

Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

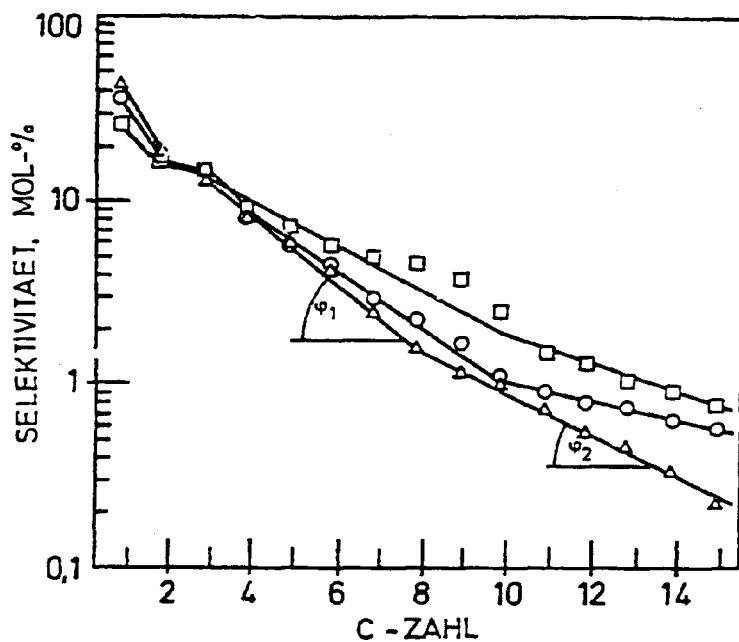
In Bild 10 ist die molare Verteilung der Kohlenwasserstoffe über der C-Zahl in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Man sieht, daß zumindest größere Bereiche der Verteilungen durch Geraden angenähert werden können. Verteilungen, die in einem solchen Diagramm Geraden ergeben, werden bei Produkten von Polykondensationsreaktionen beobachtet und sind als Schulz-Flory-Verteilungen bekannt / 31 /. Verteilungen, die gerade Linien in diesem Diagramm ergeben, entstehen nach einem Polymerisationsmechanismus mit konstanter, d. h. von der Länge der wachsenden Kette unabhängigen Wahrscheinlichkeit der Kettenverlängerung. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit kann aus der Steigung der Geraden mit Hilfe der Gleichung

$$x_n = k\alpha^n \quad \text{bzw.} \quad \log x_n = n \log \alpha + \log k$$

$$\tan \gamma = \log \alpha$$

berechnet werden. x_n steht für den molaren Anteil der Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl n . Die Konstante k ist abhängig von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Diese Beziehung wurde von Pichler, Schulz und Elstner / 21 / zur Diskussion beobachteter Verteilungen benutzt.

Die Verteilungen von Fischer-Tropsch-Produkten zeigen üblicherweise Abweichungen von der idealen (Schulz-Flory)-Polymerisationsverteilung. Der Methanwert liegt zu hoch, der C_2 -Wert zu tief und die Steigung ergibt im Bereich C_{10+} kleinere Werte als im Bereich $C_4 - C_8$. Der relativ hohe Methanwert wurde auf Fischer-Tropsch-untypische Bildungsmechanismen zurückgeführt /32/. Der niedrige Wert für die C_2 -Fraktion erklärt sich aus einer hohen Reaktivität der kleinen C_2 -Spezies für ein weiteres Kettenwachstum. Erhöhte α -Werte im C-Zahl-Bereich $C_{12} - C_{18}$ und größer wurden auf eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Readsorption der Olefine C_{10+} für die Synthese mit Kobaltkatalysatoren zurückgeführt.



- Katalysator 5 (100Fe:1080Mn) Versuch 9
- Katalysator 9 (100Fe: 802Ti) Versuch 3
- △ Katalysator 16 (100Fe: 64 V) Versuch 7

Bild 10: Logarithmische Darstellung molarer Verteilungen der Produktkohlenwasserstoffe nach C-Zahl für drei mit Übergangsmetalloxiden modifizierte Eisenfällungskatalysatoren (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$).

Für an Eisenkatalysatoren erzeugte Produkte erklärten Gaube und Mitarbeiter / 33 / diesen Effekt als Obörlagerung von zwei Verteilungen, verursacht durch das Vorliegen von zwei verschiedenen Fischer-Tropsch-Katalysatorzentren, nämlich solchen, die Alkali mitenthalten und solchen ohne Alkaliaktivierung.

Die Tabelle 8 gibt die graphisch ermittelten Werte für α_1 (Bereich $C_3 - C_8$) und α_2 (Bereich $C_{10} - C_{14}$) sowie das Verhältnis α_2/α_1 , mit dem die Änderung der Steigung quantifiziert wird. Das molare Verhältnis von C_1/C_2 zu C_3/C_4 ist ein Maß für die überschüssige Methanbildung. Mit aktiven

Eisen-Übergangsmetalloxid-Katalysatoren erhält man (für 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$) durchschnittliche Werte für α_1 von 0,75 - 0,80. Niedrige α -Werte findet man mit Eisen-Zirkoniumoxid 15, Eisen-Chromoxid- 13 und Eisen-Molybdänoxid-Katalysatoren 14. Unter den Eisen-Manganoxid-Katalysatoren wurden für den Katalysator 5 (100 Fe:1080 Mn) die höchsten α -Werte gefunden. Der Alkali-Gehalt hat einen ausgeprägten Einfluß auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Die Werte für α_1 steigen bei den Eisen-Manganoxidkatalysatoren mit steigenden Alkali-gehalt (0 - 3,2 % K_2O) von $\alpha = 0,51$ auf $\alpha = 0,73$. Aus Tabelle 8 läßt sich kein Zusammenhang zwischen der Katalysatorzusammensetzung und dem Verhältnis α_2/α_1 erkennen.

Kettenverzweigung

Die Kettenverzweigung der Fischer-Tropsch-Produkte kann durch den zusammenfassenden "Verzweigungsgrad" charakterisiert werden. Dieser Term ist definiert als Zahl der tertiären C-Atome bezogen auf 1000 Kohlenstoffatome. Die Werte für den Verzweigungsgrad sind im allgemeinen relativ klein (10 - 30 ‰). In Abhängigkeit von der Kettenlänge beobachtet man üblicherweise einen schwachen Abfall des Verzweigungsgrades. Ein Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf den Verzweigungsgrad ist im Bereich der modifizierten Eisen-Matrix-Katalysatoren nicht zu erkennen.

Olefin-/Paraffinbildung

Der Olefingehalt und die Olefinzusammensetzung der Syntheseprodukte hängt stark von der Katalysatorzusammensetzung ab. Die Kurven für den Olefingehalt in den einzelnen C-Zahl-Fractionen zeigen charakteristische Verläufe. Im allgemeinen ist der Ethylenwert niedrig, stellen die $C_3 - C_4$ -Olefinwerte Maximalwerte dar und zu höheren C-Zahlen hin fällt der Olefinanteil ab.

