

Bild 25: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfractionen für verschiedene Reaktionsdrücke (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 220 °C, $H_2/CO = 2$, $RG = 200 - 300 h^{-1}$).

sekundären Olefinhydrierung sich stärker auswirkte als die Abnahme der Olefinprimärselektivität. Eine Änderung des H_2/CO Verhältnisses hatte wenig Einfluß (Bild 26).

Die Verringerung der Raumgeschwindigkeit begünstigt die sekundäre Olefinhydrierung (Bild 27). Man erkennt dies am Abfall des Ethylgehaltes in der C_2 -Fraktion.

Wie schon bei der Diskussion des Einflusses der Katalysatorzusammensetzung dient auch hier der durchschnittliche Olefingehalt in den C_3/C_4 -Fraktionen als Maß für die Primärolefinselektivität und das C_2/C_3 -Olefinverhältnis als Maß für die sekundäre Olefinhydrierung (Tabelle 11).

Die Temperatursteigerung von 220 °C auf 250 °C erhöht die Primärolefinselektivität, gleichzeitig wird jedoch auch die Sekundärhydrierung etwas begünstigt. Wird der Druck von

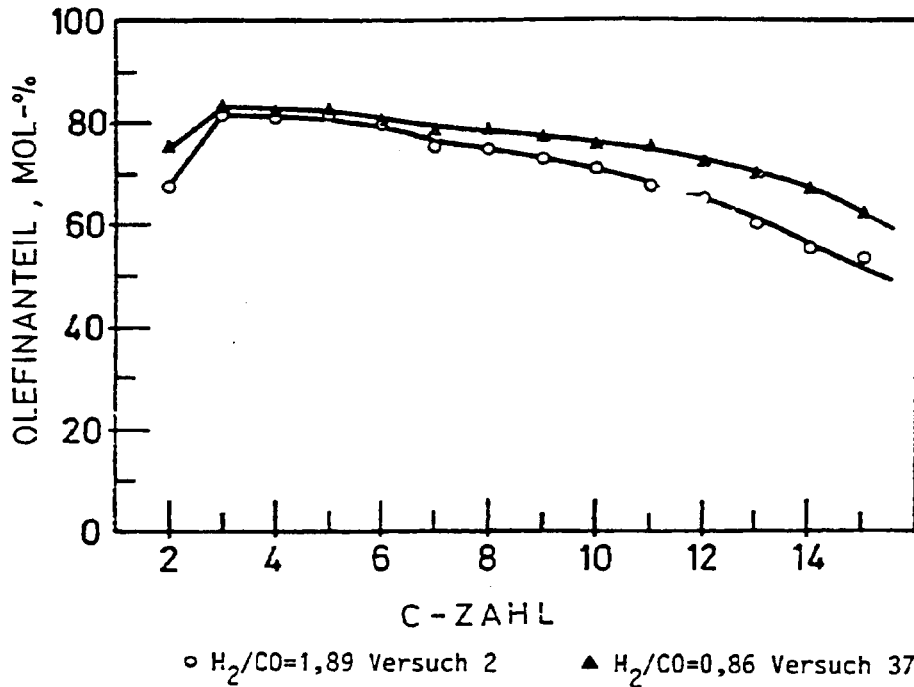


Bild 26: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für zwei Synthesegaszusammensetzungen (Katalysator 4, Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, RG = 550 - 600 h⁻¹).

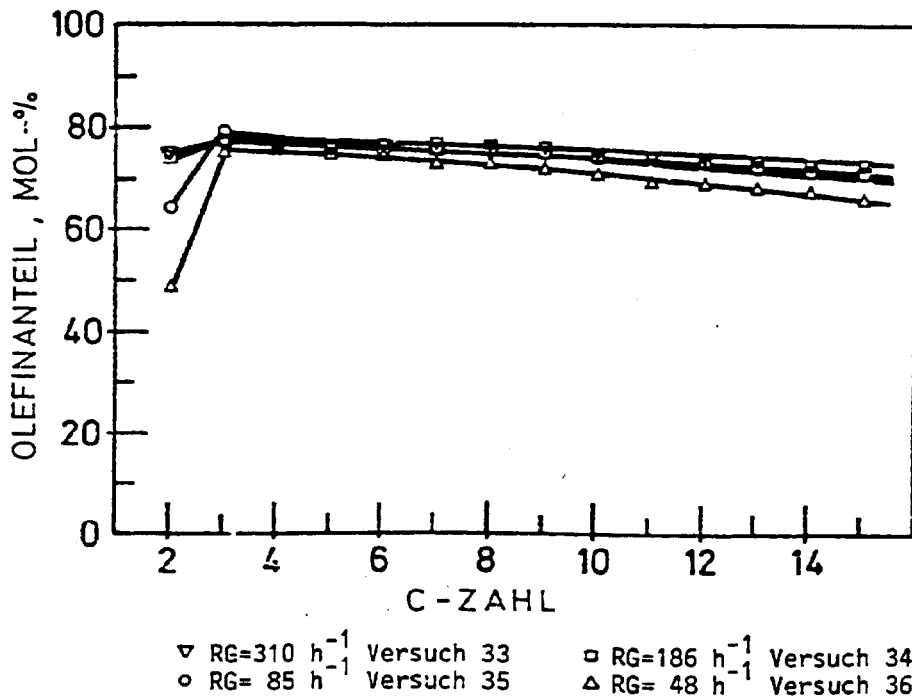


Bild 27: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für verschiedene Raumgeschwindigkeiten (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 249 °C, 26 bar, H₂/CO = 2,17).

Tabelle 11: Primärolefinselektivität für ausgewählte Versuche mit Eisen-Manganoxid-Matrix-Katalysatoren in Abhängigkeit von Synthesetemperatur, H_2/CO -Verhältnis im Synthesegas, Synthesedruck und Raumgeschwindigkeit.

Versuch-Nr.		mittlerer Olefinanteil in C_3/C_4 Mol-%	molares Olefinverhältnis in C_2/C_3	andere Synthesebedingungen
Katalysator 4 (100Fe:540Mn)				
Temperatur, °C				
25	220	78,5	1,04	p = 10 bar, RG = 500 - 600 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2
2	250	84,5	1,00	
H ₂ /CO-Verhältnis				
2	1,9	84,5	1,00	T = 250 °C RG = 500 - 600 h ⁻¹ p = 10 bar
37	0,9	87,0	0,96	
Katalysator 5 (100Fe:1080Mn)				
Druck, bar				
28	3,0	62,0	0,97	T = 220 °C RG = 500 - 600 h ⁻¹ H ₂ /CO = 2
29	10,0	80,0	0,93	
30	30,0	74,0	1,04	
31	60,0	68,5	1,03	
32	90,0	64,0	1,04	
Raumgeschwindigkeit, h ⁻¹				
33	310	76,0	0,98	T = 250 °C p = 26 bar H ₂ /CO = 2
34	186	76,0	0,96	
35	85	76,0	0,81	
36	48	75,0	0,65	

3 bar auf 90 bar erhöht, so sinkt der durchschnittliche Olefingehalt in den C_3 -, C_4 -Fraktionen von 82 Mol-% auf 64 Mol-% - die primäre Olefinselektivität fällt stark - dabei wird die Sekundärhydrierung zunehmend inhibiert; sie kommt jedoch hier auch bei niedrigem Druck kaum zum Zuge. Die Raumgeschwindigkeit hat keinen Einfluß auf die Primärolefinselektivität, der Einfluß auf die Sekundärhydrierung ist deutlich erkennbar.

