



DE86770151

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

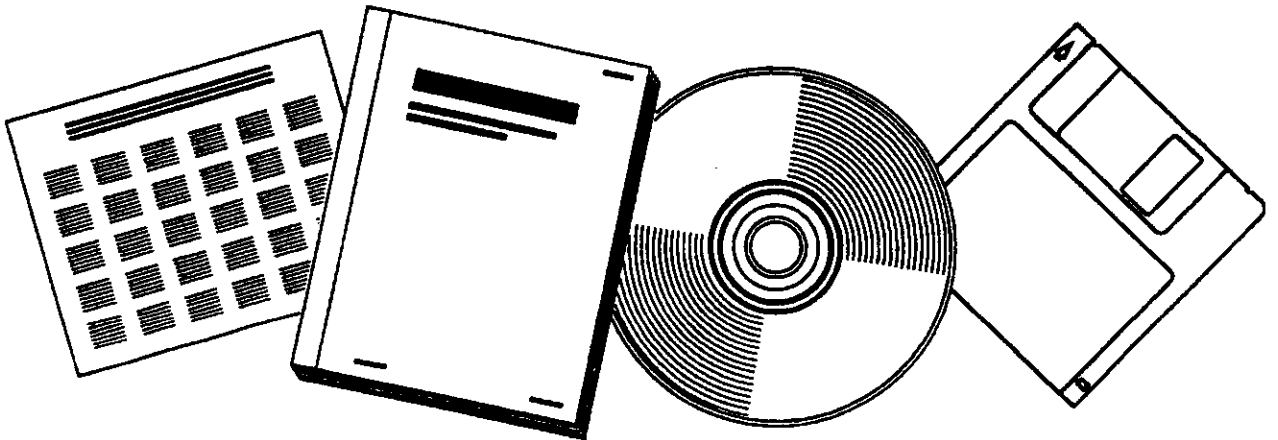
---

---

# KINETIC INVESTIGATIONS ON FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS WITH SUSPENDED CATALYSTS

OLDENBURG UNIV. (GERMANY, F.R.),  
FACHBEREICH 9 - CHEMIE

17 DEC 1985



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
National Technical Information Service

---

---

Kinetische Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese an  
suspendierten Katalysatoren


Von

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften angenommene Dissertation

von

Dipl.-Chem. Ryoji Kokuun

geb. am 16. Juli 1947

  
DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED  
FOREIGN SALES PROHIBITED

Referent: Prof. Dr. W.-D. Deckwer

Korreferent: Prof. Dr. E. Zeeck

Tag der Disputation: 17.12.1985

### Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1982 bis 1985 in Fachbereich Chemie, Fachrichtung Technische Chemie, der Universität Oldenburg unter der Leitung von Professor Dr. W.-D. Deckwer.

Herrn Professor Dr. W.-D. Deckwer möchte ich sehr für die intensive Betreuung der Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen danken.

Herrn Prof. Dr. E. Zeeck danke ich für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Drs. A. Brähm, S. Ledakowicz und H. Nettelhoff, E. Sanders und P. Ochsmann danke ich für die vielseitige Unterstützung bei der Durchführung der Messungen und ihrer Analyse.

Für die finanzielle Unterstützung gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Für die Überlassung von Katalysatoren danke ich der Schering AG und Herrn Professor Dr. A. Ralek von der TU Berlin sowie für die Lieferung von Hartparaffin den Chemischen Werken HÜls.

## Abstract

The kinetic of the Fischer-Tropsch synthesis on suspended catalysts was studied in a gradientless reactor under exclusion of any mass transfer limitations. A K promoted precipitated Fe catalyst and a Fe/Mn matrix catalyst were employed. The measurements were done under variation of temperature, pressure, gas flow rate and  $H_2/CO$  inlet ratio (I).