Tabelle 8: Charakterisierung der molaren Kohlenwasserstoff-
 produktverteilung über der C-Zahl durch die Ketten-
 wachstumswahrscheinlichkeit und das molare Verhältnis
 $C_1/C_2 : C_3/C_4$; Einfluß der Katalysatorzusammensetzung.

Versuch Nr.	Katalysator	Kettenwachstums- wahrscheinlichkeit		α_2/α_1	molares Verhältnis $C_1/C_2 : C_3/C_4$
		α_1	α_2		
<u>Einfluß der Übergangsmetalloxidkomponente</u>					
1	<u>1</u> 100Fe	0,60	0,70	1,17	1,80
2	<u>2</u> 100Fe: 540Mn	0,69	0,78	1,13	1,3
3	<u>9</u> 100Fe: 802Ti	0,65	0,83	1,27	1,2
4	<u>13</u> 100Fe: 255Mo	0,57	-	-	3,8
5	<u>14</u> 100Fe: 750Cr	0,05	-	-	-
6	<u>15</u> 100Fe: 533Zr	0,36	-	-	1,1
7	<u>16</u> 100Fe: 64 V	0,65	0,78	1,20	1,5
<u>Einfluß des Fe/Mn-Verhältnisses</u>					
8	<u>3</u> 100Fe: 215Mn	0,66	0,78	1,18	2,0
9	<u>5</u> 100Fe: 1080Mn	0,74	0,84	1,14	1,2
10	<u>6</u> 100Fe: 2300Mn	0,54	-	-	4,1
<u>Einfluß des Alkali-Gehaltes *)</u>					
19	<u>19</u> 0 K ₂ O	0,51	0,72	1,14	1,7
20	<u>20</u> 1,0K ₂ O	0,69	0,80	1,16	1,9
21	<u>21</u> 2,3K ₂ O	0,71	0,80	1,13	2,1
22	<u>22</u> 3,2K ₂ O	0,73	0,82	1,12	2,2

*) Die angegebenen K₂O-Werte sind bezogen auf 100 Massenteile
 Eisen+Zusatzmetall

Bild 11 gibt solche Diagramme der Olefinanteile in den Kohlenwasserstoff-C-Zahlfraktionen für Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung bei 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$. Durch Zufügen der Oxide von Mangan, Titan und Vanadium (4, 9, 16) wird die Olefinselektivität gesteigert (Bild 11). Mit einem Eisen-Manganoxid-Katalysator wurde dabei eine neue Fischer-Tropsch-Olefinselektivität gefunden. Sie ist charakterisiert durch einen etwa C-Zahl-unabhängigen Olefinanteil der Produkt-Kohlenwasserstoffe. Dieses Ergebnis wurde bei anderen Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur, höherer CO-Anteil im Synthesegas) auch mit den Eisen-Titanoxid- und Eisen-Vanadiumoxid-Katalysatoren erzielt. Durch Zugabe von Manganoxid zum Eisenkatalysator $Fe : Mn = 1 : 10$ (Masseanteile der Elemente) erreicht man einen hohen Olefinanteil von > 85 Mol-% in allen C-Zahlfraktionen. Eine weitere Erhöhung des Mangananteils hat keinen Einfluß mehr auf diesen Kurvenverlauf; man erhält jedoch Katalysatoren, die nur noch wenig aktiv sind (vgl. Bild 12).

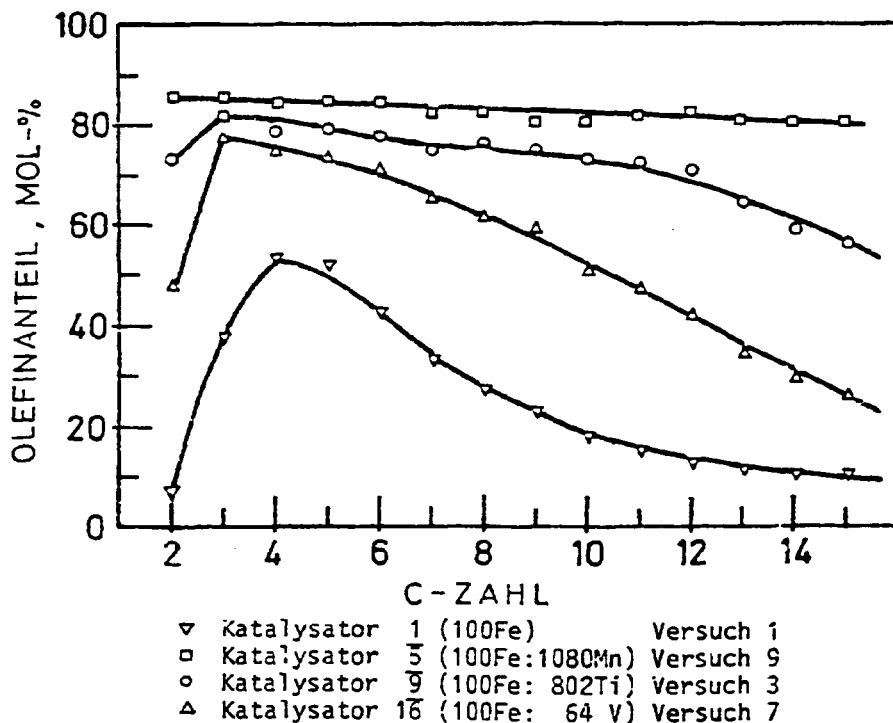


Bild 11: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für Eisenfällungskatalysatoren mit verschiedenen Übergangsmetalloxiden als Zusatzkomponente.
(Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$).