α -Olefine

Aus Bild 28 ist der Einfluß der Temperatur auf die α -Olefinselektivität zu entnehmen; eine Steigerung der Temperatur von 220 °C auf 280 °C verursachte eine erhebliche Verringerung der α -Olefinselektivität. Insbesondere wird die Doppelbindungsisomerisierung der α -Olefine höherer C-Zahl begünstigt. Mit zunehmendem Druck wird die sekundäre Doppelbindungsisomerisierung vollständig unterdrückt (Bild 29).

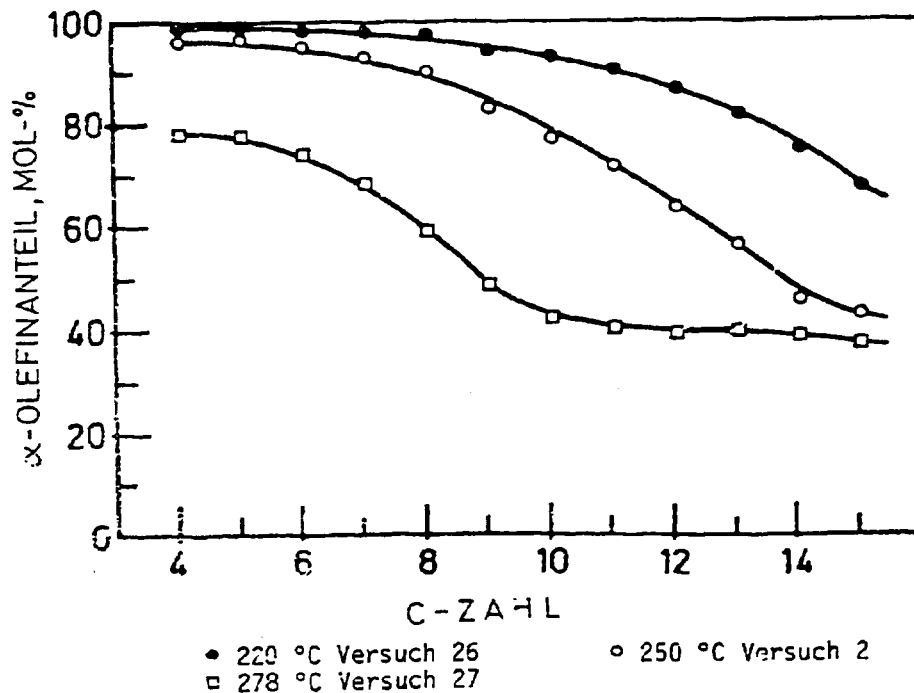


Bild 28: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für drei Reaktionstemperaturen (Katalysator 4, Synthesebedingungen: 10 bar, $H_2/CO = 1,89$, $RG = 550 - 600 h^{-1}$).

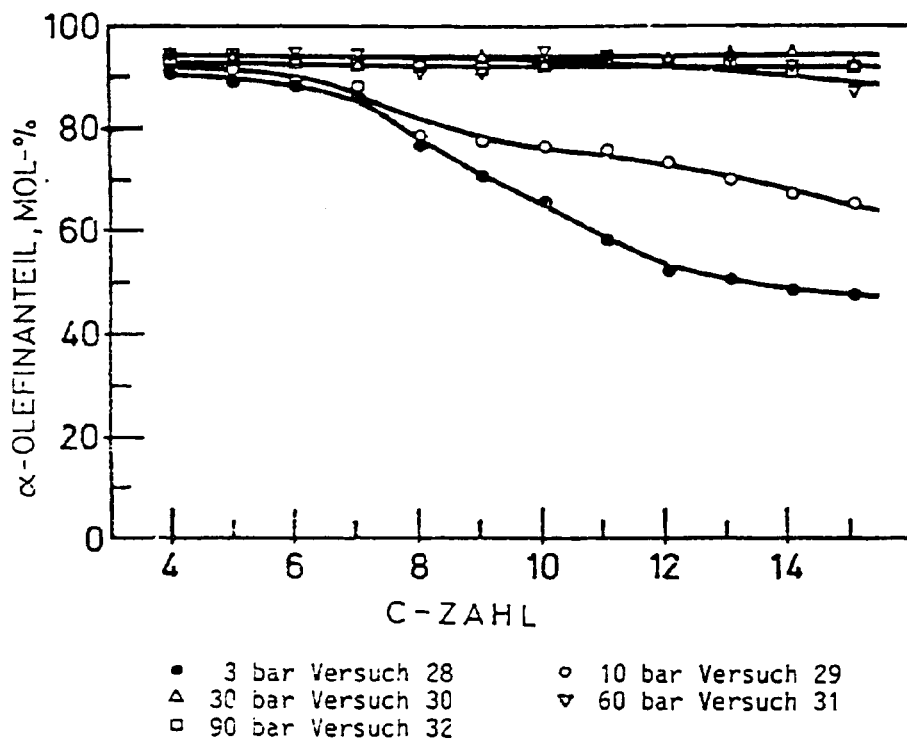


Bild 29: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für verschiedene Reaktionsdrücke (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 220 °C, $H_2/CO = 2,00$, $RG = 200 - 300 h^{-1}$).

Bei erhöhtem CO-Gehalt des Synthesegases wird die sekundäre Isomerisierung der α -Olefine inhibiert (Bild 30). Eine Variation der Raumgeschwindigkeit bleibt so lange ohne Einfluß auf den α -Olefinanteil, wie man sich im Bereich von Bedingungen reiner Olefinprimärselektivität bewegt. Erst bei $48 h^{-1}$ erniedrigt sich die α -Olefinselektivität (Bild 31).

