



DE86751965

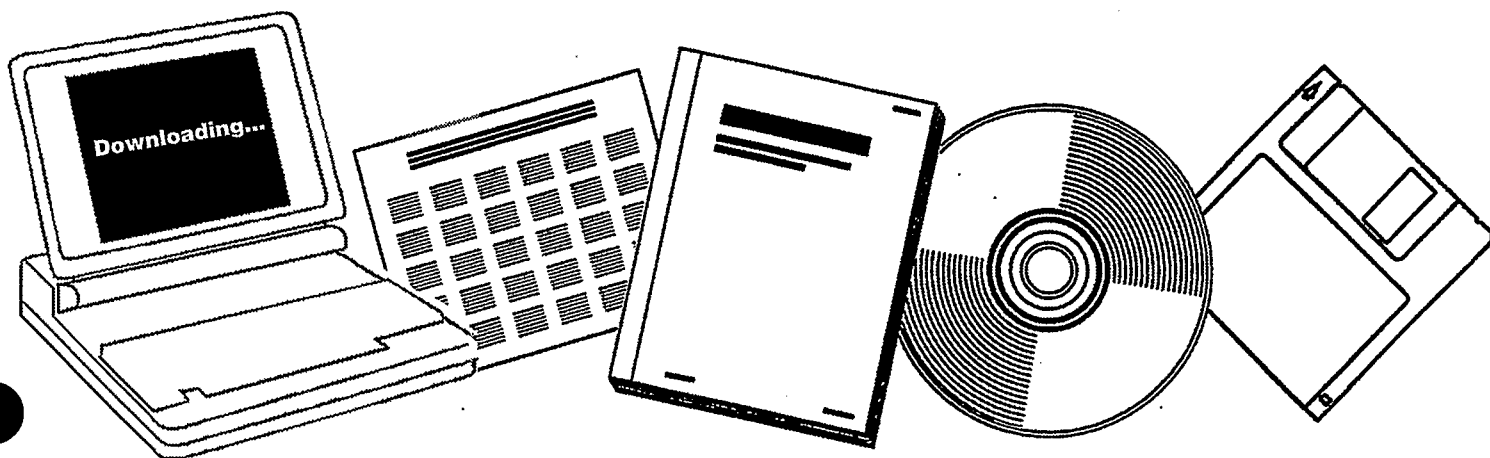
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

MULTIFUNCTIONAL COBALT-ZEOLITE CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH G.M.B.H.
(GERMANY, F.R.). INST. FUER
GRENZFLAECHEFORSCHUNG UND VAKUUMPHYSIK

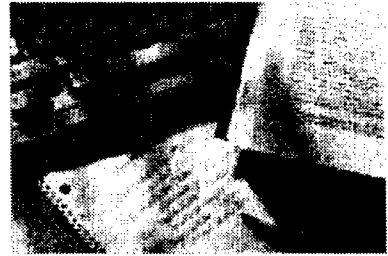
JUN 1985



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

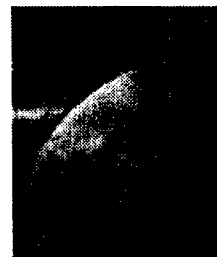
One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provides the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161



JE 860 4434

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Zur Fischer-Tropsch-Synthese an multifunktionellen Cobalt/Zeolith-Katalysatoren

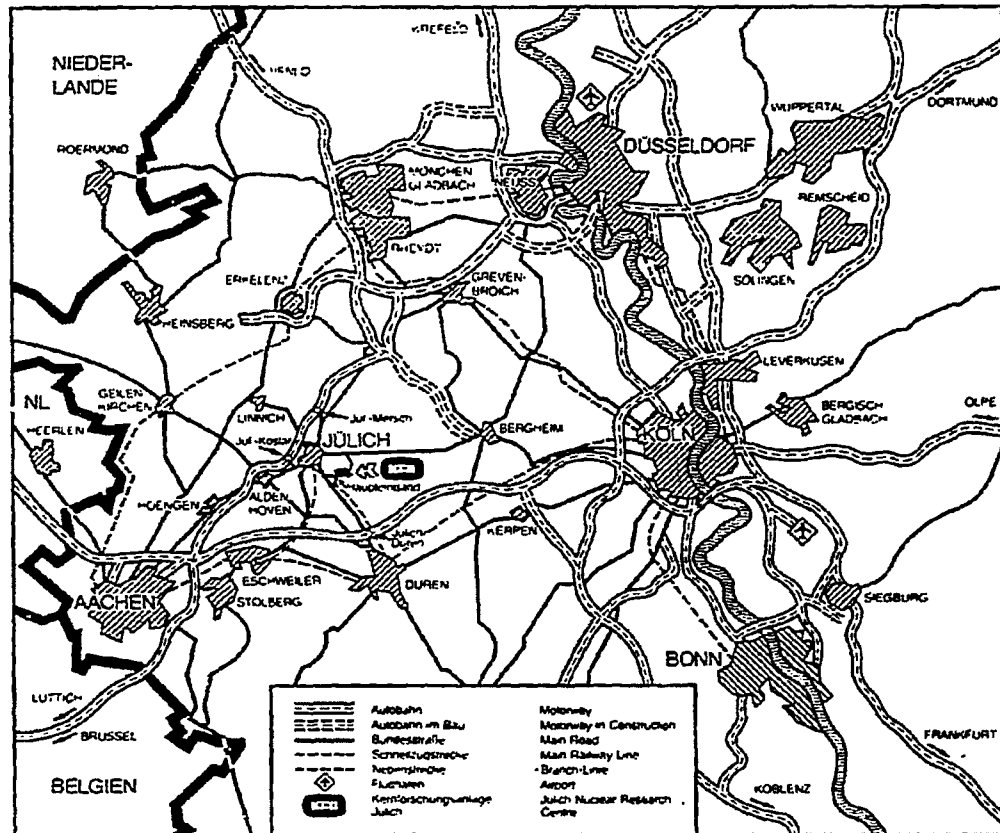
von

G. Linden

Jül - 2001
Juni 1985
ISSN 0366-0885

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2001
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli – 2001

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

D: 8601037836

Juel--2001

DE86 751965

**Zur Fischer-Tropsch-Synthese
an multifunktionellen
Cobalt/Zeolith-Katalysatoren**

von

G. Linden

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

JHP
**DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED**

Abstract

The subject of this thesis has been to study the interaction of a metallic cobalt catalyst with zeolite supports and alkali as promoter in the CO hydrogenation reaction. For this purpose molecular sieves of the types of zeolite 4A, chabazite/erionite, ZSM-5, silicalite, mordenite and zeolite Y as well as two silica carriers have been impregnated with aqueous cobalt-nitrate solution and reduced. The obtained catalysts were characterized by CO- and H₂-chemisorption, thermogravimetric analysis, X-Ray diffraction and electron microscopy.

The catalytic activities of the Co/zeolite-catalysts were determined to be all about 6×10^{-4} converted CO per reduced Co per second. This value was half an order of magnitude less than those measured for the Co/silica-catalysts. Model calculations showed that a possible electrostatic field effect inside zeolite pores should be rather small.

The hydrocarbon composition of the Fischer-Tropsch products followed the Schulz-Flory distribution. Chain growth, olefin-to-paraffin ratio and CO₂-selectivity grew in the order ZSM-5 < chabazite/erionite < mordenite < zeolite Y < zeolite 4A < silicalite and they correlated best with the basicity of the carriers increasing in the same order.

Experiments with Co/silica as well as with a Co-foil showed that alkali (Na, K) lowers the specific CO-hydrogenation activity and acts as an inhibitor for all the other hydrogenation reaction steps.

The ratio between branched and linear hydrocarbons increased with increasing Si/Al-ratio of the zeolites in the order zeolite 4A < zeolite Y < chabazite/erionite < mordenite < ZSM-5. It could be demonstrated that following reactions of the primary hydrocarbons on the supports can lead to a dramatic change in the selectivity pattern.

Characterization by photoelectron spectroscopy of a Co-foil on which catalytic experiments were carried out made it possible to study the state of the unsupported Co-catalyst during CO-hydrogenation. The amount of deposited carbonaceous species grew with temperature, CO-partial pressure and reaction time. Alkali enhanced the deposition of carbonaceous species.