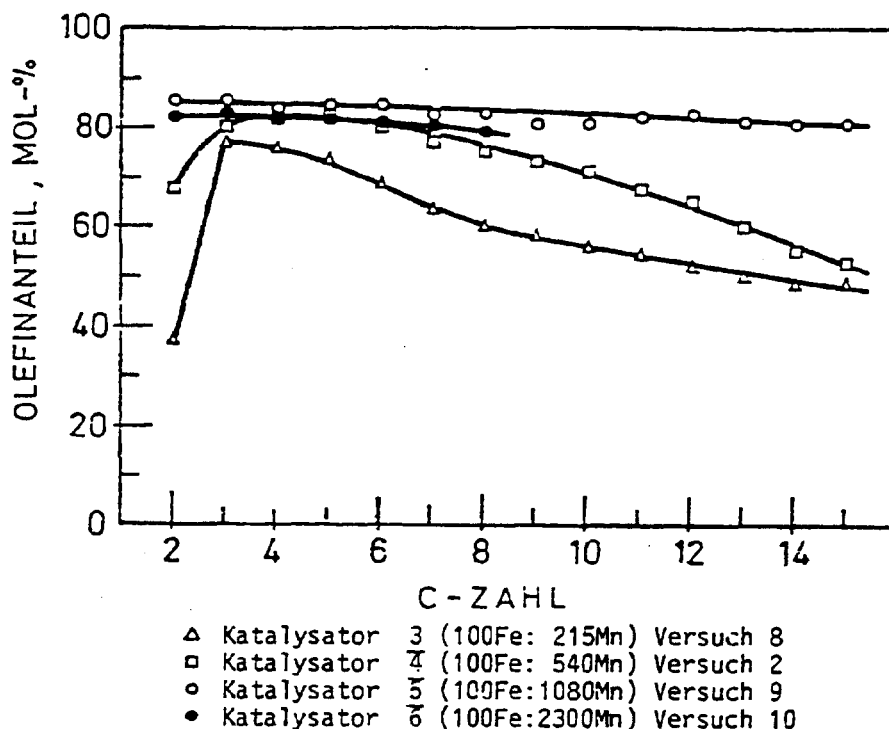


Bild 12: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Manganoxidanteilen (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2 \text{ RG} = 500 - 600 \text{ h}^{-1}$).

Durch Zufügen von K_2O zum Katalysator wird die Olefinselektivität allgemein gesteigert (Bild 13).

Der Kurvenverlauf mit einem Maximum des Olefinanteils im Bereich $C_3/C_4/C_5$ wurde im Lauf unserer Arbeiten durch die Eigenheiten der Sekundärhydrierung der Olefine, die zunächst an den Fischer-Tropsch-Zentren des Katalysators gebildet werden, erklärt. Das Maximum der Kurven bildet sich durch die Abnahme der Reaktivität der Olefine mit steigender C-Zahl (Ethylen ist besonders reaktiv) und die Zunahme der Adsorbierbarkeit der Olefine mit zunehmender C-Zahl unter den Bedingungen konkurrierender Adsorption und Reaktion aus. Die in dieser Arbeit mit Matrixkatalysatoren erzielte Olefinselektivität mit C-Zahl-unabhängigen Olefinanteilen, wobei in C_2 beispielsweise der Olefinanteil mindestens so hoch ist wie in C_3 , zeigt damit die vollständige Unterdrückung der sekundären Olefinhydrierung an. Das erhaltene Verhältnis von Olefinen und Paraffinen ist damit charakterisiert für

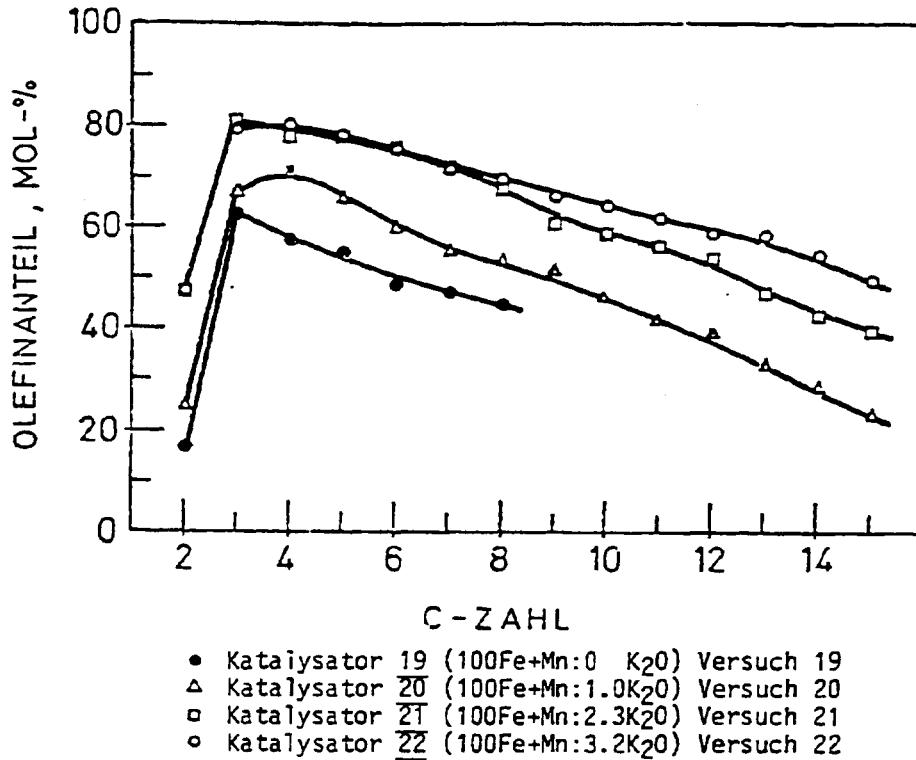


Bild 13: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Alkalianteilen (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, H₂/CO = 2, RG = 500 - 600 h⁻¹).

die Selektivität der Reaktionen an den "wirklichen" Fischer-Tropsch-artigen Zentren des Katalysators.

Die Olefinselektivitäten für den nitridierten Katalysator waren bei 10 bar etwa gleich groß wie für den nur reduzierten Katalysator. Bild 14 gibt die Auftragung des Olefinanteils über der C-Zahl. Die Olefinselektivität nimmt mit steigendem Druck ab.

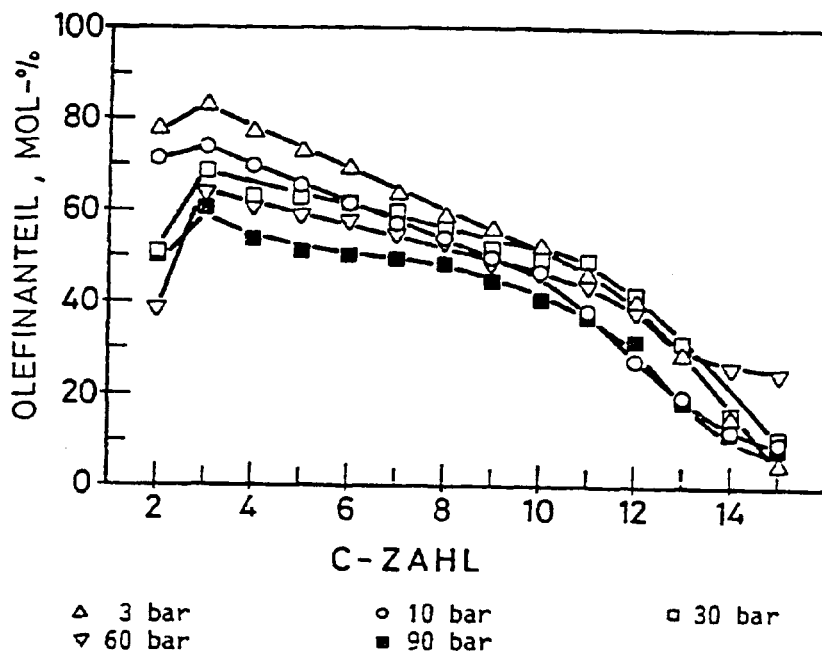


Bild 14: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen bei der Synthese mit einem nitridierten Eisenkatalysator bei verschiedenen Drücken. (Katalysator 2a, Synthesebedingungen: 250 °C, $H_2/CO = 1,80$, $RG = 500 - 700 h^{-1}$).