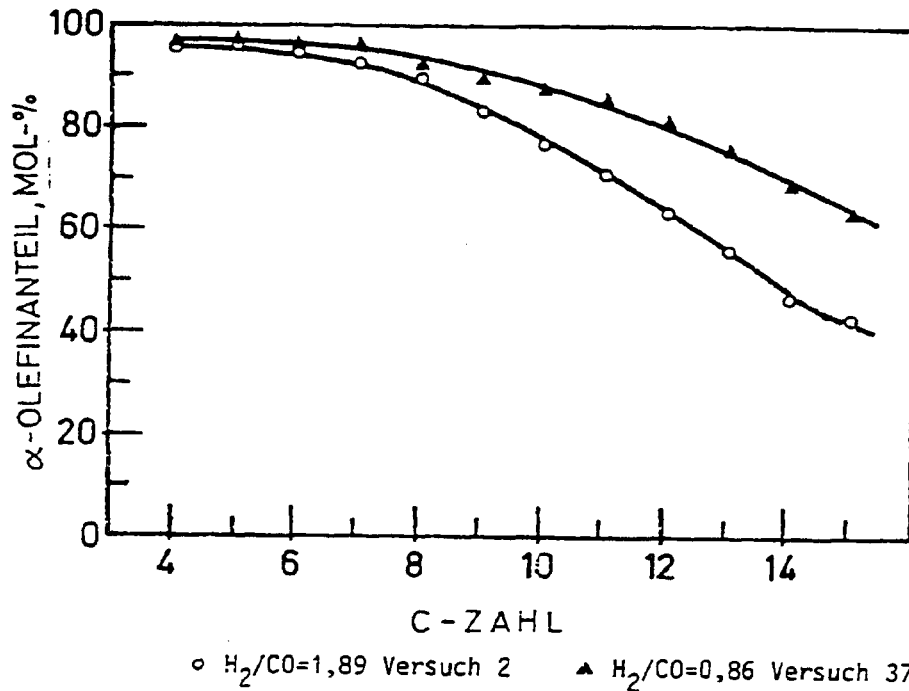


Bild 30: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für zwei Synthesegaszusammensetzungen (Katalysator 4, Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $RG = 550 - 600 \text{ h}^{-1}$).

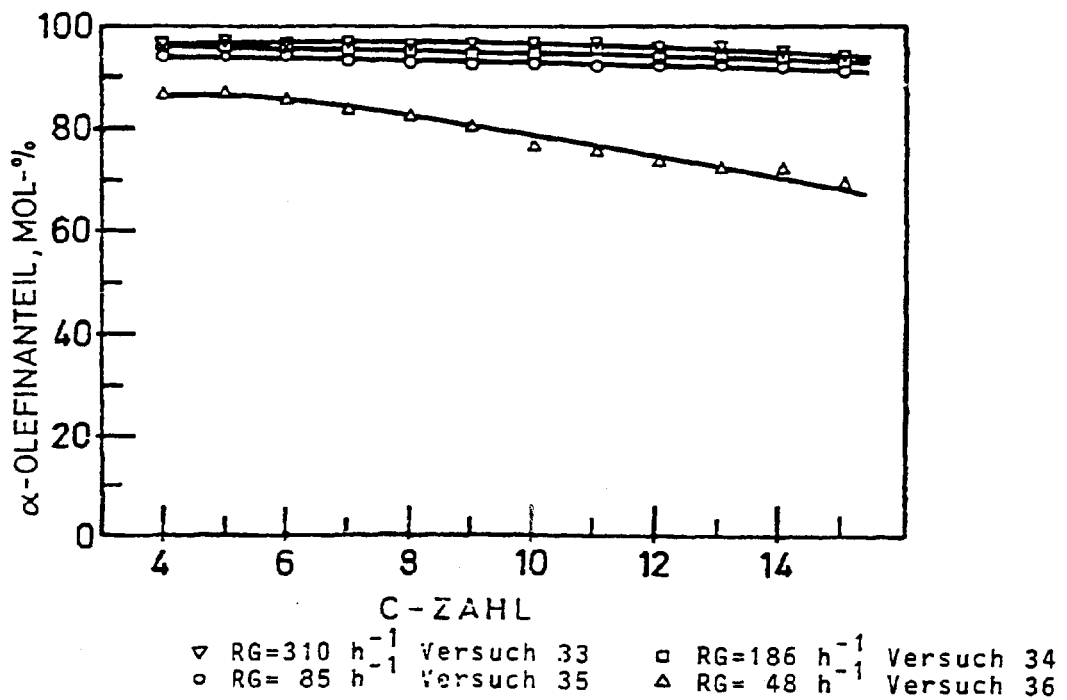


Bild 31: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahlfraktionen für verschiedene Raumgeschwindigkeiten (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 249 °C, 26 bar, $H_2/CO = 2,17$).

Alkohole

Die Selektivität für Alkohole zeigt keine starken Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen. Im Bild 32 sind Verteilungen der Alkohole (in C-% der organischen Verbindungen) für verschiedene Drücke aufgetragen. Durch zunehmenden Druck verändert sich die Form der Verteilungskurven. Hoher Druck begünstigt die Bildung von Alkoholen mit C-Zahlen größer zwei.

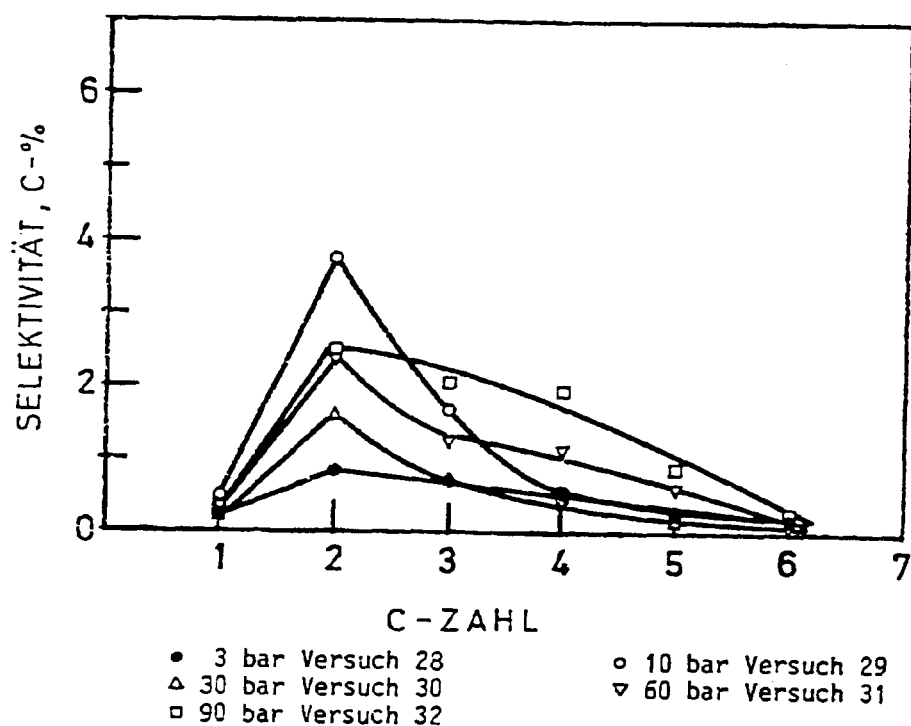


Bild 32: Massenverteilung der Produktalkohole (in C-%) auf C-Zahlfraktionen für verschiedene Reaktionsdrücke (Katalysator 5, Synthesebedingungen: 220 °C, $H_2/CO = 2,00$, $RG = 200 - 300 h^{-1}$).