Graphitic carbon (C1s electron binding energy: 284.4 eV) dominated on the unpromoted Co-foil, whereas on the promoted Co-foil mostly carbidic carbon (C1s-E_B = 283,3 eV) and molecularly adsorbed CO (C1s-E_B = 285,3-285,7 eV) were found. The carbidic phase is less catalytically active than the pure Co metal.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	3
2.1.	Historische Bemerkungen zur Fischer-Tropsch-Synthese	3
2.2.	Thermodynamik der Fischer-Tropsch-Synthese	4
2.3.	Reaktionsmechanismus und Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese	6
2.3.1.	H ₂ -Adsorption	7
2.3.2.	Aktivierung von CO an Metalloberflächen	7
2.3.3.	Carbid-Mechanismus	9
2.3.4.	Hydroxycarben-Mechanismus	10
2.3.5.	CO-Insertionsmechanismus	12
2.3.6.	Kinetik	13
2.3.7.	Molekulargewichtsverteilung	15
2.4.	Selektivitätskontrolle	20
2.4.1.	Reaktortechnische Entwicklungen	21
2.4.2.	Neuere Katalysatorentwicklungen	23
2.5.	Metall/Zeolith-Katalysatoren	27
2.5.1.	Zeolithe	27
2.5.2.	Metall/Zeolith-Kombination	30
2.5.3.	Fischer-Tropsch-Synthese an Metall/Zeolith-Katalysatoren	31
3.	Versuchsergebnisse	36
3.1.	Herstellung der Trägerkatalysatoren	36
3.1.1.	Zeolithsynthesen	36
3.1.2.	Beladung der Träger	37
3.2.	Charakterisierung	39
3.2.1.	Gesamtoberflächenbestimmung	39
3.2.2.	H ₂ -Adsorption	44
3.2.3.	CO-Adsorption	47
3.2.4.	Thermogravimetrische Analysen	50

	Seite
3.2.5. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	53
3.2.6. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	56
3.3. Modellrechnungen zum elektrostatischen Feld und Potential in Faujasit-Kristallen	64
3.3.1. Der Faujasit-Modellkristall	64
3.3.2. Berechnungsgrundlagen	67
3.3.3. Ergebnisse der Modellrechnungen	68
3.4. Fischer-Tropsch-Synthese an Trägerkatalysatoren	80
3.4.1. Fischer-Tropsch-Synthese an zeolithischen Trägerkatalysatoren	82
3.4.1.1. Einfluß der Versuchsdauer	82
3.4.1.2. Einfluß der Temperatur	85
3.4.1.3. Einfluß der Synthesegaszusammensetzung	86
3.4.1.4. Einfluß der Verweilzeit	91
3.4.2. Fischer-Tropsch-Synthese an Silica-Trägerkatalysatoren	93
3.4.2.1. Einfluß der Versuchsdauer	93
3.4.2.2. Einfluß der Temperatur	94
3.4.2.3. Einfluß der Synthesegaszusammensetzung	98
3.4.2.4. Einfluß der Verweilzeit	101
3.5. Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt-Trägerkatalysatoren mit anschließender Überführung des Produktstroms über Zeolithe der Typen NaZSM5 bzw. NaY	102
3.6. Umsetzung von Ethylen mit Wasserstoff an Co/Silica	109
3.7. Umsetzung von Ethylen mit Kohlendioxid an Co/Silica	110
3.8. Hydrierung von CO ₂ an Co/Aerosil	111
3.9. CO-Hydrierung an einer polykristallinen Cobaltfolie: reaktionskinetische und oberflächenanalytische Studien	119
3.9.1. Reaktionskinetische Versuche	121
3.9.2. Elektronenspektroskopische Untersuchungen	131
4. Diskussion	146
4.1. Charakterisierung der Katalysatoren	146
4.2. Porendiffusion	149
4.3. Versuche zur Fischer-Tropsch-Synthese	151
4.4. Kompensationseffekt	168

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die ... lang der siebziger Jahre ins Bewußtsein der Öffentlichkeit gedrungene Begrenztheit der Erdölreserven hat zu verstärkten Anstrengungen zur Nutzung der Kohle geführt. Mag es zur Zeit unrealistisch erscheinen, den Treibstoffmarkt auf Kohlebasis umzustellen, so ist es langfristig doch sinnvoll, kohlenstämmiges CO/H_2 verstärkt als Rohstoff für den Energiebedarf und für die chemische Industrie einzusetzen. Die CO -Hydrierung ist allerdings aufgrund des schlechten thermischen Wirkungsgrades der Kohlevergasung auf hohe Selektivitäten angewiesen. Abbildung 1 zeigt verschiedene Wege zur Synthesegas-Chemie.

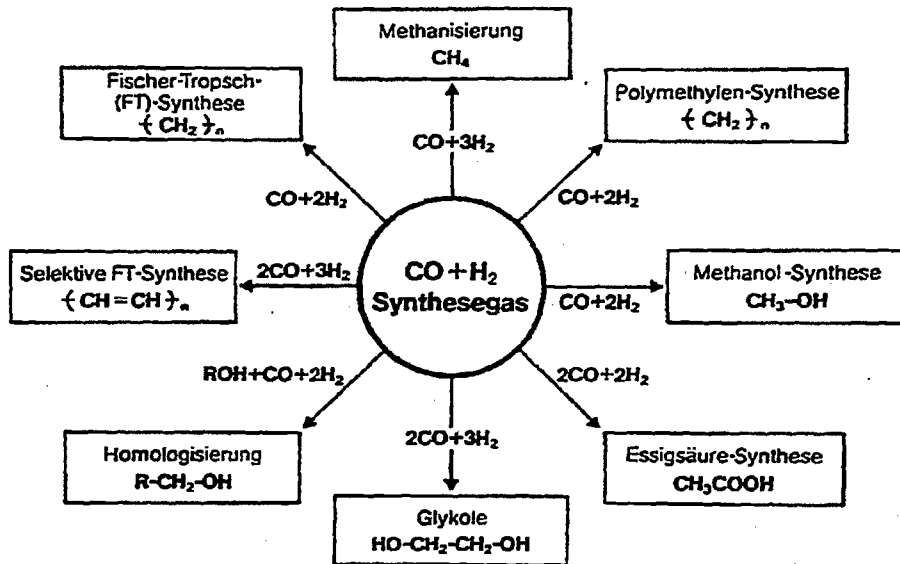


Abb. 1: Möglichkeiten der Synthesegas-Chemie /1/.

War man früher bei der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) an einen hohen Verflüssigungsgrad interessiert, so heißen die heutigen Syntheseziele: niedere Olefine, C_{5-8} Olefine für die Oxosynthese, C_{9-14} Olefine für Alkylbenzole und für die Tensidproduktion. Die Entwicklung verläuft sowohl in Richtung auf eine Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse, als auch in der Erarbeitung neuer Katalysatorsysteme.

Aktivitäten und Selektivitäten lassen sich wesentlich beeinflussen durch die Wahl von Metall, Zusätzen und Träger. Als besonders aktiv haben sich Fe, Co, Ni und Ru erwiesen. Während die beiden letzteren Metalle bei Atmosphärendruck zu methanreichen Produkten führen, werden an Eisen vornehmlich langkettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Die Selektivitäten der Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt liegen zwischen denen von Fe und Ni. Untersuchungen an Eisenkatalysatoren zeigen die fast vollständige Oxidation des Eisens unter FTS-Bedingungen zu Carbiden und Fe_3O_4 /2/. Als katalytisch aktive Phase wird das sog. Hägg-Carbid diskutiert /2/. Ähnliche Phasenumwandlungen werden bei Cobalt nicht beobachtet /2/. Daher eignet sich Cobalt, als typisches FTS-aktives Metall, um den Einfluß des Trägers auf das Metall bei der CO-Hydrierung zu untersuchen. Als Träger sollen im Rahmen dieser Untersuchung verschiedene Zeolithe verwendet werden, denn diese unterscheiden sich durch ihre regulär mikroporöse Struktur, ihre Acidität und ihr elektrostatisches Feld in den Poren von konventionellen Trägern /3/, wie z.B. amorphes SiO_2 , das zu Vergleichszwecken ebenfalls eingesetzt werden soll. Die Charakterisierung der Kontakte soll einen Zusammenhang der reaktionskinetischen Daten mit den Katalysatoreigenschaften aufzeigen. Reaktionskinetische Untersuchungen sollen Aufschluß zum Mechanismus der FTS geben.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit soll die Unterscheidung der Bedeutung einzelner Komponenten (Metall, Träger, Promotor) in diesen multifunktionalen Katalysatorsystemen sein. Die CO-Hydrierung an einer polykristallinen Cobaltfolie in einem Mikroreaktor, der mit einem elektronenspektroskopischen Analysesystem verbunden ist, dient daher nicht nur zu Charakterisierungsversuchen, sondern auch zur Untersuchung des Einflusses von Alkali auf die CO-Hydrierung.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Historische Bemerkungen zur Fischer-Tropsch-Synthese

Sabatier und Senderens berichteten 1902 erstmals von der katalytischen CO-Hydrierung /4/. Die Umsetzung zu Methan erfolgte an Nickel-Katalysatoren bei Normaldruck und 400°C. Der BASF gelang 1913 die Darstellung von sauerstoffhaltigen Flüssigprodukten durch CO-Hydrierung an Co/Os-Kontakten bei einer Temperatur oberhalb 300°C und einem Druck von über 100 bar /5/. Diese Arbeiten führten später zur Methanol-Synthese. Unter ähnlich drastischen Bedingungen (400°C, 150 bar) gelang Fischer und Tropsch 1922 die Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Anteil alkoholischer Produkte (Synthol-Synthese) /6/. Sie verwendeten einen alkalisierten Eisenkontakt. Der eigentliche Fortschritt gelang Fischer und Tropsch mit der Entwicklung eines aktiveren Eisenkatalysators, an dem die Synthese auch bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden konnte /7/. Eine nun mögliche Erniedrigung des Druckes führte zu einer weitgehenden Unterbindung der Alkoholsynthese. Es konnten somit verstärkt flüssige Aliphaten auf Kosten des Methans und der Alkohole produziert werden.

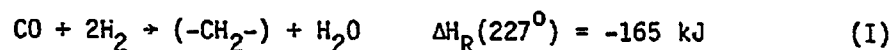
Ungenügendes Standzeitverhalten, auch von einem verbesserten Fe/Zn-Kontakt, führte schließlich zur Einführung eines standardisierten Co-Kontaktes zur Normal- und Mitteldruck-Synthese. Der Co-Kontakt entsprach in Gewichtsanteilen der Zusammensetzung 100:ThO₂(5):MgO(8):Kieselguhr(200). Er wurde durch Fällung aus den Nitrat-Lösungen hergestellt. Dieser Kontakt wurde seit 1936 bis Ende des 2. Weltkrieges in bis zu 9 deutschen Synthesewerken verwendet. Die installierte Kapazität betrug 740 000 t/a. Das Produktspektrum entsprach einer Zusammensetzung von 46 % Benzin, 23 % Diesel, 3 % Schmieröle und 28 % Wachse /8/.