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte wird nach diesen Ergebnissen einerseits durch die Fischer-Tropsch-Primärselektivität, das heißt durch das Olefin/Paraffinverhältnis der Kohlenwasserstoffe, wie sie aus CO und H_2 entstehen und andererseits durch die Olefinsekundärhydrierung bestimmt. Das Ausmaß der Sekundärhydrierung läßt sich durch das Verhältnis Olefinanteil in C_2 zu Olefinanteil in C_3 charakterisieren. Dieses Verhältnis ist bei Primärolefinselektivität etwa gleich 1,0 und nimmt bei Auftreten von Sekundärhydrierung ab. Werte von etwa 1,0 kennzeichnen also Olefinprimärselektivität. Da die C_3/C_4 -Olefine am schlechtesten hydriert werden, kann deren Auftreten in den C_3/C_4 -Fraktionen noch als

Maß für die Primärolefinselektivität benutzt werden, auch wenn das Olefinverhältnis Olefine in C_2 zu Olefine in C_3 schon von ca. 1,0 auf ca 0,9 abgefallen ist.

In der Tabelle 9 sind der durchschnittliche Olefingehalt in der C_3/C_4 -Fraktion als charakteristische Größe für die Primärolefinselektivität sowie das C_2/C_3 -Olefinverhältnis als Maß für die Sekundärhydrierung der Olefine aufgeführt. Bei allen aufgeführten Eisen-Manganoxid-Katalysatoren liegt im wesentlichen Olefinprimärselektivität mit gleichen Zahlenwerten vor. Mit dem Fe-Ti-Katalysator 9 ist die Sekundärhydrierung etwas ausgeprägter als mit Fe-Mn-Katalysatoren.

Tabelle 9: Primärolefinselektivität bestimmt aus dem Mittelwert des Olefinanteils in den C_3, C_4 -Fraktionen und Anteil der Sekundärhydrierung der Olefine ausgedrückt durch das molare Verhältnis der Olefinfraktionen (in Mol-%) in C_2 und C_3 für Syntheseeperimente mit ausgewählten Eisen-Matrixkatalysatoren (Reaktionsbedingungen: 250 °C, 10 bar, RG = 500 - 600 h⁻¹, H₂/CO = 2)

Versuchs-Nr.	Katalysator	mittlerer Olefinanteil in C_3, C_4 , Mol-%	molares Olefinverhältnis in C_2/C_3
2	<u>4</u> 100Fe: 540Mn	84,5	1,00
9	<u>5</u> 100Fe:1080Mn	82,5	0,99
10	<u>6</u> 100Fe:2300Mn	80,0	0,99
3	<u>9</u> 100Fe: 802Ti	81,1	0,89

α -Olefinanteil

In den Fischer-Tropsch-Reaktionsprodukten können die Doppelbindungen der Olefine in verschiedenen Positionen der aliphatischen Ketten vorliegen, üblicherweise herrschen α -Olefine und β -Olefine vor. Im allgemeinen nimmt der Anteil der α -Olefine bezogen auf die jeweilige Summe der n-Olefine gleicher C-Zahl mit wachsender Kettenlänge ab. Es wurde nun gefunden, daß mit Matrix-Katalysatoren unter Bedingungen, bei denen eine Primärselektivität besteht, diese Olefine auch fast ausschließlich als α -Olefine anfallen. Dieser Einfluß ist von großem theoretischem und praktischem Interesse.

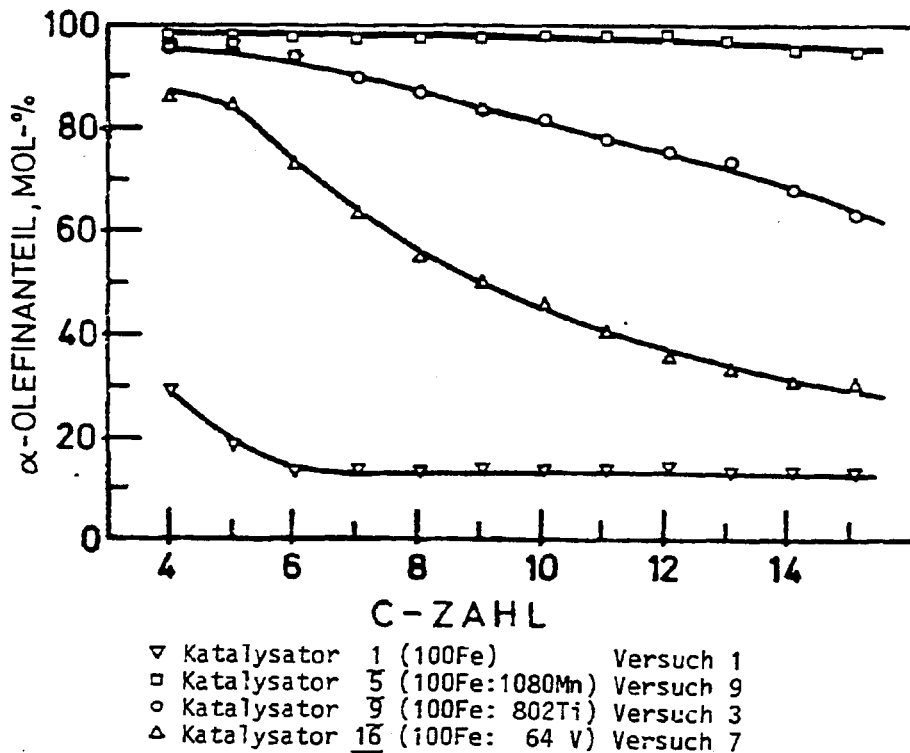


Bild 15: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für Eisenfällungskatalysatoren mit verschiedenen Übergangsmetalloxiden als Zusatzkomponenten (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$).

In den Diagrammen 15, 16, 17 ist der Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf den α -Olefinanteil der n-Olefine dargestellt. Man erkennt, daß mit Eisen-Matrix-Katalysatoren in allen C-Zahlfraktionen der α -Olefinanteil der n-Olefine über 95 % liegen kann, während der Vergleichs-Eisenfällungskatalysator nur eine geringe α -Olefinselektivität von ca. 10 Molprozent der Olefine ergab.

