
Olefinanteil, Mol-%	72,7	38,3	74,9	78,0
C ₂	73,6	77,1	76,8	82,6
C ₃	6,1	28,0	5,5	11,8
mittlere Verzweigungsgrad, ‰				
	24,1	17,3	7,3	10,1
	24,1	13,1	6,8	7,3
	12,0	11,7	7,3	10,1
	81,0	75,8	74,2	64,4
	72,4	68,6	49,1	49,1
	04,6	81,4	70,2	65,9
	70,2	65,9	75,4	75,4
	24,1	17,3	6,8	7,3
	12,0	11,7	7,3	10,1

In den beiden nächsten Gruppen von Experimenten wird der Einfluß des Anteils der Übergangsmetalloxidkomponente in der Katalysatorzusammensetzung gezeigt.

In diesen Zusammenhang kann man auch die Ergebnisse mit den Katalysatoren 4,9 und 16 einbeziehen. Die auf Eisen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ($r_{m,Fe}$) steigt mit zunehmenden Zuzusammensetzungen an. Manganoxid beziehungsweise Titanoxid alleine sind nicht als Fischer-Tropsch-Katalysatoren wirksam; sie geben nur sehr kleinen CO-Umsatz und im wesentlichen nur Methan als organisches Syntheseprodukt.

Der Alkaligehalt der Eisen-Manganoxid-Katalysatoren hat einen starken Einfluß auf die Aktivität. Katalysator 20 mit 1 % K_2O ist dreimal aktiver als der alkalifreie Katalysator. Wird der Alkaligehalt weiter gesteigert (bis auf 3,2 % bei Katalysator 22), so hat dies keinen weiteren Anstieg der Aktivität zur Folge. Die Methanselektivität wird durch die Zugabe von K_2O von rund 20 C-% beim alkalifreien Katalysator auf 8 - 10 % gesenkt.

In der Tabelle 6 ist der Einfluß der Reaktionsparameter Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit und H_2/CO -Verhältnis des Synthesegases aus den Versuchsergebnissen für zwei Eisen-Manganoxidkatalysatoren 4, 5 zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt stark mit steigender Temperatur (220 °C, übrige Bedingungen: $p = 10$ bar, $H_2/CO = 2$, RG 600 h^{-1}). Bei einem Druck von 3 bar beziehungsweise 10 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Eisen-Manganoxid-Katalysator 5 bei 220 °C sehr klein ($H_2/CO = 2$, RG = 200 - 300 h^{-1}) bei 30 bar und höheren Drücken ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich höher. Senkt man die Raumgeschwindigkeit von 310 h^{-1} auf 48 h^{-1} , so verdoppelt sich der Synthesegasumsatz etwa (249 °C, 26 bar, $H_2/CO = 2,2$).

Die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen (C_5+) ist bei 310 h^{-1} am größten. Im Rahmen dieser Experimente wurde kein nennenswerter Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (vergleiche V 20 und V 31).

Nitridierung

Mit Katalysator 2a (100 Fe : 4,7 K₂O) wurden Versuche zur Erhöhung der Alkoholselektivität durch NH₃-Vorbehandlung gemacht. Dazu wurde der Katalysator im Anschluß an die Reduktion mit Wasserstoff bei 370 °C nach einer Vorschrift von R. B. Anderson /28/ bei 300 °C mit Ammoniakgas (18 Stunden, 3 l/h) behandelt. Das N/Fe-Atomverhältnis betrug dann 0,4. Es wurden Syntheseversuche mit steigendem Druck bei 3, 10, 30, 60 und 90 bar sowie ein Wiederholungsversuch bei 10 bar durchgeführt. Die anderen Synthesebedingungen lauteten: T = 250 °C, H₂/CO = 2, RG = 500 - 700 h⁻¹. Außerdem wurde eine Vergleichssynthese mit dem nicht mit Ammoniak behandelten Katalysator bei 10 bar (250 °C, H₂/CO = 2, RG = 500 - 700 h⁻¹) durchgeführt.

Der nitridierte Katalysator zeigt gegenüber dem nur reduzierten Katalysator eine wesentlich höhere Aktivität (Synthesumsatz bei 10 bar: 53,5 % gegenüber 15,7 %, vgl. Tabelle 5). Der Synthesegasumsatz verdoppelt sich bei Druckerhöhung von 3 auf 10 bar (27,6 % beziehungsweise 53,5 %). Ein weiterer Druckanstieg bewirkt noch eine geringere Erhöhung des Umsatzes (67,1 % bei 30 bar, 78,3 % bei 60 bar und 72,0 % bei 90 bar). Beim Wiederholungsversuch wurde nur ein deutlich niedrigerer Umsatz erreicht als beim ersten Versuch. Dies zeigt, daß sich der Katalysator während der Synthese erheblich veränderte. Im gebrauchten Katalysator wurde ein N/Fe-Verhältnis von nur noch 0,04 gefunden, der Stickstoff des Eisennitrids wird demnach während der Synthese fast vollständig aus dem Katalysator entfernt.