On the basis of the comprehensive experimental rate data, which revealed a reasonable reproducibility even for different catalyst charges, a discrimination among rival kinetic models could be achieved. At low values of I ( $\leq 0,8$ ) the Fe/K-catalyst has a high activity with regard to the consecutive shift reaction. Under such conditions all the rate data can be described uniformly and consistently by a kinetic law which is based on enol-complex theory and additionally considers competitive chemisorption of  $CO_2$ . At higher values of I ( $\geq 1$ ) rate inhibition by  $CO_2$  is not observable, instead inhibition by chemisorption of product water comes into play. In this case the rate data follow a kinetic expression which can be derived from both the carbide theory and the CO insertion mechanism. When analysing the data obtained from the Fe/Mn catalyst simultaneous adsorption of  $CO_2$  and  $H_2O$  has to be introduced for describing the data reasonably. However, pressure increase transforms the original catalyst in another modification with drastically different activity and selectivity properties.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese an suspendierten Katalysatoren in einem gradientenfreien Reaktor unter Ausschluß von Stofftransporthemmungen untersucht. Es wurde ein Fe-Fällungskontakt promotiert mit K (Fe/K) und ein ebenfalls gefällter Fe/Mn-Katalysator eingesetzt. Die Messungen wurden unter Variation von Temperatur, Druck, Gasgeschwindigkeit und  $H_2/CO$ -Eingangsgaszusammensetzung (I) durchgeführt.

Auf der Basis der umfangreichen experimentellen Reaktionsgeschwindigkeitsdaten, die selbst für verschiedene Katalysatorchargen eine brauchbare Reproduzierbarkeit aufweisen, kann zwischen unterschiedlichen kinetischen Modellansätzen unterschieden werden. Für den Fe/K-Kontakt wird bei niedrigen Werten für I ( $\leq 0,8$ ) eine hohe Aktivität für die der Synthesereaktion nachgelagerten Shiftreaktion beobachtet. Unter solchen Bedingungen lassen sich alle Meßdaten mit einem aus der Enol-Komplex-Theorie herleitbaren Ansatz erfassen, der eine Hemmung durch konkurrierende  $CO_2$ -Chemisorption in Rechnung stellt. Bei hohen Werten für I ( $\geq 1$ ) verschwindet die  $CO_2$ -Hemmung, stattdessen wird Inhibierung durch Chemisorption von Produktwasser beobachtet. Die Daten für den Fe/K-Kontakt lassen sich unter diesen Bedingungen durch ein Gesetz erfassen, das auf Basis der Carbidgeometrie bzw. dem CO-Insertionsmechanismus, abgeleitet werden kann. Für den Fe/Mn-Kontakt wird simultane Chemisorption von  $CO_2$  und  $H_2O$  beobachtet. Durch eine einmalige Druckerhöhung wurde der ursprünglich eingesetzte Katalysator jedoch irreversibel in eine andere Form überführt, die sich in der Aktivität und den Selektivitätseigenschaften deutlich unterscheidet.

INHALT

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die Fischer-Tropsch-Synthese	6
2.1 Stöchiometrie	6
2.2 Gleichgewichtslage	7
2.3 Katalysatoren	9
2.4 Produktverteilung	11
2.5 Kinetik	15
3. Problemstellung und Zielsetzung	19
4. Experimenteller Teil	21
4.1 Syntheseapparatur	21
4.2 Eingesetzte Katalysatoren	24
4.3 Analytik	25
4.4 Meßprogramm	26
5. Meßdatenauswertung	29
5.1 Gaszusammensetzung, Verbrauchsver- hältnis und Umsätze	29
5.2 Molenbrüche am Ausgang bzw. im Reaktor	31
5.3 Bilanzierung und globale Produkt- verteilung	32
5.4 $H_2O$ -Molenbruch am Ausgang	36
5.5 Messungen mit Zudosierung von $H_2O$ im Eingangsgas	37
5.6 Berechnung der Gelöstgaskonzentration	42
5.7 Berechnung der Reaktionsgeschwindig- keiten	43
6. Phänomenologische Darstellung typischer Meßergebnisse	45
6.1 K-promotierter Eisenfällungskatalysator	45
6.2 Eisen/Mangan-Matrixkatalysator	52
6.3 Wassergasverschiebungsgleichgewicht und Gesamtstöchiometrie	62