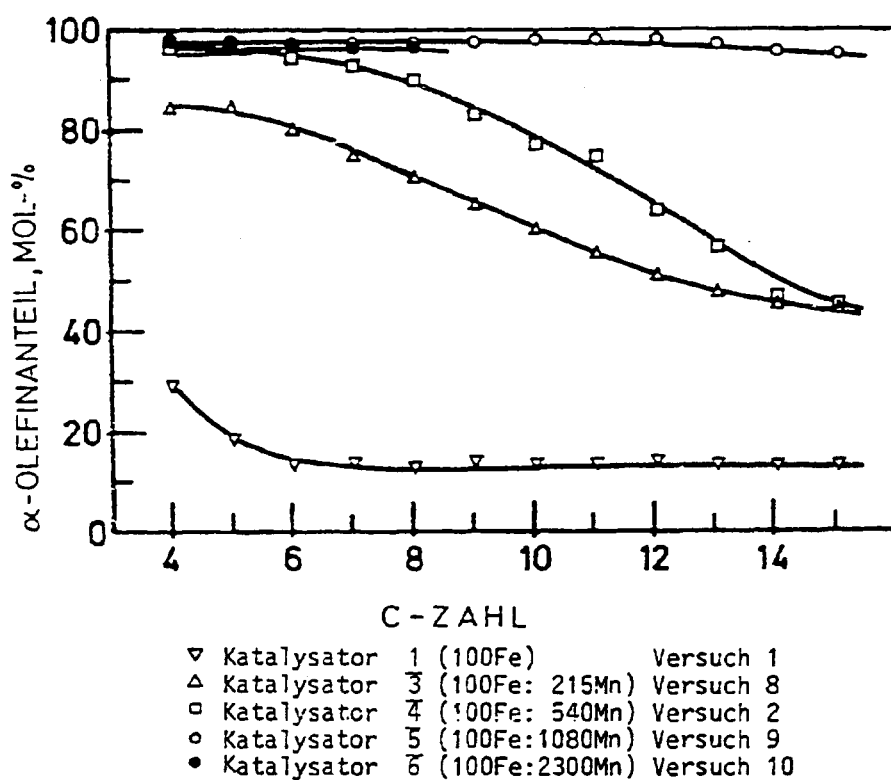
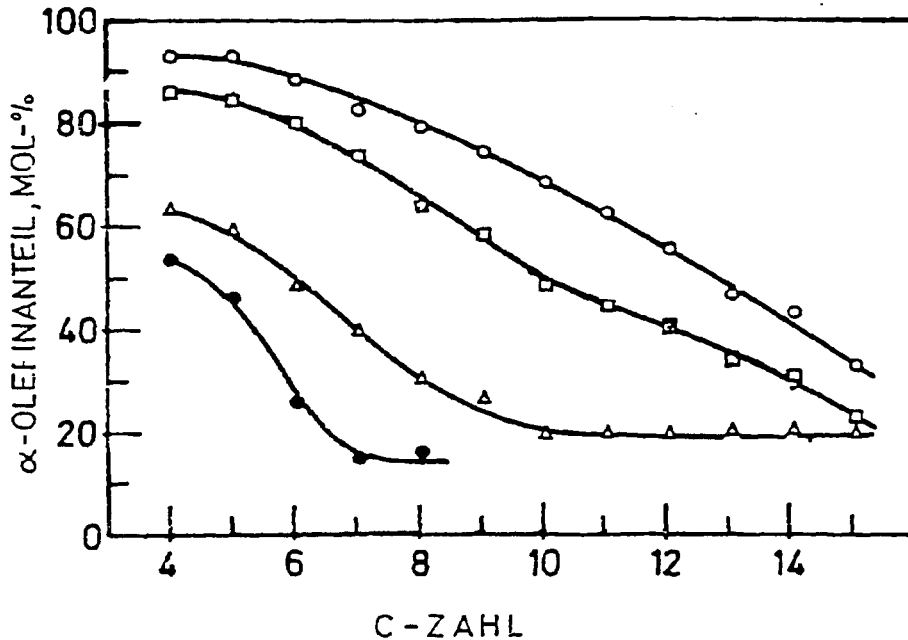


Bild 16: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Manganoxidanteilen. (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 2$, $RG = 500 - 600 h^{-1}$).



- Katalysator 19 (100Fe+Mn:0 K₂O) Versuch 19
- ▲ Katalysator 20 (100Fe+Mn:1,0K₂O) Versuch 20
- ◻ Katalysator 21 (100Fe+Mn:2,3K₂O) Versuch 21
- Katalysator 22 (100Fe+Mn:3,2K₂O) Versuch 22

Bild 17: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für Eisen-Manganoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Alkalianteilen. (Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, H₂/CO = 2, RG = 500 - 600 h⁻¹).

Aus den Diagrammen geht ferner hervor

- daß besonders Manganoxid und Titanoxid wirksame Matrixkomponenten für Eisenkatalysatoren sind
- daß bis zu einem Mn/Fe-Massenverhältnis von etwa 10 im Katalysator die Stabilität der α -Olefine gegen Doppelbindungsverschiebung erhöht wird
- daß mit steigendem Alkaligehalt gleichfalls die Inhibierung der Olefinisomerisierung zunimmt.
- Die Tendenz zur Doppelbindungsverschiebung steigt mit der Kettenlänge der α -Olefine. Dies ist durch die zunehmende Sorbierbarkeit der in primären Reaktionen entstehenden α -Olefine mit zunehmender Kettenlänge zu erklären.

Alkohole

Organische Sauerstoffverbindungen sind im allgemeinen nur Nebenprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese. Mit Eisenmatrix-Katalysatoren, wie sie in dieser Arbeit hergestellt und untersucht wurden, wurden Alkoholeselektivitäten von 1 - 8 C-%, bezogen auf die Summe der organischen Verbindungen, beobachtet. Eine Ausnahme bildete der für die Fischer-Tropsch-Reaktion kaum aktive Eisen-Chromoxid-Katalysator 14, der eine Alkoholeselektivität von 42 C-% erreichte.

Der Alkoholanteil im Syntheseprodukt ist mit dem nitridierten Katalysator gegenüber dem nur reduzierten Katalysator etwas größer (6,7 C-% gegenüber 5,2 C-% bei 10 bar). Durch Druckerhöhung steigt die Alkoholeselektivität bis auf 14,5 C-% bei 90 bar. Allerdings sind die Eisennitridphasen, die sich durch NH_3 -Behandlung bilden, nicht gegen Synthesegas beständig; der Katalysator verarmt an Stickstoff und ändert damit seine Eigenschaften.

7.3.2 Einfluß der Versuchsparameter

(Druck, Temperatur, H_2/CO -Verhältnis, Raumgeschwindigkeit)

Außer von Katalysatoreigenschaften wird die Produktselektivität durch die Syntheseparameter Temperatur, Druck, Synthesegaszusammensetzung und Raumgeschwindigkeit erheblich beeinflusst. Für die Diskussion der Zusammenhänge bei Eisen-Manganoxid-Matrixkatalysatoren werden Versuche mit den Katalysatorproben 4 und 5 zugrunde gelegt.