7.3.3 Anfangsselektivität

Oblicherweise werden Fischer-Tropsch-Synthese-Versuche so durchgeführt, daß zu einer Bedingung Stoffbilanzen und genaue Produktzusammensetzungen erst dann erstellt werden, wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurden dagegen in der Versuchsanfangsphase Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Produktzusammensetzung studiert. In einer herkömmlichen Syntheseapparatur (Abschnitt 4.1) wurden die Versuche mit Kobaltkatalysatoren durchgeführt. Unter Anwendung der für diese Zwecke besonders geeigneten Ampullentechnik der momentanen Probenahme, beginnend mit der Umschaltung von H_2 auf $H_2 + CO$, wurden in bestimmten Zeitabständen Produktproben gesammelt. Die Art der Versuchsdurchführung wurde im Laufe der Versuche weiterentwickelt. Die Reaktionsapparatur wurde modifiziert, um den Startpunkt genauer zu bestimmen. Für die Analyse der anorganischen Gase wurde eine Methode, die von Ampullenproben ausgeht und sich einer gepackten Säule und eines WLD bedient, entwickelt. Zu einer Probenahmezeit wurden jeweils mehrere Ampullenproben in sehr kurzen Zeitabständen genommen. Zur Versuchs-Bilanzierung wurden alle Produktkomponenten auf zwei mengenmäßig genau bekannte inerte Zumischkomponenten des Synthesegases bezogen (Neopentan und Stickstoff). Der Synthesegaseingangsstrom wurde konstant gehalten und über ein geeichtes Flow-Meter (Massendurchflußmesser der Fa. Matheson, Modell 8143) vor dem Reaktor kontrolliert. Der Versuchsauswertung liegen folgende Beziehungen zugrunde:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{NP} \\ \dot{n}_{N_2} \end{pmatrix} \text{ ein} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{NP} \\ \dot{n}_{N_2} \end{pmatrix} \text{ aus}$$

\dot{n} = Molenstrom, mol/min
 NP = Neopentan
 N_2 = Stickstoff
 ein = Synthesegas vor Reaktor
 aus = Produktstrom hinter Reaktor

Da diese Mengenstromverhältnisse für alle Produkte gelten, die aus der gleichen Synthesegasmischung erzeugt werden, können die Peaks im FID-Kapillarchromatogramm über den Neopentanpeak und die Peaks im WLD-Chromatogramm über den Stickstoffpeak auf den Eingangssynthesegasstrom bezogen werden. Für die Bilanzierung gilt ferner:

$$\left(\frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{N_2}} \right)_{\text{ein}} = \text{konstant}; \quad \left(\frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{NP}} \right)_{\text{ein}} = \text{konstant}$$

Aus der Restgasanalyse (auf CO , CO_2 , H_2 ; N_2) lassen sich Umsatzwerte (U_x) und die Ausbeute an CO_2 berechnen.

Für den Umsatz an CO bzw. H_2 gilt:

$$U_x = \frac{\dot{n}_{x,\text{ein}} - \dot{n}_{x,\text{aus}}}{\dot{n}_{x,\text{ein}}} \quad (\text{Index } x \text{ für } CO \text{ oder } H_2)$$

Durch Erweiterung mit \dot{n}_{N_2} erhält man:

$$U_x = \frac{\dot{n}_{x,\text{ein}}/\dot{n}_{N_2} - \dot{n}_{x,\text{aus}}/\dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_{x,\text{ein}}/\dot{n}_{N_2}}$$

Daraus folgt durch Umformen:

$$U_X = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}}}{\left(\frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{ein}}}$$

Die Werte für den Bruch $\left(\frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}}$ ergeben sich aus der Restgasanalyse, wofür gilt:

$$\left(\frac{\dot{n}_{X,\text{aus}}}{\dot{n}_{N_2}}\right) = \left(\frac{\dot{n}_X}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}} = \frac{f_X \cdot F_X}{F_{N_2}}$$

F = Peakfläche
f = WLD-Faktor
(bezogen auf f_{N_2} ,
 f_{N_2} wurde gleich
Eins gesetzt).

Für die Kohlendioxidausbeute (A_{CO_2}) gilt:

$$A_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,\text{aus}} / \dot{n}_{CO,\text{ein}}$$

Auf Stickstoff bezogen folgt:

$$A_{CO_2} = \left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{aus}} / \left(\frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{N_2}}\right)_{\text{ein}}$$

Die Produktausbeute (A_{Pr}) wird über den Neopentanbezug auf der Basis des jeweils in den Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs berechnet:

$$A_{Pr} = \frac{\dot{n}_{C,Pr,\text{aus}}}{\dot{n}_{C,CO,\text{ein}}} = \left(\frac{\dot{n}_{C,Pr}}{\dot{n}_{C,NP}}\right)_{\text{aus}} \cdot \left(\frac{\dot{n}_{C,NP}}{\dot{n}_{C,CO}}\right)_{\text{ein}}$$

\dot{n}_C = molarer Kohlenstoffstrom
Pr = organisches Gesamtprodukt

Den Wert für den Bruch $\left(\frac{\dot{n}_{C,Pr}}{\dot{n}_{C,NP}} \right)_{aus}$ erhält man aus dem Kapillarchromatogramm.

$\left(\frac{\dot{n}_{C,NP}}{\dot{n}_{C,CO}} \right)_{ein}$ ist ein Faktor, der aus der Synthesegaszusammensetzung resultiert.

Ausbeute an Produkt = $A_{Pr} \cdot 100$ in C-% vom Einsatz CO

Die einzelnen Selektivitätswerte werden dann wie vorher beschrieben (Kapitel 6.2) berechnet.

Die Anfangsselectivität wurde zunächst mit einem Eisen-Manganoxid-Katalysator 5 und einem Kobaltkatalysator 29 (100 Co : 18 ThO₂ : 100 Aerosil, in Masseteilen) und nachfolgend in einer weiteren Arbeit mit einem Eisenfällungskatalysator untersucht.

Betrachtet man die Auftragung der Verteilung der Verbindungen im Produktstrom auf C-Zahlfraktionen (in C-%, bezogen auf die Summe der organischen Produkte) (Bild 33,34,35), dann ist festzustellen, daß bei allen Versuchen während der Anfangsphase Methan als Hauptprodukt entsteht.

Es ist allgemein zu erkennen, daß mit der Versuchsdauer die Länge der Kohlenstoffketten zunimmt (steigende α -Werte) und die Methanselectivität abnimmt.