Trotz Einführung des Cobalt-Kontaktes wurde die Entwicklung des Eisenkatalysators fortgesetzt. Pichler verzeichnete 1936 eine Verbesserung des Standzeitverhaltens von Eisenkatalysatoren bei einer Druckerhöhung auf 15 bar /9/. Anschließende industrielle Entwicklungen führten 1943 in Schwarzheide zu einem Katalysatorvergleich. Obschon die Eisenkatalysatoren erfolgreicher waren, wurden sie nicht mehr in die bestehenden Anlagen eingesetzt /10/.

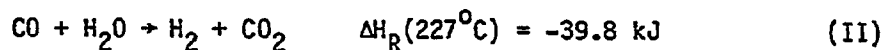
Auf diesen Erfahrungen aufbauend entwickelten nach dem Krieg Lurgi und Ruhrchemie in einer Arbeitsgemeinschaft (ARGE) eine Hochlastfestbetsynthese. Der Kontakt besteht aus Fe(100):K₂O(5):Cu(5):SiO₂(100). In den USA wurden verschiedene Prozesse basierend auf der Wirbelschichttechnologie und dem Katalysatorumlaufverfahren erarbeitet. Die erste großtechnische Syntheseanlage, die in Südafrika von der South African Coal, Oil & Gas Corp. (SASOL) betrieben wird, arbeitet seit 1956 mit dem ARGE-Prozeß und mit einem weiterentwickelten Katalysatorumlaufverfahren der Kellogg Co., dem SASOL/Synthol-Prozeß. Letzteres Verfahren ist auch Grundlage von SASOL II und III (seit 1980 bzw. 1982 in Betrieb).

2.2. Thermodynamik der Fischer-Tropsch-Synthese

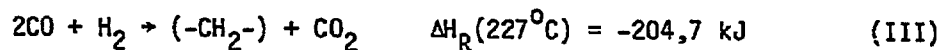
Die Zusammensetzung der Fischer-Tropsch-Syntheseprodukte kann durch eine Vielzahl chemischer Reaktionen beschrieben werden. Hauptprodukte der FTS bilden Paraffine und Olefine. Die Bruttoreaktion der CO-Hydrierung an Cobaltkatalysatoren wird durch Gl. (I) beschrieben.



Bei Eisenkatalysatoren tritt als hauptsächliches Koppelprodukt Kohlendioxid auf, da dieser Kontakt die Wassergas-Shift-Reaktion (II) katalysiert.



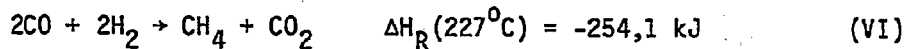
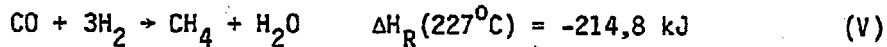
Als Gesamtreaktion an Eisenkatalysatoren gilt demnach Gl. (III).



Aufgrund der Wassergaskonvertierung kann bei Eisen der Wasserstoff in situ produziert werden, so daß Gl. (IV) zutrifft.



Um eine optimale Ausbeute an Kohlenwasserstoffen zu erhalten, muß die Synthesegaszusammensetzung dem Verbrauch angepaßt werden. Für die unerwünschte Methanisierungsreaktion, welche insbesondere bei höheren Temperaturen eintritt, gelten entsprechend für Cobalt- und Eisenkatalysatoren Gl. (V) bzw. (VI).



Zu einer Desaktivierung des Kontaktes führt die Koksabscheidung via Boudouard-Reaktion (VII). Sie ist bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt.

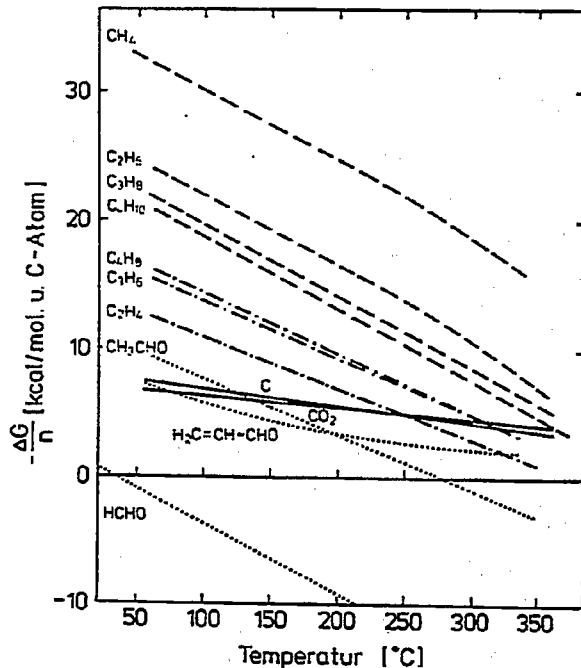
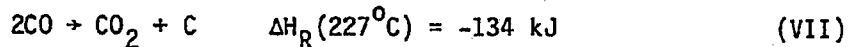


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpien für die Einzelreaktionen (II) und (VII) sowie für die Bildung der angegebenen Produkte aus CO und H₂ mit H₂O als Koppelprodukt /11/.

Die voneinander unabhängige Behandlung der möglichen Reaktionen bei der CO-Hydrierung erlaubt es, einfache Aussagen zur Thermodynamik der FTS zu machen. In Abb. 2 sind die freien Reaktionsenthalpien verschiedener Produkte über einen Temperaturbereich von 50-350°C aufgetragen. Zum besseren Vergleich untereinander wurde jeweils die freie Reaktionsenthalpie pro C-Atom berechnet. Als Koppelprodukt wird jeweils H₂O angenommen. Es fällt auf, daß Methan über den gesamten Temperaturbereich das thermodynamisch stabilste Produkt ist. Die Stabilität der Alkene fällt mit steigendem Molekulargewicht. Die Alkene sind durchweg instabiler als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Dieser Unterschied ist bei Ethylen besonders groß. Er verringert sich mit der Kettenlänge. Ebenso verringert sich der Unterschied mit der Temperatur. Sauerstoffhaltige Produkte sind im Vergleich zu den homologen Kohlenwasserstoffen noch instabiler. Es fällt weiterhin auf, daß Kohlenstoff und CO₂ herrührend aus der Boudouard-Reaktion zwar wesentlich weniger stabil sind als die Kohlenwasserstoffe, daß sich dieser Abstand mit steigender Temperatur jedoch erheblich verringert.

Ein tatsächlich erhaltenes FTS-Produktspektrum spiegelt jedoch nur selten die Voraussage der Thermodynamik wieder. Offenbar wird die CO-Hydrierung in einem beträchtlichen Maße kinetisch kontrolliert.

2.3. Reaktionsmechanismus und Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Übereinstimmung der FTS-Produktverteilung mit derjenigen, die man für eine statistische Schulz-Flory(SF)-Verteilung (s. Abschnitt 2.3.7.) erwartet, legt die Vermutung nahe, daß man die Produktbildung in der FTS als Polymerisation von Monomeren ansehen kann. Ein möglicher Reaktionsmechanismus sollte also die Sequenz von Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch beinhalten. Zur Erklärung einer Vielzahl experimenteller Befunde wurden in der Vergangenheit mehrere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in den angenommenen reaktiven Oberflächenspezies. Ihnen allen gemein ist, daß sich nach Adsorption von CO und H₂ ein Oberflächenkomplex bildet. Danach folgt der Kettenaufbau.

2.3.1. H₂-Adsorption

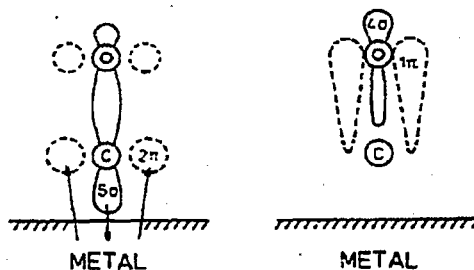
Es existiert eine Vielzahl von oberflächenanalytischen Studien zur H₂-Chemisorption an Übergangsmetallen. Die Untersuchungen wurden sowohl an kristallographisch wohldefinierten Ebenen als auch an polykristallinen Folien und aufgedampften Metallfilmen vorgenommen. Im chemisorbierten Zustand liegt der Wasserstoff in allen Fällen atomar vor /12/. Die Adsorptionsenergien bei geringen Bedeckungen betragen für alle Metalle etwa 70-110 kJ/mol /12/.

2.3.2. Die Aktivierung von CO an Metalloberflächen

Eine Aktivierung von CO an Metalloberflächen setzt die Adsorption voraus. Veränderungen im chemisorbierten Zustand des Kohlenmonoxids sollten unmittelbare Folgen für dessen Reaktivität haben. Es ist daher nötig, diese chemisorbierten Zustände in Abhängigkeit des Substrats zu studieren. Aus IR- und EELS-Untersuchungen geht hervor, daß die C-O-Bindung im adsorbierten Zustand geschwächt ist /13/. Es wurde eine Erniedrigung der CO-Streckschwingungsfrequenz von 2143 cm⁻¹ in der Gasphase auf weniger als 1800 cm⁻¹ im adsorbierten Zustand festgestellt /13/. Die Metall-CO-Bindung, wie sie das Blyholder-Modell beschreibt /14/ (s. Abb. 3), wird allgemein akzeptiert.