Kohlenwasserstoff-Produktverteilungen

Die Bilder 18,19,20,21 zeigen den Einfluß von Temperatur, Synthesegaszusammensetzung, Druck und Raumgeschwindigkeit auf die Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe. Die Temperaturerhöhung von 220 °C auf 280 °C bewirkt eine Erhöhung der Methanselektivität von ca. 9 auf 14 C-% und eine Verschiebung der mittleren C-Zahl zu kleineren Werten.

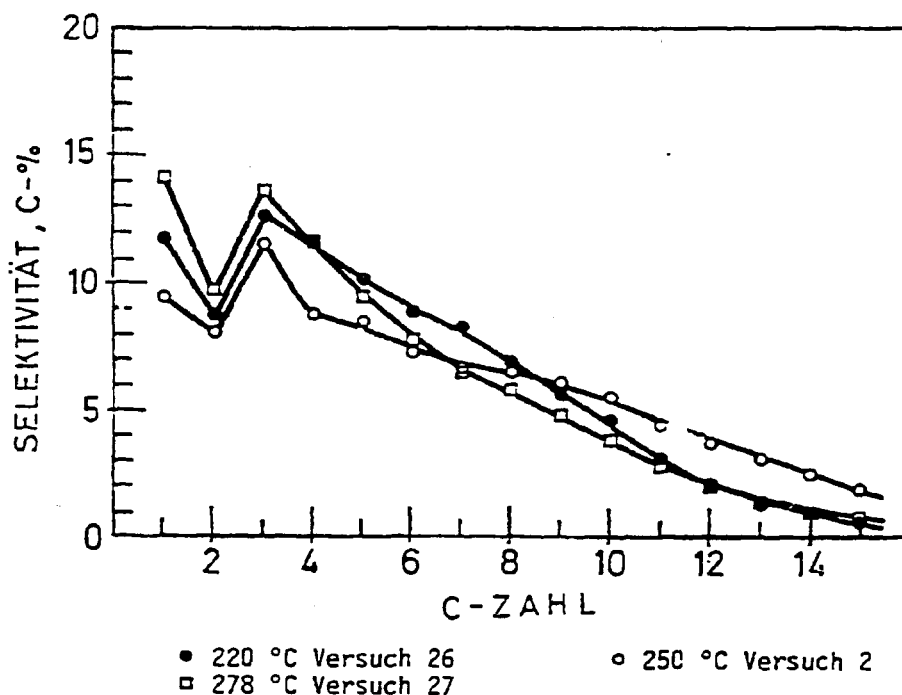


Bild 18: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe (in C-%) auf C-Zahlfraktionen für drei Reaktionstemperaturen. (Katalysator 4, Synthesebedingungen: 10 bar, $H_2/CO = 1,89$, $RG = 550 - 600 h^{-1}$).

Durch Erniedrigung des H_2/CO -Verhältnisses von ca. 2 auf ca. 1 wird die Kohlenwasserstoffverteilung nur geringfügig verändert. Bei sehr kleinem CO-Umsatz (2 - 3 %) findet man allgemein hohe Methanselektivität (25 C-%). (Versuche bei

3 und 10 bar). Bei höherem Druck (30 bar und 90 bar) und mittlerem Umsatz erhält man die übliche Produktverteilung ohne ein nennenswertes Ansteigen der Produktanteile mit großer C-Zahl. Die Methanselektivität sinkt jedoch auf ca. 7 C-% ab. Absinken der Raumgeschwindigkeit und damit Erhöhung des Umsatzes führt zur Erhöhung der Selektivität für leichte Kohlenwasserstoffe ($C_1 - C_4$) ohne nennenswerte Steigerung der Methanselektivität.

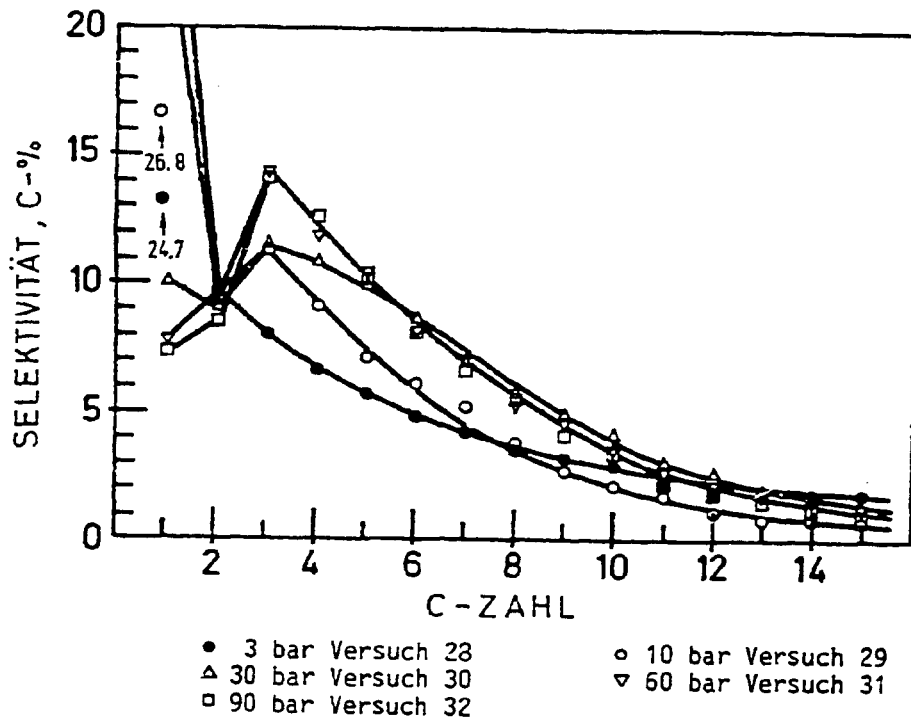


Bild 19: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraktionen (in C-%) für verschiedene Reaktionsdrücke (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 220 °C, $H_2/CO = 2,0$, $RG = 200 - 300 h^{-1}$).