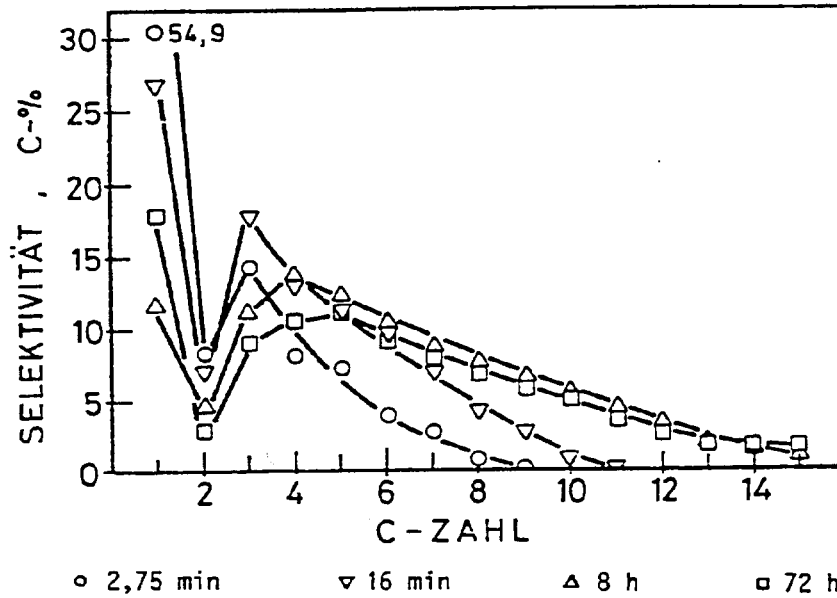


Bild 33: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahl-Fractionen (in C-%) für verschiedene Synthesenzeiten nach Versuchsbeginn.
(Katalysator 29 (100 Co : 18 ThO₂); Synthesebedingungen: 170 °C, 10 bar, H₂/CO = 1,89, RG = 630 - 850 h⁻¹).

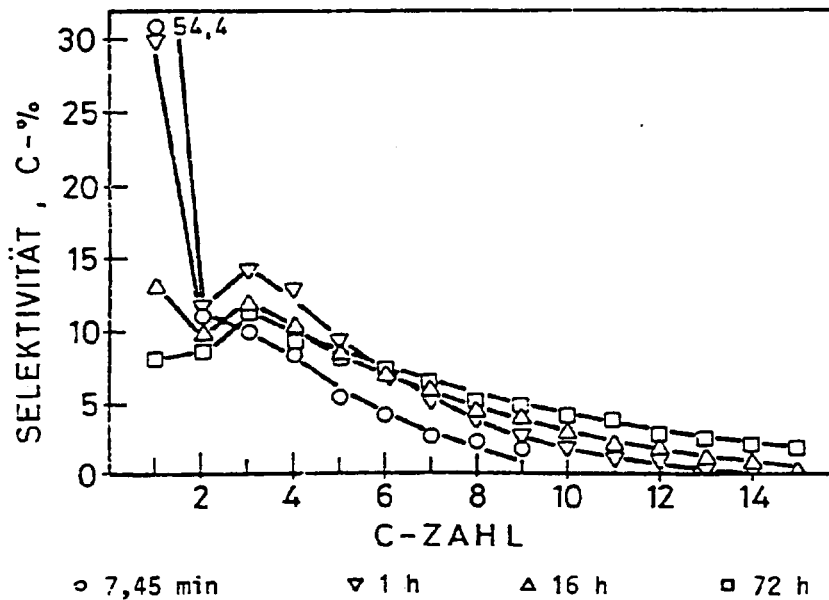


Bild 34: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahl-Fractionen (in C-%) für verschiedene Synthesenzeiten nach Versuchsbeginn.
(Katalysator 5 (100 Fe : 1080 Mn); Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, H₂/CO = 1,99, RG = 640 - 840 h⁻¹).

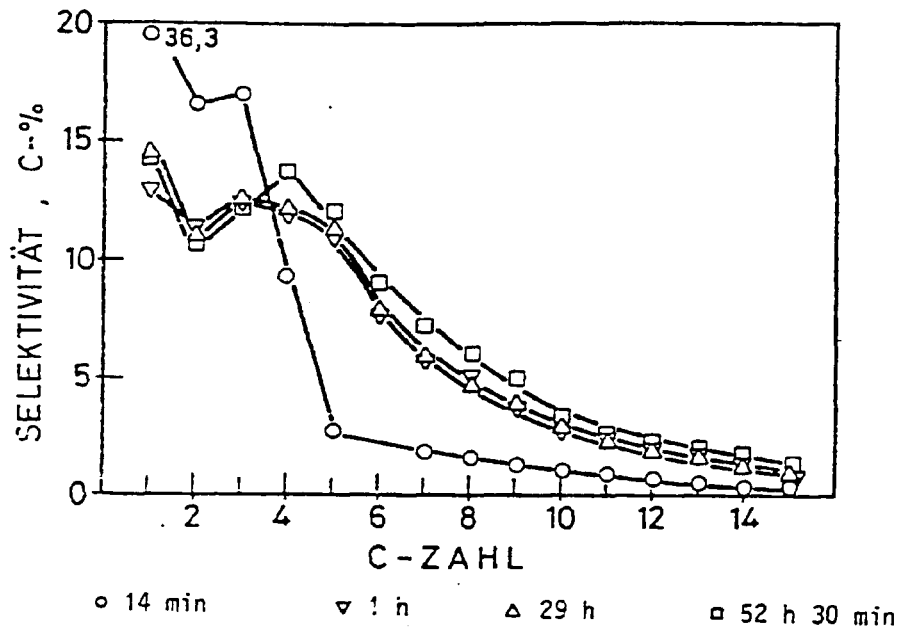


Bild 35: Massenverteilung der Produktkohlenwasserstoffe auf C-Zahl-Fractionen (in C-%) für verschiedene Syntheszeiten nach Versuchsbeginn. (Katalysator 2b (100 Fe); Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 1,71$, $RG = 300 h^{-1}$).

Aus den Diagrammen der Olefingehalte in den Kohlenwasserstoff-C-Zahlfractionen (Bilder 36, 37, 38) ist zu entnehmen, daß auch die stationäre Olefinselektivität sich erst teilweise nach einer langen Versuchszeit einstellt. Insbesondere mit dem Eisen-Manganoxid-Katalysator erstrecken sich diese Änderungen über 1 - 3 Tage. Im stationären Zustand liegt reine Primärolefinselektivität vor. Das bedeutet, daß die Inhibierung der sekundären Olefinhydrierung erst langsam durch Katalysatorveränderungen entwickelt wird. Mit den anderen Katalysatoren verläuft die Selektivitätsänderung in umgekehrter Richtung, nämlich daß die sekundäre Hydrierung der Olefine zunimmt.