Abb. 3:

An der Metalloberfläche chemisorbiertes CO nach dem Blyholder-Modell /15/.



Dieses Modell ähnelt sehr dem Metall-CO-Bindungsmodell, welches bei Metallcarbonylen entwickelt wurde. Demnach findet eine Überlappung mit Elektronenübertragung von dem besetzten σ -Bahnorbital des Kohlenstoffs in ein leeres d-Orbital des Metalls und ferner eine Überlappung mit Elektronenübertragung von einem gefüllten $d\pi$ oder $dp\pi$ Metallorbital in ein leeres, lockerndes 2π -Orbital des CO statt. Das 1π -Orbital und das 4σ -Orbital beteiligen sich nicht an der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Das 5σ -Orbital führt durch seine Elektronenübertragung alleine nicht zu einer Schwächung der CO-Bindung, da es ein nichtbindendes Orbital darstellt. Dagegen führt die Elektronenrückgabe in das antibindende 2π -Orbital zu einer Schwächung der CO-Bindung. Beide Effekte lassen sich jedoch nicht getrennt voneinander betrachten, da sie einander synergistisch beeinflussen. Der chemisorbierte Zustand des CO verändert sich je nach Metall mit der kristallographischen Orientierung der Oberfläche und mit der geometrischen Lage des chemisorbierten CO auf der Metallfläche, wobei die Stärke des Einflusses in der genannten Reihenfolge abnimmt. Vannice /15/ korrelierte in einem Vulkandiagramm in halblogarithmischer Darstellung die Adsorptionsenergie des CO auf verschiedenen Übergangsmetallen mit deren spezifischer Methanisierungsaktivität (s. Abb. 4).

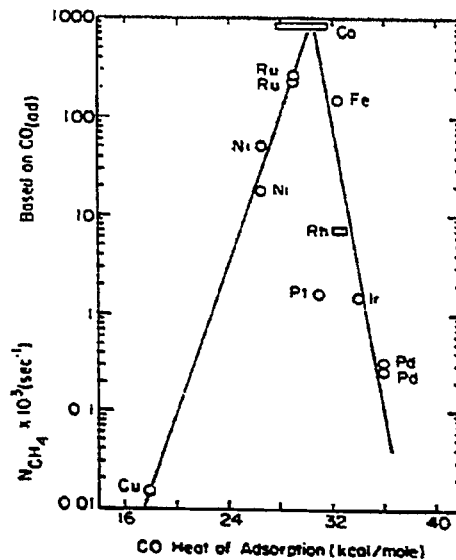


Abb. 4: Halblogarithmische Auftragung der spezifischen Methanbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der CO-Adsorptionsenergie für verschiedene Übergangsmetalle /15/.

Bei einer niedrigen Adsorptionsenergie des CO verursacht eine niedrige CO-Bedeckung eine geringe Aktivität. Bei einer sehr hohen Adsorptionsenergie führt die fast vollständige Bedeckung der Oberfläche mit CO zu einer Unterdrückung der Wasserstoffadsorption. Die höchsten Aktivitäten erreichen die Metalle mit einer mittleren Adsorptionsenergie. Neben der molekularen Adsorption findet bei den Übergangsmetallen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Übergang zur dissoziativen Adsorption statt. Brodén et al. /16/ korrelierten die Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation mit der Elektronegativität des Metalls. Demnach unterstützt eine geringe Elektronegativität des Substrats die Dissoziation. Sie schlossen dies aus photoelektronenspektroskopischen Daten der Elektronenbindungsenergie des 1π - und 4σ -Orbitals des molekular adsorbierten CO, die sie als Maß für die CO Bindungsstärke interpretierten. Bonzel et al. /12/ hoben allerdings hervor, daß Aussagen zur Bindungsstärke des CO, wie sie aus Schwingungsfrequenzen oder elektronenspektroskopischen Daten gewonnen werden, sich auf den Grundzustand des adsorbierten CO beziehen, aber keinen Schluß über den aktivierten Zustand zulassen. Ebenso dürften Adsorptionsenergien in keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der Wahrscheinlichkeit der CO-Dissoziation gestellt werden /12/. Vielmehr sollte nach Benziger /17/ die Adsorptionsenergie des dissoziierten CO zur Abschätzung der Dissoziationsgeschwindigkeit herangezogen werden. Bonzel et al. /12/ wiesen darauf hin, daß dissoziativ adsorbiertes CO zu einer Fehlinterpretation des Vulkandiagramms (s. Abb. 4) führen kann. Die FT-aktivsten Metalle dissoziieren CO am leichtesten /12/. Aus den möglichen Chemisorptionsformen des CO und deren Umsetzung mit H_{ads} resultieren verschiedene Mechanismen zur Produktbildung. Während der Carbidmechanismus von einer dissoziativen Adsorption ausgeht, sehen der Hydroxycarben- und der CO-Insertionsmechanismus vorwiegend die molekulare Adsorption vor.

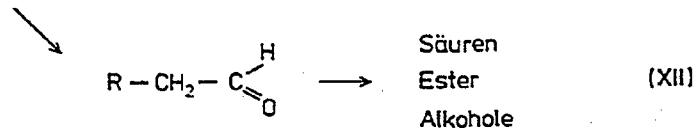
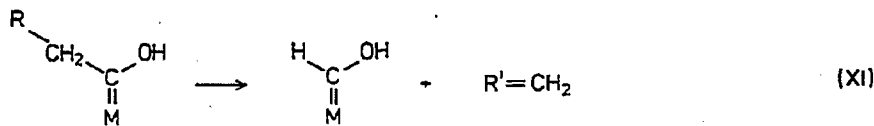
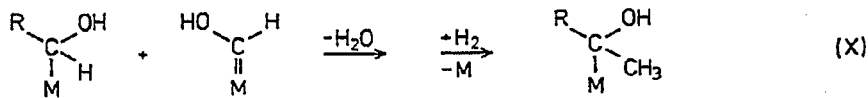
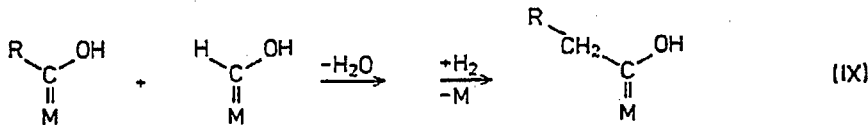
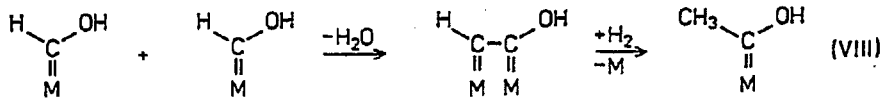
2.3.3. Der Carbidmechanismus

Der Carbidmechanismus war ursprünglich von Fischer und Tropsch vorgeschlagen worden /18/. Er wurde lange Zeit abgelehnt, da er ungeeignet erschien, die Synthese sauerstoffhaltiger Produkte zu erklären. Aufgrund einer Vielzahl neuerer Experimente hat dieser Mechanismus in den letzten Jahren in der Diskussion wieder an Bedeutung gewonnen.

Einer dissoziativen CO-Adsorption auf dem Metall folgt die schrittweise Hydrierung der Kohlenstoff-Spezies. Kettenwachstum erfolgt durch Einschub einer Methylen-Gruppe in eine Metall-Alkyl-Bindung. Der Kettenabbruch entspricht einer β -Eliminierung mit nachfolgender Olefindesorption. Je nach dem H_2/CO -Verhältnis entsteht als Koppelprodukt H_2O oder CO_2 . Markierungsexperimente von Sachtler und Biloen /19/ belegten die Umsetzung carbidischen Kohlenstoffs unter FTS-Bedingungen zu Kohlenwasserstoffen. Nach Carbidisierung von Co, Ni und Ru mit ^{13}CO , führte die anschließende Hydrierung mit $^{12}CO/H_2$ zu Kohlenwasserstoffen, die ^{13}C enthalten. Auch die Hydrierung carbidisierter Oberflächen in reiner Wasserstoffatmosphäre führt zu höheren Kohlenwasserstoffen /19a,20/. Die häufigste Oberflächenspezies in diesem Mechanismus bildet die Methylen-Gruppe. Durch Elektronenenergieverlustspektroskopie gelangen Ibach et al./20d/ der Nachweis von CH_2 und CH auf Fe(110) nach der CO-Hydrierungsreaktion. Bonzel und Krebs /20c/ folgerten aus einem Vergleich elektronenspektroskopischer Untersuchungen an Fe(110) nach der CO-Hydrierung, sowie nach der C_2H_2 -Adsorption, auf das Vorliegen einer reaktiven CH_x -Phase während der FTS. Bell et al. /21/ fanden einen Hinweis auf Methylenpezies durch Abfangexperimente. Die Autoren beobachteten nach Zudosierung von Cyclohexen zum Synthesegas an Ru-Trägerkatalysatoren die Bildung von Norcaran. Auf anderem Wege erzeugte Methylenpezies reagieren ähnlich wie diejenigen nach dem Carbidmechanismus in der FTS. Pettit und Brady /22/ beobachteten bei der Zersetzung von Diazomethan in Wasserstoffatmosphäre eine typische FTS-Produktverteilung. Es gibt auch Hinweise auf Oberflächen-Alkylspezies in der Literatur. Ekerdt und Wang /23/ erhielten an Eisenkatalysatoren durch Zudosieren von Pyridin zum Synthesegas 2Methyl-, 2Ethyl- und 2Propylpyridin.