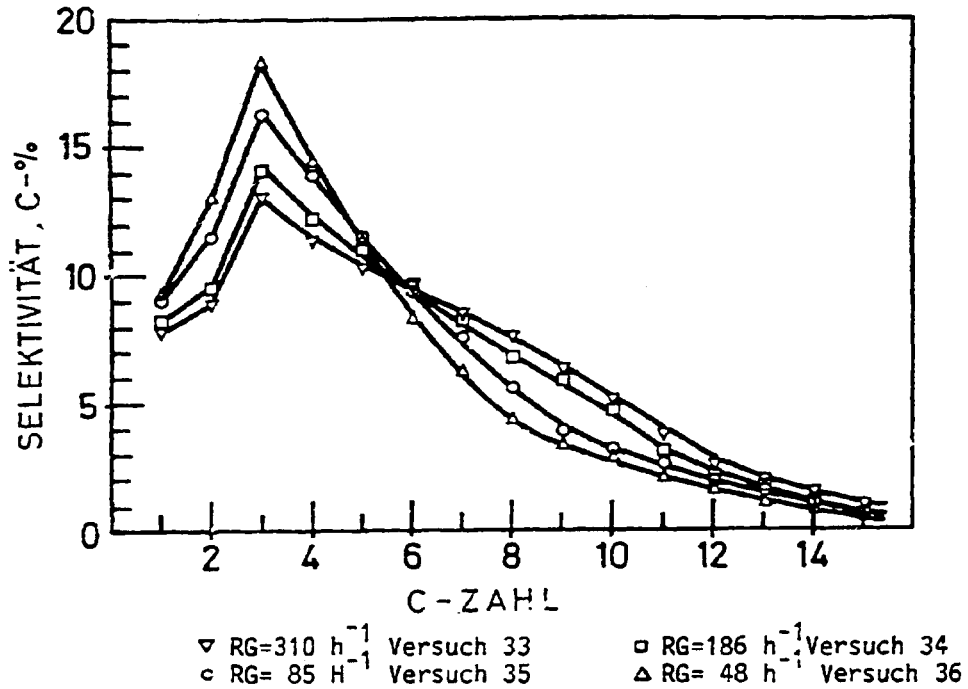


Bild 20: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahlfraktionen (in C-%) für verschiedene Raumgeschwindigkeiten (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 249 °C, 26 bar, H₂/CO = 2,2).

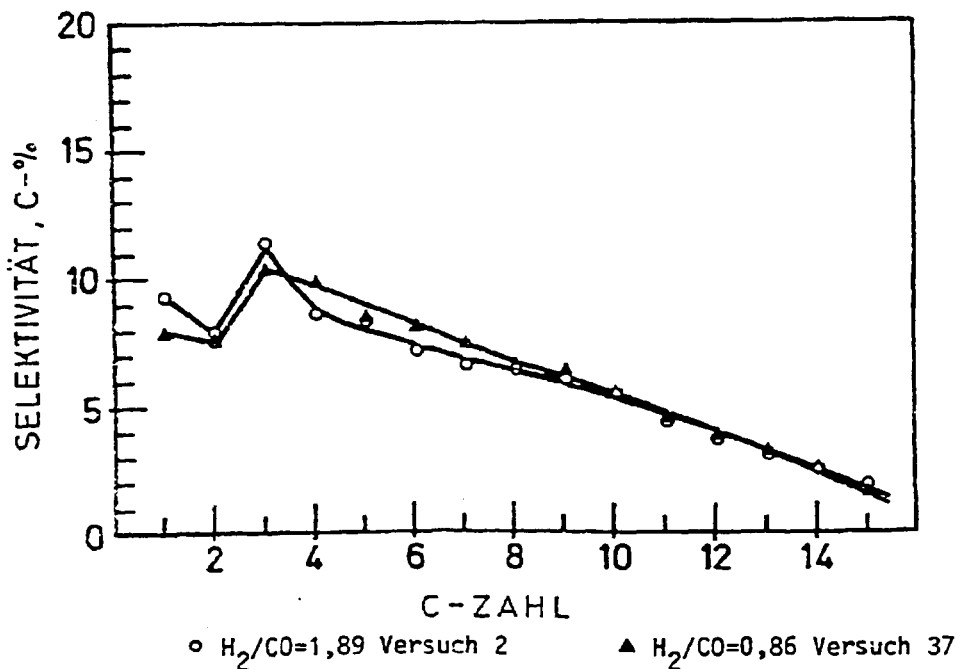


Bild 21: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe (in C-%) auf C-Zahlfraktionen für zwei Synthesegaszusammensetzungen (Katalysator 4, Synthesebedingungen: ...)

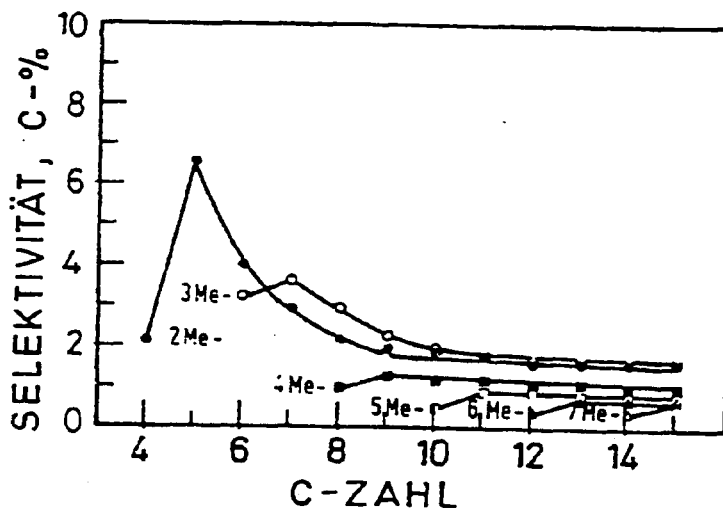
Tabelle 10: Charakterisierung der molaren Kohlenwasserstoff-Produktverteilung über der C-Zahl an Hand der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α und des molaren Verhältnisses $C_1/C_2 : C_3/C_4$. Einfluß der Reaktionsbedingungen.

Versuchs-Nr.	Synthesebedingungen	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit		α_2/α_1	molares Verhältnis $C_1/C_2 : C_3/C_4$
		α_1	α_2		
<u>Katalysator 4 (100Fe:540Mn)</u>					
Temperatur, °C					
26	220	0,72	0,76	1,06	1,8
2	250	0,69	0,78	1,13	1,3
27	280	0,67	0,72	1,07	1,9
(p = 10 bar, RG = 500 - 600 h ⁻¹ , H ₂ /CO = 1,9)					
H ₂ /CO					
2	1,9	0,67	0,78	1,17	1,3
37	0,9	0,75	0,82	1,09	1,5
(p = 10 bar, T = 250 °C, RG = 550 - 600 h ⁻¹)					
<u>Katalysator 5 (100Fe:1080Mn)</u>					
Druck, bar					
28	3,0	0,62	0,75	1,21	3,4
29	10,0	0,66	0,72	1,09	3,3
30	30,0	0,71	0,75	1,05	1,6
31	60,0	0,68	0,79	1,16	1,0
32	90,0	0,66	0,73	1,12	1,2
(T = 220 °C, RG = 200 - 300 h ⁻¹ , H ₂ /CO = 2)					
Raumgeschwindigkeit, h ⁻¹					
33	310	0,76	0,83	1,09	1,1
34	186	0,74	0,78	1,06	1,1
35	85	0,75	0,86	1,14	1,0
36	48	0,73	0,88	1,21	0,8
(p = 26 bar, T = 250 °C, H ₂ /CO = 2)					

Die Änderungen der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit Änderung der Synthesebedingungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Abnehmende Temperatur und abnehmendes H_2/CO -Verhältnis wirken erhöhend auf α_1 . Durch zunehmenden Druck (3 bis 90 bar) werden die α -Werte in diesem System nur wenig beeinflusst. Es scheint im Bereich von 30 bis 60 bar ein Maximum für α_1 aufzutreten.