	Seite
7. Kinetische Analyse der Meßdaten	71
7.1 Fe/K-Katalysator	72
7.1.1 Prüfung auf Reaktion 1. Ordnung	72
7.1.2 Inhibierung der Synthesegeschwindigkeit durch Kohlendioxid	76
7.1.3 Inhibierung durch Produktwasser	80
7.1.4 Zusammenfassung und Diskussion	84
7.2 Fe/Mn-Matrixkatalysator	89
6. Zusammenfassung	95
9. Symbolverzeichnis	99
10. Literaturverzeichnis	102



## 1. Einleitung

Bis vor 25 bis 30 Jahren war Kohle die wesentliche Kohlenstoffquelle für die gesamte organische chemische Industrie. Die wichtigsten aus diesem Basisrohstoff gewinnbaren Primärchemikalien stellten Synthesegas und Acetylen dar. Als Aromatenquelle diente der bei der Verkokung anfallende Teer.

Große Bedeutung - damals wie auch heute wieder - hat die Gewinnung von synthetischen Treibstoffen aus Kohle, die wiederum auch als Basisrohstoffe einer industriellen organischen Chemie angesehen werden können. Nach der heutigen Terminologie unterscheidet man bei den Kohleveredelungsverfahren vereinfacht zwischen direkter und indirekter Kohleverflüssigung, s. Abb. 1.1. Bei der direkten Kohleverflüssigung wird die Kohle in einem prozeßstämmigen Öl suspendiert und bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hydriert. Dabei wird das statistische Polymer "Kohle" gespalten und insbesondere Heterostome (O, N, S) entfernt, wobei ein erheblicher Teil des angebotenen Wasserstoffs verbraucht wird. Neben Gasen (bevorzugt niedere Paraffine aus der hydrierenden Abspaltung von Seitenketten) fallen bei der direkten Verflüssigung aromatenreiche Kohlenwasserstoffgemische an, die bevorzugt als klopffeste Vergaserkraftstoffe einsetzbar sind, aber auch als Aromatenquelle für die chemische Industrie verwendbar sind.

Während bei der direkten Kohleverflüssigung die ursprüngliche Struktur der Kohle bis zu einem gewissen Grade aufrecht erhalten bleibt, insbesondere was den aromatischen Charakter ausmacht, so wird bei der indirekten Kohleverflüssigung das "Kohlenmolekül" total zerstört, indem die Kohle vergast wird. Speziell bei modernen Kohlevergasern sind hier die Prozeßbedingungen der Art, daß als alleinige Vergasungsprodukte nur CO und H<sub>2</sub> auftreten. Kohlevergaser der sogenannten 2. Generation (Shell-Koppers, Lurgi-BCC, Texaco) arbeiten bei hohem thermischen Wirkungsgrad (ca. 70%) und liefern ein CO-reiches Synthesegas (H<sub>2</sub>/CO = 0,6 - 0,7).

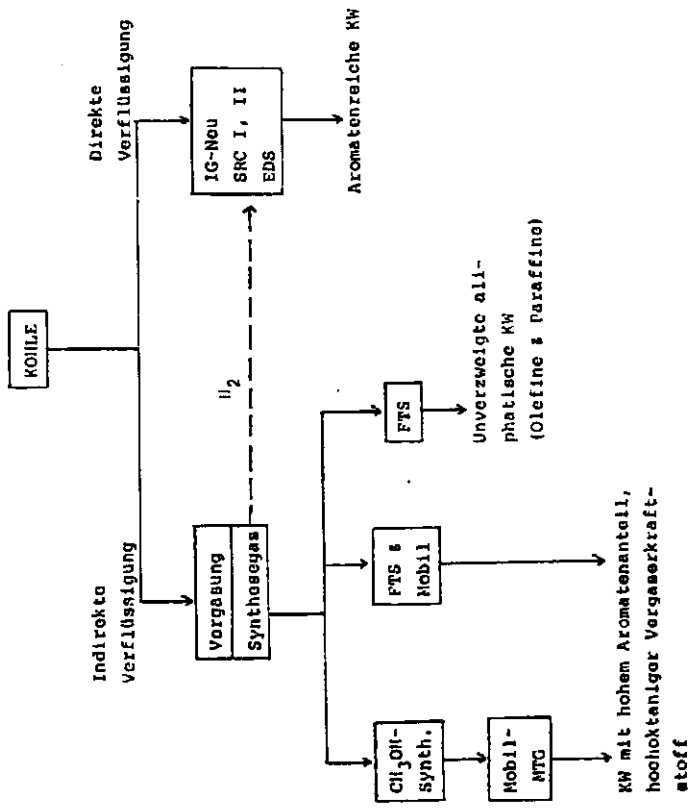


Abb. 1.11 Verfahrensweg der direkten und indirekten Kohleverflüssigung

4

Unter Synthesegas kann jede Mischung aus CO und H<sub>2</sub> verstanden werden, da über das Wassergasverschiebungsgleichgewicht