2.3.4. Der Hydroxycarben-Mechanismus

Der Hydroxycarben-Mechanismus war ursprünglich von Storch, Golumbic und Anderson vorgeschlagen worden /24/. Der Kettenstart erfolgt durch Ausbildung eines Hydroxycarbens via Teilhydrierung von chemisorbiertem CO durch chemisorbiertes H. Das Kettenwachstum wird durch Kondensation der Hydroxycarbene und nachfolgender Hydrierung eingeleitet (VIII). Abwechselnde Kondensation



und Hydrierung führen zu einem Kettenaufbau (IX). Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß partiell hydrierte Alkylhydroxycarbene kondensieren (X). Der Kettenabbruch führt über eine β -Eliminierung zu Olefinen (XI) oder durch Umlagerung (XII) des Alkylhydroxycarbens zu Aldehyden bzw. durch Hydrierung zu Alkoholen. Gestützt wird dieser Mechanismus vorwiegend durch IR-Untersuchungen an Fe und Co, welche auf enolische Spezies des Typs $\text{M}=\text{CH}(\text{OH})$ weisen /25/. Neuere IR-Studien an Fe /26/ und Ru /26,27/ könnten dies jedoch nicht bestätigen. Kölbl et al. /28/ untersuchten die Desorption von CO und H_2 von reduziertem Eisen. Die Autoren fanden ein Verhältnis von 1 und schlossen auf ein Hydroxycarben.

Jacobs /29/ sieht eine Abhängigkeit der Kettenlängenverteilung von der Metallclustergröße. Er postulierte einen Mechanismus, bei dem die Hydrokondensation simultan an vielen Zentren abläuft. Weiterhin unterscheidet sich die-

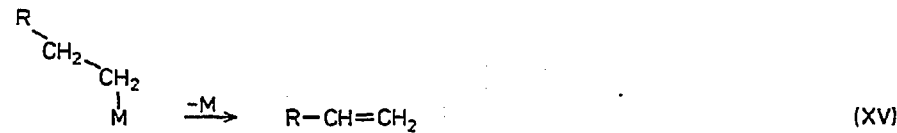
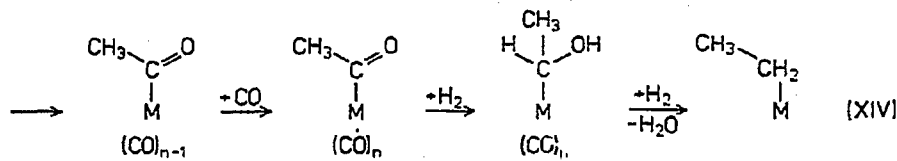
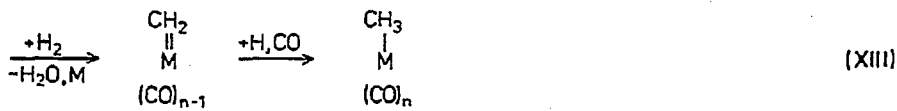
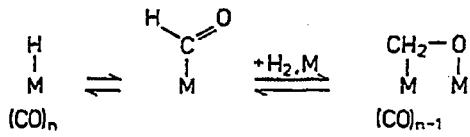
ser Mechanismus darin, daß sich das Hydroxycarben durch Hydratisierung von Oberflächencarbid bildet.

2.3.5. Der CO-Insertionsmechanismus

Dieser Mechanismus beruht auf Erkenntnissen aus dem Bereich der metallorganischen Chemie. Die Beobachtung, daß die optimale FTS-Temperatur übereinstimmend mit der Temperatur, bei der sich Metallcarbonyle bilden, führte Pichler zur Vorstellung eines Mechanismus, der Metallcarbonyle als Zwischenstufen annimmt /30/. Im folgenden soll eine verkürzte Darstellung dieses Mechanismus gegeben werden. Der Hydridocarbonylbildung folgt die CO-Insertion. Hydrierung eines Formylkomplexes führt zu einer überbrückten Oxymethylen-Spezies. Eine weitere Hydrierung führt unter Abspaltung von H_2O zu einem Methylenkomplex, welcher zu einem Methylkomplex weiterhydriert wird (XIII). Die Methylen-Gruppe wird hier im Gegensatz zum Carbid-Mechanismus nicht eingeschoben. Das Kettenwachstum (XIV) erfolgt durch sukzessive CO-Insertion, Hydrierung des Acylkomplexes und Wasserabspaltung. Neben der Bildung von Olefinen - via β -Eliminierung (XV) - erklärt dieser Mechanismus die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte (XVI).

Henrici-Olivé und Olivé /31/ schlugen einen ähnlichen CO-Insertionsmechanismus vor, der mit einem koordinierten Metallzentrum auskommt. Primärprodukte sind auch hier α -Olefine und Alkohole.

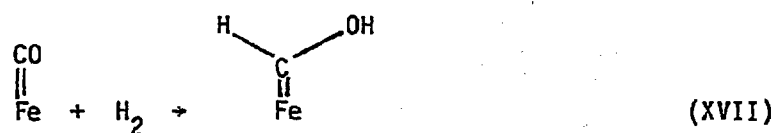
Die Argumente für den CO-Insertionsmechanismus stammen vorwiegend aus der homogenen Katalyse (insbesondere der Hydroformylierung). Allerdings ist es noch nicht gelungen, die FTS mit einem Übergangsmetallkomplex in Lösung durchzuführen /32/.



2.3.6. Kinetik

Wegen der Vielschichtigkeit der Primär- und Folgereaktionen scheint es unmöglich, einen vollständigen formalkinetischen Ansatz herzuleiten.

Ausgehend von der Annahme, daß am Eisenkatalysator die Hydrierung von CO_{ad} (XVII) der geschwindigkeitsbestimmende Stritt ist, formulierte Anderson /10/



und später Dry /33/ für die Geschwindigkeit des CO-Umsatzes (r):

$$r = k \theta_{CO} p_{H_2} \quad (1)$$

Nach Langmuirs Adsorptionstheorie ist der CO-Bedeckungsgrad (θ_{CO}), wenn sonst nur noch CO_2 , H_2 und H_2O adsorbieren, gegeben durch

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_{CO} p_{CO} + k_{H_2O} p_{H_2O} + k_{H_2} p_{H_2}}$$

Bei einer vernachlässigbaren Adsorption des Wasserstoffs gilt

$$\theta_{CO} = \frac{p_{CO}}{p_{CO} + a p_{H_2O} + K} \quad \text{mit } a = \frac{k_{H_2O}}{k_{CO}}$$

Nach Einsetzen in Gleichung (1) erhält man

$$r = k \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{CO} + a p_{H_2O} + K} \quad (2)$$

Bei kleinen Umsätzen vereinfacht sich Gleichung (2) zu

$$r = k p_{H_2}$$

Neuere Arbeiten bestätigen dieses formale Zeitgesetz /34/.

Für Cobaltkatalysatoren fand Anderson /35/ eine von den Reaktandenpartialdrücken unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, während Brötz /36/ auf Gleichung (3) schloß.

$$r = k \frac{p_{H_2}^2}{p_{CO}} \quad (3)$$

Vannice /37/ paßte kinetische Daten zur Methanbildung an Trägerkatalysatoren im Differentialreaktor Gleichung (4) an.

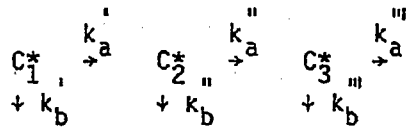
$$r = k p_{H_2}^x p_{CO}^y \quad (4)$$

Er fand dabei Wasserstoff-Teilordnungen nahe 1 und CO-Teilordnungen nahe bzw. kleiner als 0. Für Cobalt erhielt er: $x = 1,22$, $y = -0,48$.

Die niedrigen CO-Teilordnungen werden durch das Blockieren von Katalysezentren durch CO erklärt.

2.3.7. Molekulargewichtsverteilung

Ungeachtet des jeweils tatsächlich ablaufenden Mechanismus kann die FTS formal als eine Polymerisation von $-CH_x-$ Monomeren angesehen werden. Bei der reduktiven CO-Oligomerisierung erfolgt die Bildung der CH_x -Monomeren allerdings erst am Katalysator selbst. Trotzdem kann die Produktverteilung beschrieben werden durch einen Formalismus, wie er ursprünglich für die Polymerisation, unabhängig voneinander von G.V. Schulz /38/ und P.J. Flory /39/ erarbeitet wurde. Bei der Produktbildung nach dem Kettenstart konkurrieren Kettenabbruch und Kettenübertragungsreaktion wie folgt:



mit C_p^* = aktivierte Kohlenwasserstoffspezies mit p C-Atomen,
 k_a, k_b = Geschwindigkeitskonstanten für Kettenübertragung und Kettenabbruch.