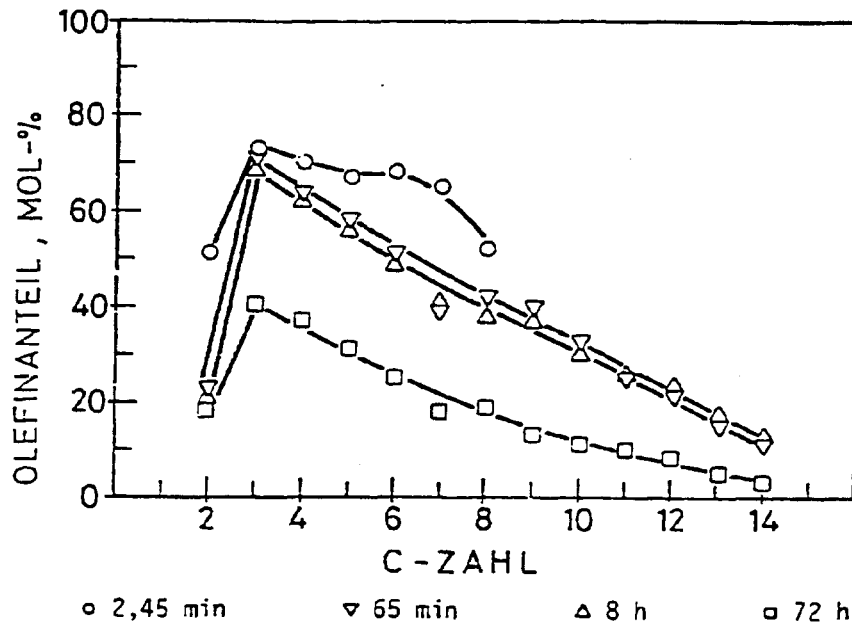


Bild 36: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für verschiedene Synthesenzeiten nach Versuchsbeginn. (Katalysator 29 (100 Co : 18 ThO₂); Synthesebedingungen: 170 °C, 10 bar, H₂/CO = 1,89, RG = 630 - 850 h⁻¹).

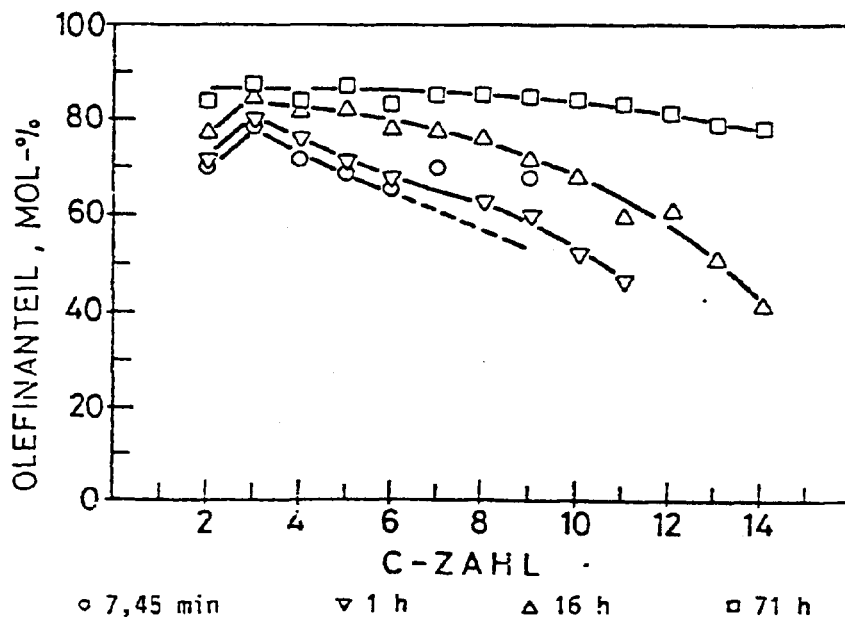


Bild 37: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für verschiedene Synthesenzeiten nach Versuchsbeginn. (Katalysator 5 (100 Fe : 1080 Mn); Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, H₂/CO = 1,99, RG = 640 - 840 h⁻¹).

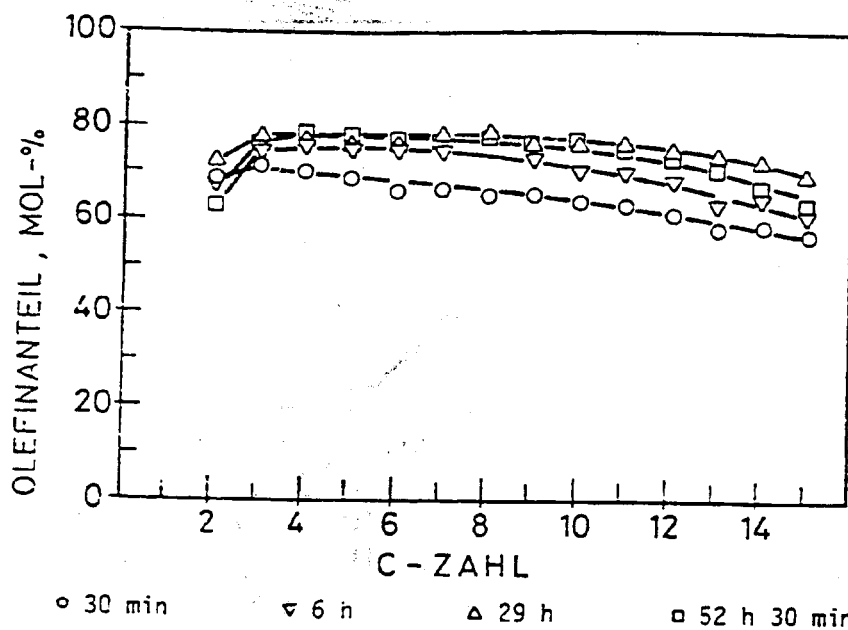


Bild 38: Olefinanteil in den Produkt-C-Zahlfraktionen für verschiedene Synthesedauern nach Versuchsbeginn. (Katalysator 2b (100 Fe); \square thesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 1,71$, $RG = 300 h^{-1}$).

Die Bilder 39, 40, 41 geben den α -Olefinanteil der n-Olefine der jeweiligen Fraktion in Mol-% über der C-Zahl an. Mit zunehmender Versuchsdauer erhöht sich für den Manganoxid-Matrix-Katalysator 5 die α -Olefinselektivität und erreicht im stationären Zustand einen weitgehend C-Zahl-unabhängigen Wert von ca. 97 % der n-Olefine.

Für die anderen Versuche ist dieses Bild noch uneinheitlich und bedarf weiteren Studiums. In der instationären Anfangsphase eines Syntheseversuchs ist mit Fehlmengen der Stoffbilanz zu rechnen. Kohlenstoff könnte in Form von Karbid oder freiem Kohlenstoff sich auf dem Katalysator abscheiden. Außerdem stellt sich erst eine "Gleichgewichtsbeladung" des Katalysators durch Adsorption von Produktmolekülen und Auffüllung von Poren mit flüssigen Komponenten ein. Um diese Fehlmengen zu erfassen, wurde eine getrennte Bestimmung der Ströme an Einsatzkohlenstoff (in Form von CO) und Kohlenstoff in den Produkten durchgeführt (Bild 42).