jedes Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO einstellbar ist. Sowohl CO als auch H<sub>2</sub> finden in der organischen und anorganischen industriellen Chemie breite Anwendung, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Die Verflüssigung von Synthesegas zu Treibstoffen bzw. Chemierohstoffen kann auf zwei Wegen erfolgen, entweder über die Methanol- oder die Fischer-Tropsch-Synthese. Bei der indirekten Verflüssigung mit der Vergasung als ersten Schritt können auch asche- und schwefelreiche Kohlen umgesetzt werden, was einen besonderen Vorteil der indirekten Verfahrensweise darstellt. Es ist jedoch unschlüssig, welcher der beiden Routen vom wirtschaftlichen Standpunkt aus z.Zt. eindeutig der Vorzug zu geben ist. Der prinzipielle Unterschied zwischen direkter und indirekter (FTS) Kohleverflüssigung wird nochmals an Hand von Abb. 1.2 deutlich. Hier sind die verschiedenen Verfahrensrouten auf der Basis der H/C und O/C-Verhältnisse dargestellt.

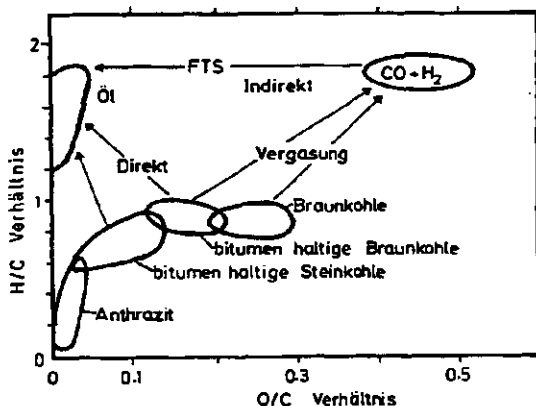


Abb. 1.2: Zusammensetzung von Kohle und Kohleverflüssigungsprodukten

Zur Zeit wird die Fischer-Tropsch-Synthese nur in Südafrika durchgeführt, wobei die preiswert gewinnbare Kohle in klassischen Lurgi-Druckvergasern vergast wird und das gereinigte Synthesegas in der Flugstaubwolke an einem Katalysator auf Magnetitbasis umgesetzt wird (Syntholverfahren der SASOL). Seit den drastischen Ölpreiserhöhungen in 1973 und 1978 hat jedoch eine Rückbesinnung auf den Basisrohstoff Kohle eingesetzt, da sich absehen läßt, daß bei weiteren Preissteigerungen die Kohleveredlungsverfahren in naher Zukunft wirtschaftlich konkurrenzfähig werden können. Auch angesichts der begrenzten Ölreserven und den diesen gegenüberstehenden großen Reserven an abbauwürdiger Kohle, ist langfristig eine Substitution des Mineralöls durch Kohle unumgänglich.

Nach der ersten Ölkrise in 1973 konzentrierten sich die FE-Arbeiten auf dem Gebiet der Kohleveredlungsverfahren auf folgende Schwerpunkte

- Entwicklung neuer bzw. modifizierter direkter Verflüssigungsverfahren unter reduzierten Prozessbedingungen (Druckabsenkung, z.B. New German (auch IC-Neu) Technology)
- Demonstration moderner Vergasungsverfahren
- Entwicklung neuer Katalysatoren und Prozessvarianten mit dem Ziel die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) zu verbessern
- Aufbau einer C<sub>1</sub>-Chemie, um Prozesse, die z.Z. auf Basis niedriger Olefine durchgeführt werden, langfristig zu substituieren.