7.2 Katalysatorherstellung

Die Eisenmatrix-Katalysatoren wurden durch gemeinsame Fällung von Eisen und Matrixkomponente mit Kaliumcarbonatlösung oder mit Ammoniak erhalten.

Bei Eisenkatalysatoren mit Mangan oder Chrom als Zusatzkomponente wurde von den Nitraten ausgegangen, die in den entsprechenden Konzentrations- und Mengenverhältnissen vorgelegt wurden. Bei den mit Molybdän- beziehungsweise Vanadium- modifizierten Katalysatoren wurde von den Ammoniumsalzen ausgegangen. Bei titanhaltigen Katalysatoren wurde das Tetrachlorid und bei zirkonhaltigen Katalysatoren das Zirkonylchlorid verwendet.

Bis auf die Katalysatoren 2a,2b (Tabelle 7) enthielten alle Katalysatoren Aluminiumoxid und Aerosil (Fa. Degussa, Hanau) als strukturelle Promotoren. Aluminiumoxid wurde ausgehend von Aluminiumnitratlösungen durch Mitfällung und Aerosil in suspendierter Form (im Kalten) über die Ausgangslösung der Metallsalze in den Katalysator eingebracht.

Die Fällung wurde diskontinuierlich durch Zusammengießen der kochenden Metallsalzlösung (1,13 mol/l; mit darin suspendiertem Aerosil) mit der heißen Kaliumcarbonatlösung (1,88 mol/l) bis zum Endwert von pH 6,9 - 7,9 durchgeführt. Der Niederschlag wurde nach ca. 20 - 30 Sekunden erhalten, chlorid- beziehungsweise nitratfrei gewaschen und bei 115 °C getrocknet. Die so erhaltenen Katalysatoren wurden gemahlen, gesiebt (0,25 - 0,4 mm) und dann zur Aktivierung in den Reaktor eingefüllt.

Die Zusammensetzungen aller Katalysatoren wurden im Nachhinein analytisch bestimmt.

Der Kaliumgehalt (Alkalianteil) wurde titrimetrisch mit Silbernitrat nach Rüdorff und Zannier/29/ in abgewandelter Form /30/ ermittelt.

Die Eisen- und Mangananteile wurden nach einer Vorschrift der Fa. Merck, Darmstadt mit Titriplex-IV-Lösung bestimmt.

Tabelle 7: Zusammenstellung der in dieser Arbeit erwähnten Katalysatoren.
Angabe der Zusammensetzungen in Massenteilen.

Nr.	Fe	Me	Aerosil	Al ₂ O ₃	K ₂ O ^{a)}	Schüttdichte g/cm ³
1	100	-	50	10	0,3	0,64
2 a	100	-	-	-	4,0	0,74
2 b	100	-	-	-	3,8	0,72
3	100	215 Mn	25	5	2,5	0,78
4	100	540 Mn	50	10	2,1	0,74
5	100	1080 Mn	100	20	5,0	0,76
6	100	2300 Mn	200	40	2,0	0,91
7	-	100 Mn	7	2	3,1	0,80
8	100	645 Ti	25	5	2,2	0,40
9	100	802 Ti	50	10	2,3	0,90
10	100	1169 Ti	100	20	2,3	0,92
11	100	2441 Ti	100	20	2,7	0,92
12	-	100 Ti	7	2	2,8	1,00
13	100	255 Mo	50	10	7,0	1,70
14	100	740 Cr	50	10	3,5	0,82
15	100	533 Zr	50	10	2,0	1,41
16	100	64 V	50	10	2,4	0,24
17	100	400 V	50	10	3,0	
18	100	500 V	50	10	3,0	
19	100	560 Mn	50	10	0,0	0,74
20	100	500 Mn	50	10	1,0	0,72
21	100	500 Mn	50	10	2,3	0,78
22	100	660 Mn	50	10	3,2	0,76
23	100	550 Mn	50	10	4,1	
24	100	1000 V 100 Zn	80	20	3,0	
25	100	-	50	10	0,5	
26	-	-	50	10	0,5	
27	100	-	50	-	0,5	
28	-	100 Co 9 ThO ₂ 9 MgO ²	100	-	-	
29	-	100 Co 18 ThO ₂	100	-	-	0,55

^{a)} Die angegebenen K₂O-Werte sind bezogen auf 100 Massenteile Eisen+Zusatzmetall

Die Bestimmungen von Titan, Zirkon und Vanadium wurden von der Firma Glier, Schweinfurt vorgenommen. In Tabelle 7 sind die verwendeten Katalysatoren mit ihren Zusammensetzungen aufgeführt.