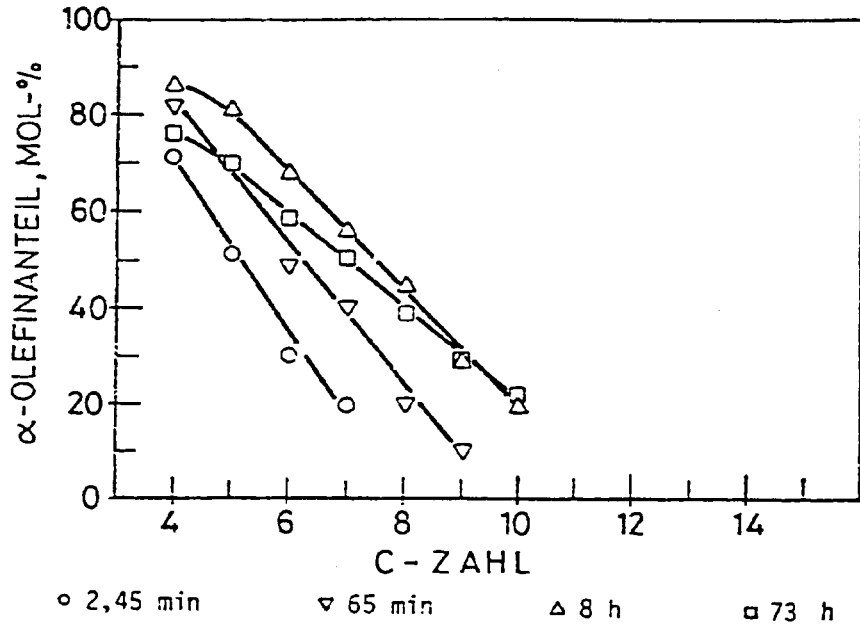


Bild 39: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für verschiedene Synthesezeiten nach Versuchsbeginn.
(Katalysator 29 (100 Co : 18 ThO₂); Synthesebedingungen: 170 °C, 10 bar, H₂/CO = 1,89, RG = 630 - 850 h⁻¹).

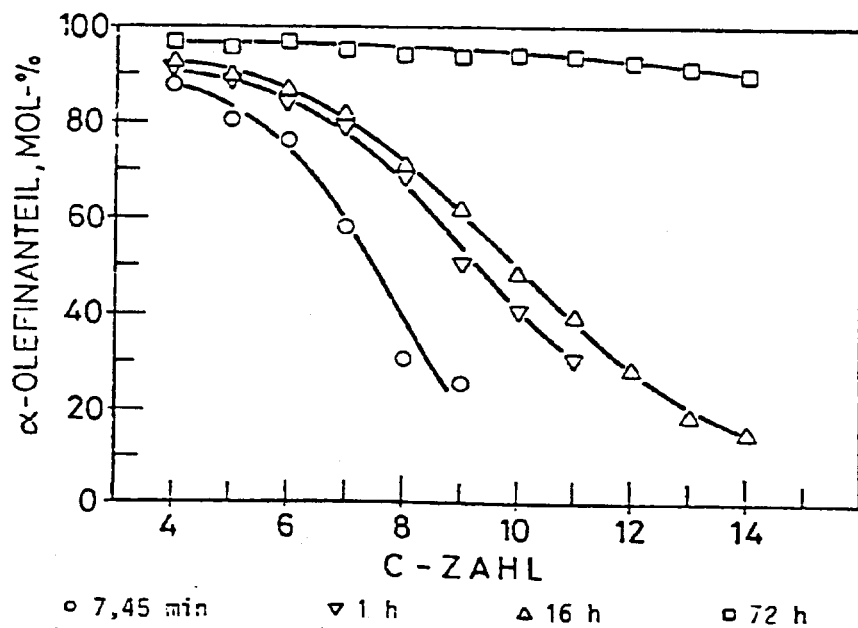
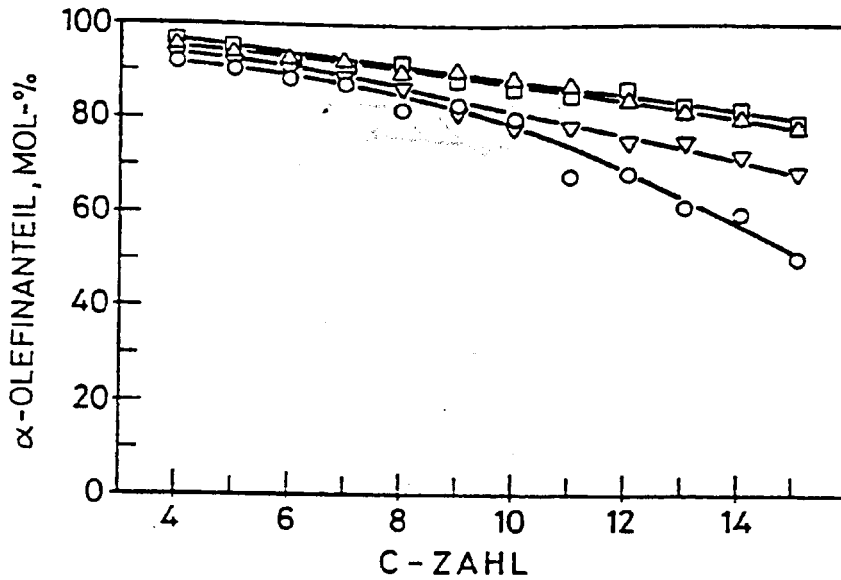


Bild 40: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für verschiedene Synthesezeiten nach Versuchsbeginn.
(Katalysator 5 (100 Fe : 1020 Mn); Synthesebedingungen:



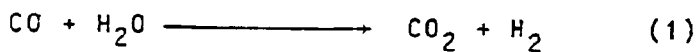
o 30 min ▽ 6 h △ 29 h ◻ 52 h 30 min

Bild 41: α -Olefinanteil der n-Olefine in den Produkt-C-Zahl-Fractionen für verschiedene Synthesezeiten nach Versuchsbeginn.

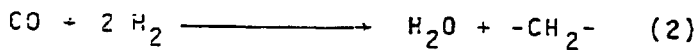
(Katalysator 2b (100 Fe); Synthesebedingungen: 250 °C, 10 bar, $H_2/CO = 1,71$, $RG = 300 h^{-1}$).

Es ist aus Bild 42 zu entnehmen, daß während etwa der ersten 20 Minuten der Kohlenstoff des zuströmenden CO vollständig vom Katalysator aufgenommen wird. Nach etwa einer halben Stunde ist diese Phase der schnellen Kohlenstoffaufnahme beendet, im Zeitraum bis zu 50 Stunden erhöht sich dann der Kohlenstoffanteil im Produktstrom bezogen auf den Eingangsstrom von etwa 70 auf etwa 93 %.

Nach einer halben Versuchsstunde findet man eine Kohlendioxid-Ausbeute, die höher als die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen ist (bezogen auf Kohlenstoff).