In diesem Zusammenhang ist auch auf die Entwicklung neuer Zeolithe von Typ ZSM-5 hinzuweisen, an denen Methanol (C<sub>1</sub>-Baustein aus Synthesegas) zu hochoktanigem Vergaserkraftstoff umgesetzt werden kann (Mobil-MTG-Verfahren). An diese zeolithischen Katalysatoren können jedoch auch Produktpaletten, wie sie bei der FTS anfallen, umgesetzt werden, wobei ebenfalls Vergaserkraftstoff anfällt. Die Kombination von FTS und Mobilverfahren hat den großen Vorteil, daß CO-reiche Synthesegase, wie sie moderne Vergaser liefern, direkt umsetzbar sind. Die FTS ersetzt hier Konvertierung und Methanolsynthese. Welche der verschiedenen in der Diskussion und

Entwicklung befindlichen Prozeßvarianten sich durchsetzen werden, bleibt abzuwarten.

## 2. Die Fischer-Tropsch-Synthese

1926 wurde von Franz Fischer und Hans Tropsch die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff entdeckt. Diese jetzt allgemein als Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) benannte Reaktionsfolge wird durch Übergangsmetalle katalysiert. Sie liefert bevorzugt unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, als Nebenprodukte entstehen auch sauerstoffhaltige Verbindungen. Die Produktpalette ist als außerordentlich breit zu bezeichnen, sie reicht von  $\text{CH}_4$  bis zu wachsförmigen Kohlenwasserstoffen.

In Form der Normaldrucksynthese an Co-Katalysatoren erreichte die FTS relativ frühzeitig industrielle Maßstäbe. Bereits 1936 erreicht die Anlagenkapazität 200 000 t/a; 1944 betrug sie in Deutschland 600 000 t/a bei einer Weltkapazität von 1,1 Mio. t/a. Zur Zeit wird die FTS in industriellem Maßstab nur bei SASOL in Südafrika durchgeführt. Neben dem ARGE-Festbett-Verfahren wird der Synthol-Prozess eingesetzt, wobei die Reaktion am Katalysator im hochexpandierten Wirbelbett stattfindet (SASOL II und III). Das Syntholverfahren liefert überwiegend Vergaserkraftstoff.

### 2.1 Stöchiometrie

Wenn man annimmt, daß bei der FTS bevorzugt höhere Kohlenwasserstoffe entstehen, so lassen sich diese durch die Zusammensetzung ( $-\text{CH}_2-$ ) charakterisieren. Die Stöchiometrie der FTS lautet in diesem Fall:



Die Umsetzung ist mit  $\Delta_R H = -165 \text{ kJ/mol}$  stark exotherm. Ca. 25% des Energieinhalts des Synthesegases werden bei der FTS freigesetzt. An vielen Katalysatoren, besonders an alkali-promotierten Fe-Katalysatoren, wird das bei der FTS als Nebenprodukt gebildete Wasser mit überschüssigem CO umgesetzt



Bei dieser ebenfalls exothermen Gleichgewichtsreaktion handelt es sich um die bekannte Wassergasverschiebungsreaktion. Wird alles Produktwasser umgesetzt, dann folgt für die FTS aus Gl. (2.1) und (2.2)



Während für Reaktion (2.1) das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis bei 2 liegt, sinkt dieses bei vollständiger Konvertierung des Produktwassers auf 0,5 für Gl. (2.3). Katalysatoren mit hoher Wasserkonvertierungsaktivität sind deshalb besonders für die Umsetzung CO-reicher Synthesegase geeignet. Solche Synthesegase (mit  $\text{H}_2/\text{CO} = 0,6 - 0,7$ ) fallen bei modernen Kohlevergasern der sogenannten 2. Generation an.

Die Methanbildung nach



ist i.a. unerwünscht. Von einigen Autoren werden von der FTS unabhängige Mechanismusvorstellungen diskutiert und gesonderte kinetische Ansätze benutzt, um die oft starke  $\text{CH}_4$ -Bildung in Rechnung zu stellen.

Als unerwünschte Nebenreaktion kann bei der FTS auch die Boudouard-Reaktion



ablaufen, wobei der abgeschiedene Kohlenstoff leicht zu Desaktivierung des Katalysators Anlaß gibt.

Sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen in nennenswertem Ausmaß nur an speziellen Katalysatoren z.B. nitridierten Fe-Schmelzkontakten /1, 2/. Die Formulierung entsprechender stöchiometrischer Gleichungen erfolgt rein formal /3/.

## 2.2 Gleichgewichtslage

Wie schon angeführt, ist die FTS stark exotherm, die Bildung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wird thermodynamisch

besonders bei niederen Temperaturen begünstigt, während hohe Temperaturen die  $\text{CH}_4$ -Bildung fördern. Thermodynamische Betrachtungen über eine Vielzahl der bei der FTS ablaufenden Einzelreaktionen findet man bei K&S1bel und Ralex /3/ und Schulz und Gronje /4/. Ausgewählte Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der pro umgesetztes CO auftretenden freien Reaktionsenthalpie zeigt Abb. 2.1. Die  $\text{CH}_4$ -Bildung stellt im gesamten T-Bereich die thermodynamisch favorisierte Reaktion dar.

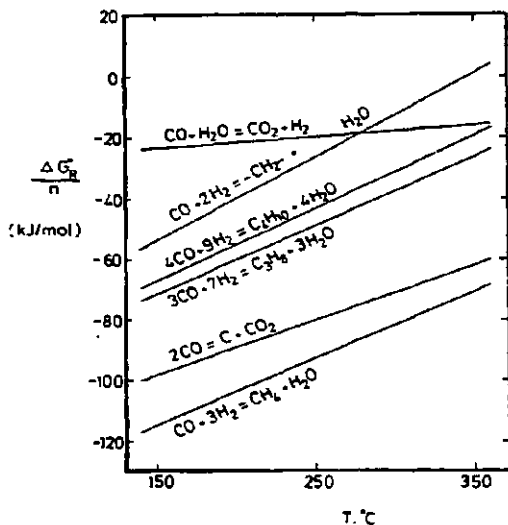


Abb. 2.1: Freie Reaktionsenthalpie für die Bildung von Kohlenwasserstoffen (bezogen auf C-Zahl) in Abhängigkeit von der Temperatur

Durch die Untersuchung der thermodynamischen Gleichgewichtslage einzelner Reaktionen ist es nur möglich, relativ weiche Schlussfolgerungen über die Produktverteilung bei der FTS zu



erhalten. Genauere und vom thermodynamischen Standpunkt aus quantitative Rückschlüsse über die Verteilung der Reaktionsprodukte bzw. das Ausmaß der einzelnen Reaktionen sind nur durch simultane Gleichgewichtsberechnungen möglich. Diese sind mathematisch relativ aufwendig. Kürzlich wurden solche Simultanberechnungen zur FTS jedoch von Stenger und Askonas /5/ vorgestellt. Dabei zeigte sich interessanterweise, daß die berechnete Produktverteilung mit der aus mechanistischen Überlegungen ableitbaren Schulz-Flory-Verteilung praktisch übereinstimmt und damit auch mit der Mehrzahl experimentell beobachteter Produktspektren.

### 2.3 Katalysatoren

Für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas eignen sich Katalysatoren auf der Basis von Fe, Co, Ni und Ru. Die optimalen Einsatzbereiche dieser Katalysatoren lassen sich nach Pichler /6/ in einem Druck-Temperatur-Diagramm darstellen, welches in Abb. 2.2 wiedergegeben ist. Kontakte auf Basis von Ni sind besonders zur Methanisierung geeignet, während an Ruthenium bei hohen Drücken und relativ tiefen Temperaturen die Bildung von Polymethylon (Polyethylen) erfolgt. Paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt an Fe- und Co-Kontakten gebildet. Technisch interessant (weil preiswert) sind besonders Katalysatoren auf Basis von Eisen. So verlaufen auch die in SASOL durchgeführten FT-Prozesse ausschließlich an preiswerten Fe-Kontakten ab.

Für alle aufgeführten katalytisch wirksamen Metalle gilt generell, daß sie eine hohe Hydrieraktivität und die Fähigkeit zur Bildung von Metallcarbonyl-Komplexen besitzen. Bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken tritt eine Tendenz zur Bildung von Metallcarbonylen auf, während hohe Temperaturen und niedrige Drücke die Bildung von Methan begünstigen.