Die Molekulargewichtsverteilung ist demnach rein statistisch bestimmt. Es gilt bei konstantem Verhältnis β von k_a/k_b ebenfalls ein konstantes Verhältnis der Geschwindigkeiten von Kettenübertragung (XVIII) und Kettenabbruch (XIX) für jeden Wachstumsschritt.

$$\frac{d[C_{x+1}^*]}{dt} = k_a [C_x^*] \quad \text{(XVIII)}$$

$$\frac{d[C_x]}{dt} = k_b [C_x^*] \quad \text{(XIX)}$$

Die Anzahl der Moleküle mit p C-Atomen N_p ist daher gegeben durch:

$$N_p = \beta^{-1} N_{p-1} - \beta^{-1} N_p .$$

Daher gilt

$$N_{p-1} = (\beta+1) N_p .$$

Dieser Reihe entspricht

$$N_p = \frac{1}{(\beta+1)^{p-1}} N_1 = \alpha^{p-1} N_1 , \quad (5)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{1+\beta} .$$

Es gilt

$$\sum_p \alpha^{p-1} = (1-\alpha)^{-1} .$$

Dies führt zu

$$\sum_p N_p = \frac{1}{1-\alpha} N_1 . \quad (6)$$

Aus Gleichung (5) und (6) folgt

$$x_p = \frac{\beta}{(1+\beta)^p} , \quad (7)$$

mit x_p = Molenbruch der Moleküle mit p C-Atomen.

Durch Umformen von Gleichung (7) erhält man

$$x_p = \alpha^{p-1} \frac{1-\alpha}{\alpha} . \quad (8)$$

Flory /39a/ erhielt über eine kombinatorische Betrachtungsweise eine ähnliche Gleichung. Ausgehend von einer identischen Wahrscheinlichkeit α der Bindungsbildung zwischen der wachsenden Kette und dem Monomeren bei allen Stufen der Kettenübertragung, wird die Wahrscheinlichkeit j_p für das Vorliegen irgendeines Monomeren in einer bestimmten Sequenz in irgendeinem Polymermo-

lekül mit p Monomeren hergeleitet. In diesem Molekül werden $p-1$ Bindungen hergestellt. Weitere 2 Bindungsmöglichkeiten (an den Enden des Moleküls) bleiben gegeben. Die Wahrscheinlichkeit j_p ist also gegeben durch

$$j_p = \alpha^{p-1} (1-\alpha)^2 .$$

Die Wahrscheinlichkeit m_p , daß irgendein Monomer irgendeinem Polymermolekül mit p Monomeren angehört, ist also gegeben durch

$$m_p = p \cdot j_p ,$$

mit $m_p = \frac{\text{Anzahl aller Monomeren in einem Polymermolekül mit } p \text{ Monomeren}}{\text{Anzahl aller Monomeren in allen Polymermolekülen}} .$

Daher gilt

$$m_p = \frac{p n_p}{\sum p n_p} ,$$

mit $n_p =$ Stoffmenge des Polymermoleküls mit p Monomeren.

m_p ist also der Massenbruch eines Polymeren mit p Monomeren. Es ergibt sich also:

$$m_p = p \alpha^{p-1} (1-\alpha)^2 . \quad (9)$$

G.V. Schulz /38a/ fand (für hohe α -Werte) die Beziehung

$$m_p = (\ln \alpha)^2 p \alpha^p . \quad (10)$$

Mit steigendem α nähern sich die Ergebnisse von Gleichung (9) und (10) an. Gleichung (9) gilt auch bei kleinen α -Werten; sie wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet. $\log \alpha$ entspricht also in einer halblogarithmischen Auftragung vom m_p/p gegenüber der C-Zahl p , einer sogenannten Schulz-Flory (SF)-Darstellung, der resultierenden Steigung (s. Abb. 5). Nach dem oben Gesagten sollte es durch Variation von α möglich sein, bestimmte Kohlenwasserstoffe vorwiegend zu erhalten (s. Abb. 6).

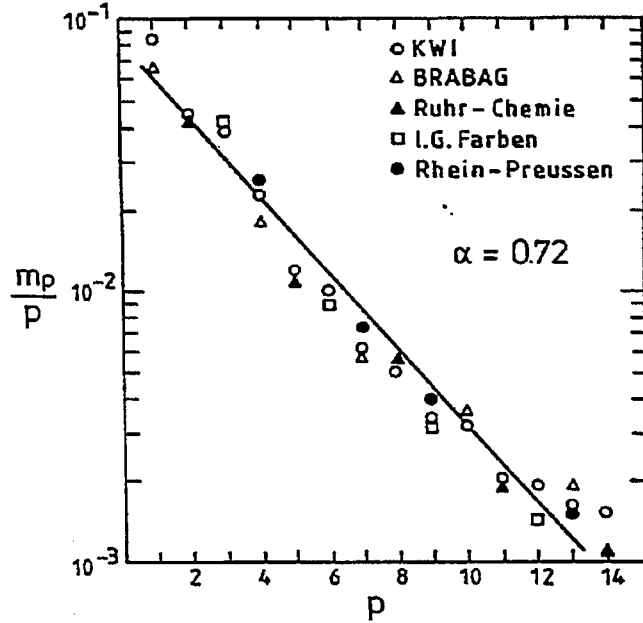


Abb. 5: Kohlenwasserstoffverteilung, in einer Schulz-Flory-Auftragung, bei der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisenkatalysatoren (Schwarzhelde Test) /67c/.

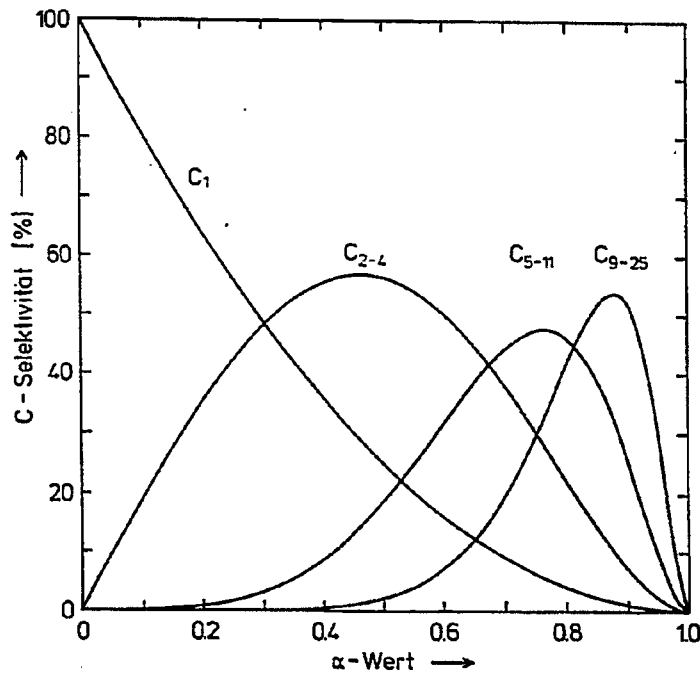


Abb. 6: Abhängigkeit der Selektivitäten bestimmter Kohlenwasserstofffraktionen vom α -Wert.

Der maximal erhältliche Gewichtsanteil einer Produktfraktion p (mit $p \geq 2$) wird durch Gleichung (11) angegeben /40/.

$$m_{p,\max} = 4 p \frac{(p-1)^{p-1}}{(p+1)^{p+1}} \quad (11)$$

Abweichungen der tatsächlich gefundenen Kettenlängenverteilung von der SF-Beziehung findet man vor allem im kurzkettigen Bereich. Sie können erklärt werden durch eine unterschiedliche Geschwindigkeit des Kettenabbruchs oder des Kettenwachstums bei den verschiedenen C-Fractionen. Auffällig wird dies besonders bei Methan, welches meist im Überschuß produziert wird. Der Selektivitätsabfall bei C_2 wird durch Folgereaktionen des sich primär bildenden Ethylens erklärt. Pichler et al. /41/ und Schulz et al. /42/ dosierten zu Synthesegas ^{14}C -markierte α -Olefine. Die Reaktion wurde an Fe- und Co-Katalysatoren durchgeführt; 9 % des Ethylens aber nur 1 % des Propylens wurde in höheren Kohlenwasserstoffen wiedergefunden. Dieser Befund stimmt mit früheren Arbeiten Halls /43/ überein, der an unpromotierten und promotierten Fe-Katalysatoren eine Inkorporationsselektivität des zugefügten Ethylens von 12 bzw. 6 % fand. Dwyer und Somorjai /44/ erklärten eine Erhöhung von α durch Zuführen geringer Mengen Ethylen zum Synthesegas ebenfalls durch Einbau des Ethylens. Arbeiten von Satterfield et al. /45/ an einem suspendierten Eisenkatalysator im Slurry-Reaktor zeigten jedoch, daß keine veränderte Produktverteilung durch Zuführen geringer Mengen Olefine erreicht werden kann. Bei den oben erwähnten ^{14}C -Markierungsexperimenten wurde ein signifikanter Anteil des ^{14}C in Methan wiedergefunden. Neben Hydrierung und Inkorporation muß also die Hydrospaltung als Folgereaktion berücksichtigt werden. Novak et al. wiesen in einer theoretischen Arbeit /46/ nach, daß nur für den Fall der Inkorporation als der maßgeblichen Folgereaktion eine Abweichung von der SF-Beziehung festgestellt werden sollte. Dies stimmt auch nur für den Rohrreaktor. Auch die Annahme eines sich im Rohrreaktor axial verändernden α -Wertes führt nicht zu einer anderen Kettenlängenverteilung. Eine engere Produktverteilung, als sie durch das SF-Modell beschrieben wird, sollte allerdings durch Hydrospaltung erzeugt werden /47/.