7.3 Syntheserversuch

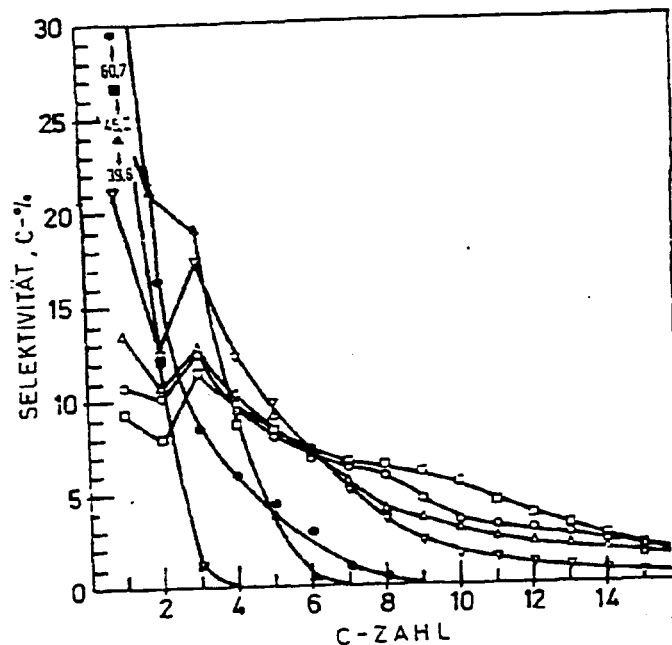
7.3.1 Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung (Metalloxide, Alkali, Nitridierung)

Produktzusammensetzung

In den Tabellen 5 und 6 sind die Produktverteilungen bereits grob charakterisiert worden und zwar in bezug auf Methan, die C_2 - C_4 -Fraktion, die Fraktion der höheren Kohlenwasserstoffe C_5+ sowie der Alkohole. Eine übliche Methanselektivität liegt im Bereich von 7 - 10 C-%. Katalysatoren geringerer Aktivität wie Eisen-Chromoxid 14, Eisen-Zirkonoxid 15 und Eisen-Molybdänoxid 13 und die Katalysatoren mit sehr hohen Anteilen an Manganoxid beziehungsweise Titanoxid 6, 11 ergeben sehr hohe Werte der Methanselektivität von 25 - 60 C-%, die für Fischer-Tropsch-Systeme untypisch sind.

Der Anteil der C_2 - C_4 -Fraktion am Gesamtprodukt liegt häufig im Bereich 30 - 35 C-%. Höhere Werte von über 40 C-% erhält man mit dem Eisen Katalysator 1 ohne Matrixkomponente, dem alkalifreien Eisen-Titanoxid-Katalysator 8 sowie dem Eisen-Manganoxid-Katalysator 19. Der Anteil der C_5+ -Fraktion beträgt üblicherweise zwischen 35 und 65 C-%. Ausnahmen (mit Werten kleiner 35 C-%) bilden dabei die Katalysatoren mit Molybdänoxid 13, Chromoxid 14 und Zirkonoxid 15 sowie die Eisen-Titanoxid beziehungsweise Eisen-Manganoxid-Katalysatoren 11, 6 mit hohen Anteilen der Zumischkomponenten beziehungsweise die reinen Übergangsmetallkatalysatoren 7, 12. Typisch ausgewählte Diagramme der Verteilungen der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraktionen zeigt Bild 9 (reiner

Eisenkatalysator 1 und sechs modifizierte Eisenkatalysatoren). Der typische Kurvenverlauf beginnt mit einem relativ hohen Methanwert, gefolgt von einem tiefen C_2 -Wert, einem Maximum bei C_3 und einem stetigen Abfall mit zunehmender C-Zahl. In dieser Darstellung ist als Ordinate die Selektivität bezogen auf die Summe aller organischen Verbindungen im Produkt gewählt worden, die außer den eingetragenen Werten noch die (bei diesen Versuchen im allgemeinen geringen) Anteile an Kohlenwasserstoffen C_{15+} und die organischen Sauerstoffverbindungen (im wesentlichen Alkohole) umfaßt.



- ▽ Katalysator 1 (100Fe) Versuch 1
- Katalysator 4 (100Fe:540Mn) Versuch 2
- Katalysator 13 (100Fe:255Mn) Versuch 4
- Katalysator 14 (100Fe:750Cr) Versuch 5
- Katalysator 9 (100Fe:802Ti) Versuch 3
- ▲ Katalysator 15 (100Fe:533Zr) Versuch 6 (340 °C)
- △ Katalysator 16 (100Fe: 64 V) Versuch 7

Bild 9: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe (in C-%) auf C-Zahlfraktionen für Eisen-Matrixkatalysatoren mit verschiedenen Übergangsmetallen als Zusatzkomponenten (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$).