Speziell bei Eisenkatalysatoren verwendet man zusätzlich Stoffe mit einer strukturellen oder chemischen Promotorwirkung. Als strukturelle Promotorwirkung bezeichnet man die Ausbildung einer großen inneren Oberfläche /3/ und die Hem-

mung der Rekristallisation der katalytisch aktiven Phase. Solche Promotoren sind schwer reduzierbare Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  /7, 8/. Chemische Promotoren üben eine elektronische Wechselwirkung aus, die die Reaktionsgeschwindigkeit und das Produktspektrum beeinflusst. So bewirken schon geringe Mengen an Alkalioxiden ( $\text{K}_2\text{O}$ ) eine Verringerung des Methananteils und eine Erhöhung des Olefinanteils. Zusätze von Cu bzw. Cu-Oxiden erleichtern die Reduzierbarkeit des Katalysatorgrünkorns.

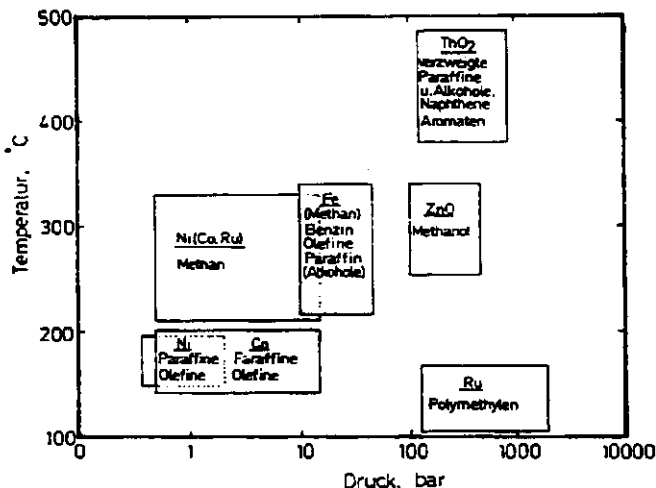


Abb. 2.2: T- und p-Bereich für verschiedene zur CO-Verdrierung eingesetzte Katalysatoren nach Pichler und Hector /6/

## 2.4 Produktverteilung

Obwohl über die FTS noch durchaus unterschiedliche mechanistische Vorstellungen existieren, ist es heute unumstritten, daß die FTS nach einem polymerisationsähnlichen Ablauf erfolgt. /9,10/. Die Anlagerung polymerisationsfähiger reaktiver  $C_1$ -Spezies an adsorbierte C-Ketten läßt sich durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  beschreiben

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.6)$$

wobei  $r_p$  die Wachstumsgeschwindigkeit ist und  $r_t$  die Geschwindigkeit für den Kettenabbruch darstellt. Unter diesen Bedingungen läßt sich das Produktspektrum dann durch die Schulz-Flory-Verteilung erfassen:

$$S_i = (1 - \alpha)^2 \cdot i \cdot \alpha^{i-1} \quad (2.7)$$

wobei  $S_i$  die Selektivität des Produkts mit der C-Zahl  $i$  bezeichnet.

Tatsächlich kann die Produktverteilung der FTS durch Gl. (2.7) recht gut beschrieben werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 2.3 für die an einem in Suspensionsphase eingesetzten Fe/Mn-Katalysator /11/ erhaltene Produktverteilung (C-Zahl), wobei sich die Auftragung durch logarithmieren von Gl. (2.7) ergibt

$$\log \frac{S_i}{i} = 2 \log (1 - \alpha) - (i - 1) \log \alpha \quad (2.8)$$

Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung ergibt sich für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,675$ . Abweichungen von der Schulz-Flory-Verteilung beobachtet man häufig im Bereich  $C_1$  und  $C_2$  sowie bei höheren C-Zahlen ( $> 12$ ). Die Abweichungen bei niedrigeren C-Zahlen sind auf die Nichtberücksichtigung sauerstoffhaltiger Verbindungen und die gesonderte  $CH_4$ -Bildung bzw. den nicht voll ausgebildeten Polymerisationsvorgang zurückzuführen. Erhöhte Massenanteile bei