Den Abfall der Selektivitäten höherer Kohlenwasserstoffe erklären Henrici-Olivé und Olivé /31/ durch die aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit und damit erhöhten Verweilzeit verstärkter eintretender Nebenreaktionen wie Spal-

tung und Carbonisierung. Sie weisen allerdings auch auf die Unsicherheit der Analytik in diesem Falle hin. Die veröffentlichten Ergebnisse weisen kein einheitliches Bild auf. In Sasol konnte kein Verlust an rückgeführtem leichtem Öl gefunden werden /2/. Unter ähnlichen Bedingungen wurde Hexan in reiner Wasserstoffatmosphäre jedoch fast vollständig zu Methan gespalten /2/. Das US Bureau of Mines berichtet von einer Hydrospaltung des Öls oberhalb 573 K /47/. Kölbel et al. /49/ fanden, daß an Fe- und Co-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen weniger als 5 % des Methans durch Hydrospaltung erzeugt werden. Dalla Betta et al. /50/ folgerten, daß unter FTS-Bedingungen die Hydrospaltung eine eher untergeordnete Rolle spielt. Chemisorbiertes CO scheint die Hydrospaltung zu verhindern.

Es gibt neuere Untersuchungen, wonach die Selektivität der höheren Fraktionen über derjenigen liegt, die aufgrund des α -Wertes der leichten Bestandteile erwartet werden kann. Gaube et al. /51/ interpretierten Ergebnisse zu FTS-Versuchen an einem promotierten Eisenkatalysator über das Vorliegen zweier verschiedener Katalysezentren: promotierte und nichtpromotierte. Zum gleichen Schluß gelangten Schulz et al. /52/ bei promotierten Fe-Fällungs- und Trägerkatalysatoren. Die erhöhte Selektivität wird jeweils offensichtlich oberhalb von C_{12} . Dyer und Mitarbeiter /53/ fanden ein solches Selektivitätsmuster an einem promotierten Ammoniakkatalysator erst bei einem H_2/CO -Verhältnis von 0,36. Auch bei der FTS an suspendierten Fe-Katalysatoren wurde ab C_{10} eine weniger stark abfallende Produktverteilung gefunden /54a/. Diese Arbeiten stehen im Einklang mit Photoemissionsuntersuchungen von Pirug et al. /54b/ an dem System CO auf K-dotiertem Pt(111), die besagen, daß die Promotorwirkung des K ein lokaler Effekt ist. Nach Egiebor et al. /55/ werden die Olefine vorwiegend an den unpromotierten und die Paraffine vorwiegend an den promotierten Katalysezentren gebildet.

2.4. Selektivitätskontrolle

Die Selektivitäten bei den Produkten der CO-Hydrierung werden größtenteils durch den verwendeten Katalysator bestimmt (s. Abb. 7). Im folgenden sollen vorwiegend diejenigen Arbeiten besprochen werden, die eine Selektivitätssteigerung zu niederen Olefinen anstreben. Es zeichnen sich sowohl verfahrenstechnische als auch chemische Wege ab.

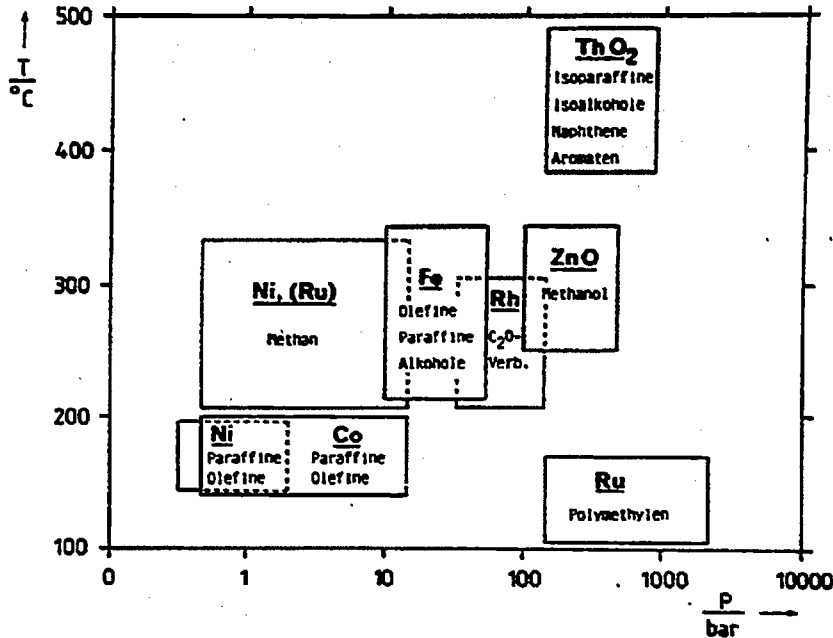


Abb. 7: Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und Produkte bei der Kohlenmonoxidhydrierung [1/].

2.4.1. Reaktortechnische Entwicklungen

Die reaktionstechnischen Parameter bestimmen zum Teil die erreichbaren Aktivitäten und Selektivitäten (s. Tabelle 1). Die bevorzugte Herstellung niederer Olefine ist demnach nur auf Kosten des Umsatzes bei einer hohen Raumgeschwindigkeit und einem engen Verweilzeitspektrum möglich. Wasserstoffarmes Synthesegas führt zu einer verstärkten Koksabscheidung. Des weiteren beeinflussen Temperatur und Druck die Ausbeute. Durch die Wahl des Reaktors werden diese Parameter in bestimmten Grenzen vorgegeben. Zur FTS wurden verschiedene Prozesse entwickelt. Neben den bereits erwähnten Verfahren basierend auf dem Festbett, der Wirbelschicht und dem Flugstabumlauf ist der Blasensäulenreaktor zu nennen.

Tabelle 1 /56/: Selektivitätskontrolle in der FT-Synthese durch Reaktionsparameter und Katalysatormodifikation
 Zuwachs mit zunehmendem Parameter: >
 Abnahme mit zunehmendem Parameter: <
 Kein direkter Bezug: -

Parameter	Temp.	Druck	H ₂ /CO Verh.	Umsatz	Raumgeschw.	Alkalisierung für Fe
Kettenlänge	<	>	<	-	-	>
Kettenverzweigung	>	<	>	-	-	<
Olefin-Selektivität	-	-	<	<	>	>
Alkohol-Selektivität	<	>	<	<	>	>
Kohlenstoff-Abscheidung	>	-	<	>	-	>
Methan-Selektivität	>	<	>	>	<	<

Der Festbettreaktor entspricht den beiden Forderungen einer hohen Raumgeschwindigkeit und eines engen Verweilzeitspektrums. Die Problematik der Wärmeabführung und die schlechte Wärmeübertragung innerhalb des Bettes führen jedoch zu axialen und radialen Temperaturprofilen. Lokale Überhitzungen führen zudem zu einer unerwünschten Methanselectivitätssteigerung und zu einer vermehrten Koksablagerung entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht. Das Lurgi-Stufenofenverfahren reguliert die Wärmeabfuhr durch Abkühlen des Gases zwischen übereinandergeschalteten Reaktoren. Die Festbetttechnologie bildet die Grundlage des ARGE-Prozesses in SASOL I.

Bei der Wirbelschicht und dem Flugstaubverfahren werden die Kokspartikel mit dem Gas ausgetragen. Außerdem ist eine Regenerierung bzw. ein Austausch des Katalysators möglich, ohne den Synthesebetrieb zu unterbrechen. Entsprechend den hohen Temperaturen, welche möglich sind, werden kurzkettige olefinreiche Kohlenwasserstofffraktionen produziert. Das Flugstaubverfahren ist wegen

seiner Verweilzeiteigenschaften und der Gas- und Katalysator-Rückvermischung dem Wirbelschichtverfahren vorzuziehen. In beiden Fällen sind Katalysatorverluste durch mechanische Beanspruchung nicht unerheblich. Während sich das Flugstaubverfahren bei Sasol I und II bewährte, wurde das Synthesewerk, welches nach dem Hydrocol-Wirbelschichtverfahren arbeitete, nach zweijährigem Betrieb 1957 stillgelegt.

Die CO-Hydrierung in der Flüssigphase wurde vorwiegend von der Kölbel'schen Schule studiert /11/. Hammer et al. /56/ erarbeiteten Grundlagen zur Methanisierung von CO an suspendierten Nickelkatalysatoren. Der Blasensäulenreaktor eignet sich wegen der guten Wärmeableitung bei hoher Temperatur zur FTS. Kokspartikel können den Reaktor nicht verstopfen. Im Vergleich zum Flugstaubverfahren kann die Synthese auch bei niedrigeren H_2/CO -Verhältnissen bzw. niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Im Wirbelschichtreaktor bzw. Flugstaubreaktor kommt es unter diesen Bedingungen zu einer Agglomeration der Katalysatorkörner, was einen Zusammenbruch der Wirbelschicht zur Folge hat /2/. Der Blasensäulenreaktor ist somit ein sehr flexibler Reaktor für die FTS. Er eignet sich sowohl zur Synthese bevorzugt kurzkettiger Olefine als auch zur Herstellung höherer Fraktionen /58/. Er hat jedoch noch keine großtechnische Anwendung gefunden.

2.4.2. Neuere Katalysatorentwicklungen

Neben der Verfahrensoptimierung wurde in den vergangenen Jahren die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme vorangetrieben.

Insbesondere werden Katalysatoren gesucht, die ein von der SF-Verteilung abweichendes Produktspektrum ermöglichen. Zum einen kann dies erreicht werden, wenn die Aufbaureaktion keine SF-Polymerisationsreaktion ist, zum anderen indem durch sekundäre Effekte wie sterische Hinderung und Diffusionskontrolle, oder Folgereaktionen wie Spaltung und Hydrospaltung die ursprüngliche SF-Verteilung verändert wird. Als hauptsächliche Parameter wurden der Einfluß von Metallkombinationen, Metallteilchengröße, Promotoren und Trägern untersucht. Vielfach lassen sich diese Einflüsse jedoch nicht voneinander trennen.