Kettenverzweigung

Der Verzweigungsgrad nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur zu; eine Temperaturerhöhung von 30 °C bewirkt eine Verdoppelung. Eine Abhängigkeit vom H_2/CO -Verhältnis wurde bei diesen Katalysatoren nicht beobachtet. Mit Kobalt-Katalysatoren wurde dagegen in früheren Arbeiten eine starke Zunahme des Verzweigungsgrades mit zunehmendem H_2/CO -Verhältnis gefunden. Mit steigendem Druck sinkt der Verzweigungsgrad.



6.1d 22: Massenverteilung der Monomethylparaffine (in C-%) auf Produkt-C-Zahlfraktionen.

(Katalysator 4, Synthesebedingungen: 220 °C, 10 bar, $H_2/CO = 1,89$, $RG = 550 - 600 h^{-1}$).

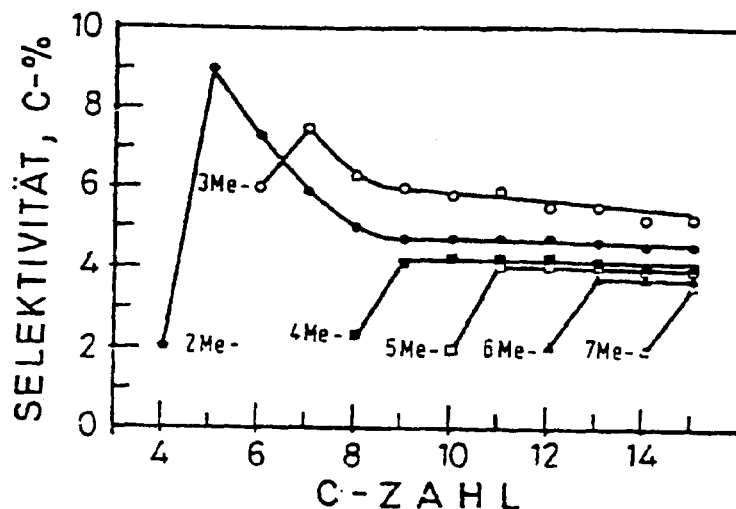


Bild 23: Massenverteilung der Monomethylparaffine (in C-%) auf Produkt-C-Zahlfraktionen.
 (Katalysator 4, Synthesebedingungen: 280 °C,
 10 bar, $H_2/CO = 1,89$, $RG = 550 - 600 h^{-1}$)

Eine genaue Untersuchung der Zusammensetzung der methylverzweigten Verbindungen führt zu dem in den Bildern 22 und 23 gezeigten Zusammenhang. Wie man sieht, entstehen bevorzugt 2- und 3-Methylparaffine. Der jeweilige Anstieg des Wertes vom ersten zum zweiten Homologen in einer Reihe wird durch die Erhöhung der Bildungswahrscheinlichkeit wegen zweier identischer Isomerer erklärt. Die Zusammenhänge der Kettenverzweigung wurden schon früher ausführlich untersucht und diskutiert /23/.

Olefin-/Paraffinbildung

Das Olefin-/Paraffin-Verhältnis in den Reaktionsprodukten wird stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die Zusammenhänge sind komplex, da die Versuchsparameter in gegensätzlicher Richtung die Olefinselektivität auf der Stufe der primären Olefinbildung und ihrer sekundären Weiterreaktion beeinflussen. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt

die Geschwindigkeit der sekundären Olefinhydrierung, was sich besonders am Absinken des Olefin-Gehaltes in C_2 zeigt. Andererseits erhöht die Reaktionstemperatur die Primärselektivität der Olefine (gegenüber der der Paraffine), so daß der Olefingehalt in den gegen Sekundärhydrierung wenig empfindlichen C_3 - und C_4 -Fraktionen zunächst noch ansteigt (Bild 24).

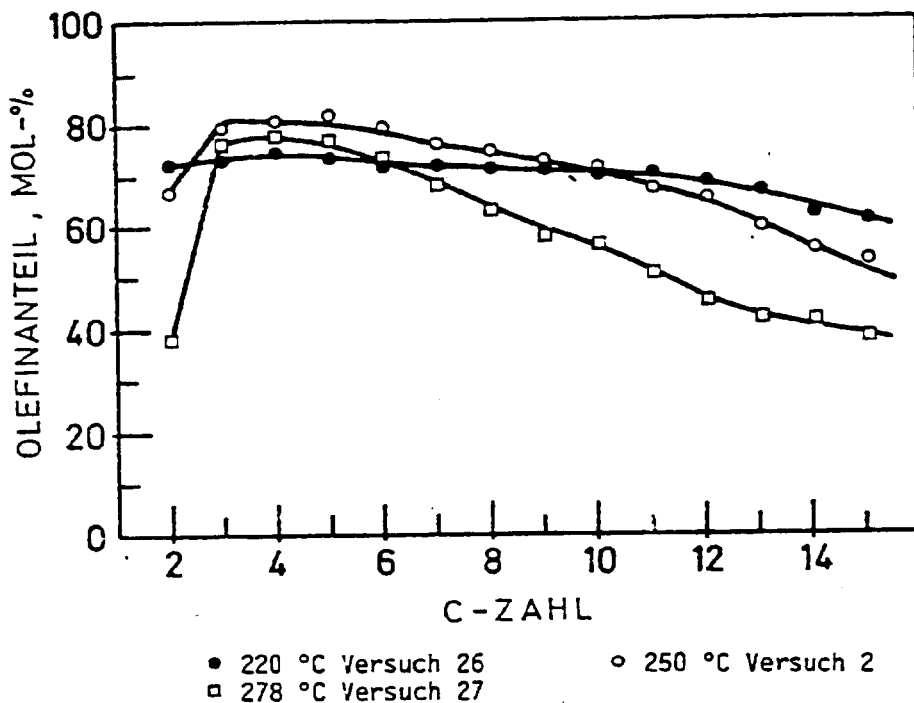


Bild 24: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für drei Reaktionstemperaturen (Katalysator 4, Synthesbedingungen: 10 bar, $H_2/CO = 1,89$, $RG = 550 - 600 h^{-1}$).

Die Erhöhung des Reaktionsdruckes von 3 auf 90 bar führt in diesem System zu einer Erniedrigung des Olefinanteils in allen C-Zahl-Fractionen (Bild 25). Dies beruht auf dem Absinken der Primär-Olefinselektivität, denn der hohe Olefinanteil in C_2 bei allen Versuchen zeigt, daß "keine" Olefin-Nachhydrierung auftritt. Mit Kobaltkatalysatoren wurde demgegenüber gefunden, daß der Gesamtolefingehalt zunahm, weil die Inhibierung der