Die CO_2 -Ausbeute wird aber durch die H_2O -Menge, die bei der Synthese neben den Kohlenwasserstoffen entsteht, begrenzt:



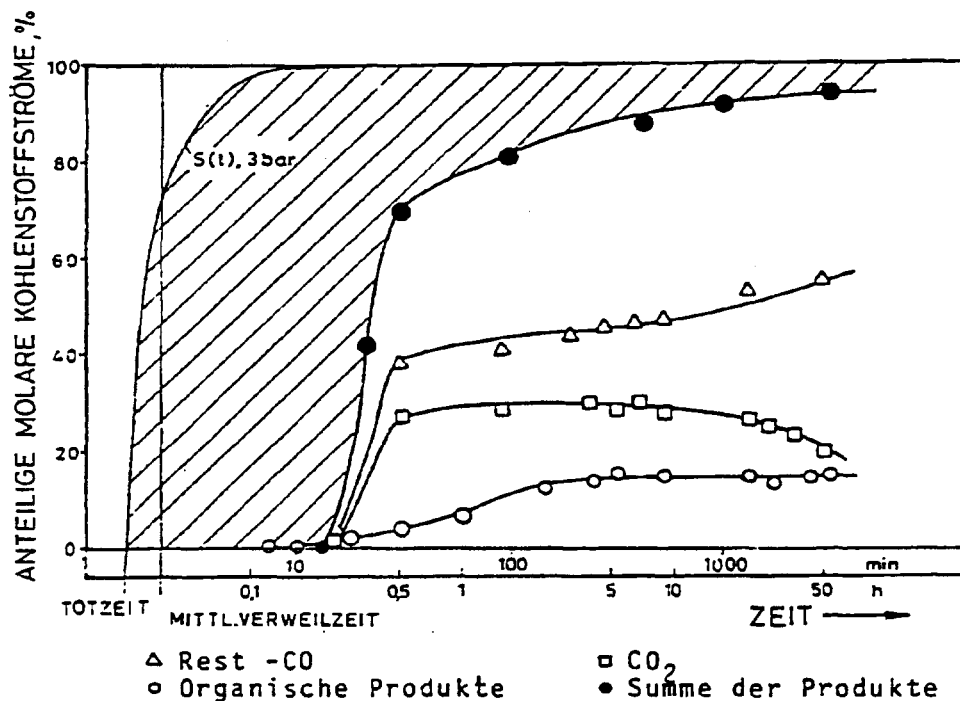


Bild 42: Anteilige molare Kohlenstoffströme in Abhängigkeit von der Versuchsdauer mit dazugehöriger Verweilzeit-Summenkurve $S(t)$.

Versuchsbedingungen: 250 °C, 3 bar, $H_2/CO = 2$,
 $RG = 300 \text{ h}^{-1}$.

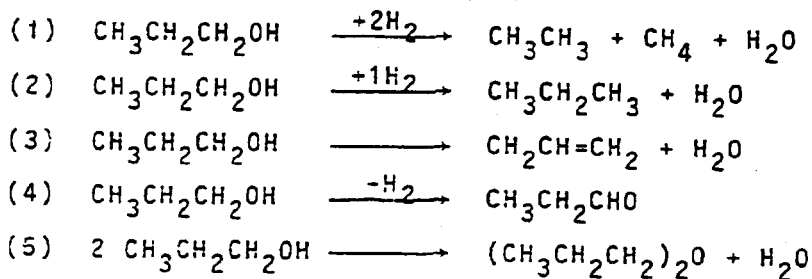
Da in der Anfangsphase wesentlich mehr Kohlenstoff im CO_2 als in organischen Produkten anfällt, ist zu schließen, daß die Differenz als Kohlenstoff auf dem Katalysator abgelagert wird. Diese Differenz ist bemerkenswerterweise auch etwa genau so groß wie die Differenz zwischen Kohlenstoff im Eingangsstrom (100 % im Diagramm) und Kohlenstoff in der Summe der Produkte. Die Annäherung der Kohlenstoffausbeute im CO_2 an die Kohlenstoffausbeute in den organischen Produkten wird dann bei Annäherung an den stationären Zustand erreicht, wo auch keine nennenswerte Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator mehr erfolgt.

7.4 Hydrierende Propanolumsetzung

Zur Charakterisierung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurde als Testreaktion die hydrierende Umsetzung von Propanol ausgewählt. Es wurde die in Abschnitt 4.4 beschriebene Reaktionsapparatur benutzt. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

1. Katalysator 25 (100 Fe : 10 Al₂O₃ : 50 Aerosil : 0,5 K₂CO₃)
2. Katalysator 26 (100 Al₂O₃ : 500 Aerosil : 5 K₂CO₃)
3. Katalysator 27 (100 Fe : 50 Aerosil : 0,5 K₂CO₃)
4. Katalysator 28 (100 Co : 9 ThO₂ : 9 MgO : 100 Aerosil)

Die Katalysatoren 25 und 28 sind Beispiele von Fällungskatalysatoren auf der Basis von Eisen beziehungsweise Kobalt. Katalysator 26 stellt den alkalisierten Träger zu Katalysator 25 dar. Beim Fe-Katalysator 27 wurde im Vergleich zu Katalysator 25 das Al₂O₃ weggelassen. Bei der Umsetzung von Propanol-1 an diesen Katalysatoren sind Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Spaltreaktionen zu erwarten, die sich durch folgende Gleichungen beschreiben lassen:



Außerdem können je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen noch Reaktionen auftreten, die zur Bildung kleiner Mengen an Spalt- oder Aufbauprodukten führen. Tabelle 12 macht den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung des Katalysators und Selektivität der Umsetzung erkennbar. Am Fe-Fischer-Tropsch-Katalysator 25 treten die Reaktionen (2) und (3) auf, die zu C₃-Paraffinen und -Olefinen führen, deren Mengenverhältnis im Produkt dann von den Reaktionsbedingungen abhängt. Am Al₂O₃-Katalysator 26 entstehen hauptsächlich Propen und Dipropylether, wobei ein Teil des Propens auch über den primär erzeugten Ether gebildet werden kann. Die Aktivität des Katalysators für diese Reaktion wurde durch Einsetzen von Dipropylether bestätigt. Am Co-Fischer-Tropsch-Katalysator 28 finden alle erwähnten Reaktionen außer der Olefinbildung statt, wobei die Selektivität stark temperaturabhängig ist. Auch im Falle des Co-Katalysators ist es wahrscheinlich, daß ein Teil der Kohlenwasserstoffe durch Spaltung von primär gebildetem Ether entsteht.

Es wurden außer der Temperatur auch die effektive Verweilzeit und die Partialdrücke $p_{\text{Propanol}}^{\text{ein}}$ und p_{H_2} variiert. Weiterhin wurde der spezifische Einfluß des Wassers, das auch als Reaktionsprodukt auftritt, sowie der Komponenten CO und NH₃ untersucht. Diese Versuche sollten eine Zuordnung der Teilreaktionen zu bestimmten Typen aktiver Katalysatorzentren ermöglichen. Im Vergleich zu früheren Versuchen /24/ mit einem Pulsreaktor wird im Integralreaktor eine höhere Reproduzierbarkeit erreicht.