Durch Metallkombination versucht man katalytische Eigenschaften zu erzeugen, die die Einmetallkatalysatoren nicht besitzen. Elektronische und geometrische Effekte können bei Legierungskatalysatoren zur Verbesserung von Aktivität, Selektivität und Standzeitverhalten führen. So beobachteten Vannice und Garten bei einem Fe-Pt-Trägerkatalysator eine Aktivitätserhöhung gegenüber dem Fe-Trägerkatalysator /59/. Legierungen von Fe-Co-, Co-Ni und Ni-Fe auf TiO_2 sind ebenfalls aktiver als die Einmetallkatalysatoren /60/. Außerdem wurde eine Verschiebung der Selektivitäten zu höheren Kohlenwasserstoffen gefunden /60/. Auch bei Fe-Ru wurde eine reduzierte Methan- und eine erhöhte Olefinselektivität gegenüber den Einmetallkatalysatoren festgestellt /61/. Nakamura et al. /62/ fanden bei Fe-Co höhere C_2 -Selektivitäten als bei Fe oder Co. Butt et al. /63/ beobachteten bei Fe-Co und Fe-Ni auf SiO_2 eine Erhöhung der Aktivität und Olefinselektivität. Eine Unterdrückung der Carbidbildung führte zu einem verbesserten Standzeitverhalten.

Der promotierende Einfluß von Alkali auf Eisenkatalysatoren ist seit langem bekannt. Er steigt mit der Basizität des Promotors in der Reihenfolge $Li < Na < K < Rb$. K wird in der Regel als Carbonat zugesetzt. Andere Salze ergeben eine ähnliche Wirkung /64/. Die Alkalikomponente führt zu einer Verringerung der Eisenoberfläche. Durch Imprägnieren von SiO_2 mit Kalium-Eisencarbonylen und anschließender Aktivierung erhielt Vannice /65/ einen hochdispersen promotierten Eisenkatalysator mit einer vergleichbaren Aktivität zum nicht promotierten. Dabei erhöhte sich die C_{2-5} -Olefinselektivität erheblich. Kölbel und Tillmetz /66/ berechneten mit der erweiterten Hückel-Theorie die Adsorptionsenergien von H_2 und CO an Metallen der 3d-Reihe. Für die CO-Adsorptionsenergie fanden sie einen Abfall von Ti zu Ni. Wegen einer hohen H_2 und CO Adsorptionsenergie sollte sich insbesondere Mn für die CO-Hydrierung eignen. Es wurden daher Zusätze von Ti und V in Kombination mit H_2 aktivierendem Mn und Fe untersucht. Arbeiten der Ruhrchemie berichten von Eisen-Mangan-Katalysatoren dotiert mit ZnO , V_2O_5 , TiO und K_2O eine über 70%ige C_{2-4} -Olefinselektivität bei einem Umsatz von 86 % /67/. Die Schulz-Flory-Darstellung (s. Abb. 8) verdeutlicht den niedrigen α -Wert gepaart mit einem drastischen Selektivitätsabfall für Methan. Kölbel und Mitarbeiter /68/ entwickelten einen Fe-Mn (1:9) Fällungskatalysator mit einer ebenfalls erhöhten C_{2-4} Olefinselektivität. Man kann hier jedoch kaum von einer Legierung sprechen. Oberflächenanalytische Untersuchungen /69/ ergaben, daß unter Synthesebedingungen die Oberfläche zu 99,9 % aus Manganoxid besteht. Dazwi-

schen befindet sich fein verteilt metallisches und carbidisches Eisen. Die Kettenlängenbeschränkung wird durch die hohe Dispersion der katalytisch aktiven Zentren erklärt /69/.

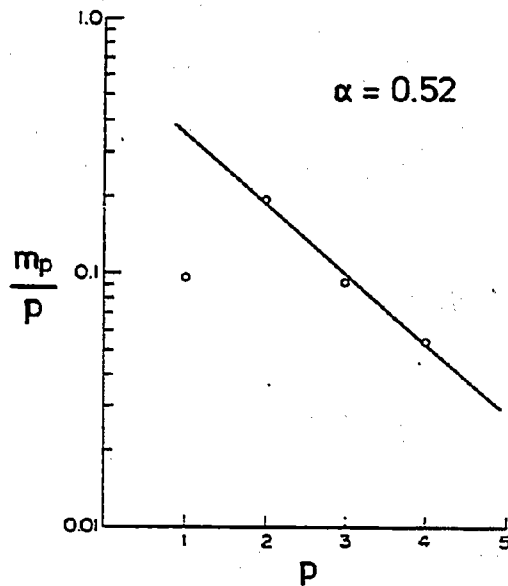
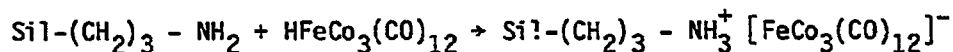


Abb. 8: Produktverteilung (SF Auftragung) der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 320^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 1$, $P = 1 \text{ MPa}$) an einem Fe/Mn/ZnO/K₂O-Katalysator der Ruhrchemie /67/.

Auch andere Autoren erhielten bei hochdispersen Metallverteilungen außergewöhnliche Selektivitäten. Basset et al. /70/ beobachteten die bevorzugte Bildung von Propen bei einem Umsatz von 3 % an frischen Eisenkatalysatoren, die durch Imprägnierung von Eisencarbonylen auf Al_2O_3 hergestellt wurden. Die Autoren führten dies auf die Anwesenheit sehr kleiner Cluster zurück, die im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nicht beobachtet werden können. Während der Synthese aggregieren die Cluster zu einer Größe von 20 nm - 50 nm; die Reaktion wird weniger selektiv /70/. Eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Größe der Cluster wurde auch bei Ru im Zeolith Y festgestellt. So berichteten Tkatschenko et al. /71/ von einer erhöhten C_4 - und C_5 -Selektivität bei kleinen Clustern (1,5 nm). Bei großen Clustern

(10 nm) wurde die normale SF-Verteilung gefunden /71/. Jacobs /72/ beobachtete einen Kettenabbruch bei C₁₁. Wurde der zuerst angesprochene Katalysator durch Imprägnierung von Ru₃(CO)₁₂ in NaY hergestellt, so wurde der zweite Katalysator durch Ionenaustausch von Ru(NH₃)₆Cl₃ mit NaY präpariert. Jacobs /29/ beschreibt die Abhängigkeit der Kettenlängenverteilung von der Clustergröße durch einen neuen Mechanismus (s. Abschnitt 2.3.4.). Neben Imprägnierung und Ionenaustausch beschreiben Keim, Röper und Hemmerich /73/ die Möglichkeit der Herstellung hochdispenser Katalysatoren durch Säure-Base-Reaktion. Ein aminmodifizierter Silica-Träger stabilisiert demnach Eisen-Cobalt-Carbonylcluster:



Nach Aktivierung des Katalysators führte die FTS zu einer erhöhten C₃-Selektivität. In allen Fällen wurde die Aktivierung durch thermische Zersetzung in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Es ist nicht sicher, ob die berichteten Selektivitäten tatsächlich nur auf die hohe Dispersion des Metalls zurückzuführen sind. Studien, in denen die Metalldispersion im gleichen System systematisch verändert wurden, zeigten weniger eindeutige Selektivitätsverschiebungen. An Fe/MgO wurde nur ein geringer Einfluß der Teilchengröße auf die Selektivität festgestellt /74/. Bartholomew et al. fanden bei Ni/SiO₂ und Ni/Al₂O₃ mit steigender Dispersion ein Anwachsen der C₂₊ Kohlenwasserstoffselektivität /75/, und bei Co/Al₂O₃ eine Verringerung /76/. Nach Boudart und McDonald /77/ sinkt die spezifische Aktivität bei den FTS aktiveren Metallen (Fe, Ni, Ru, Co) mit deren Teilchengröße. Bei den weniger aktiven Metallen ist kein eindeutiger Trend festzustellen /77/. Insgesamt ist die FTS nur wenig strukturempfindlich /77/. An Co und Ni konnten Moreno-Costilla et al. /78/ für die CO-Hydrierung keine Strukturempfindlichkeit feststellen.

Mit steigender Dispersion macht sich ein Einfluß des Trägers auf das Metall bemerkbar. Bartholomew et al. /76/ verglichen die Aktivitäten verschiedener Cobaltträgerkatalysatoren und fanden eine steigende spezifische Aktivität für Co/MgO < Co/C < Co/Al₂O₃ < CoSiO₂ < Co/TiO₂. Die spezifischen Aktivitäten variieren nur über 3 Größenordnungen, was für die geringe Struktursensitivität der CO-Hydrierung spricht. TiO₂ erwies sich auch bei Ni /79/ und Rh /80/ als der Träger, welcher die höchsten Aktivitäten erlaubt. Bei Ni wird

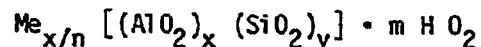
zudem eine drastische Erniedrigung der Methanselektivität festgestellt /80/. Die Erklärung für den Einfluß des TiO_2 auf das Metall /80/, wonach die H_2 -Adsorption unterdrückt wird, steht meines Erachtens im Widerspruch zu der hohen Aktivität.

Neben einer Beeinflussung der FTS-aktiven Phase können Träger über Sekundärreaktionen das FTS-Produktspektrum verändern. Es ist bekannt, daß acide Träger höhere Kohlenwasserstoffe unter FTS-Bedingungen spalten können. Blanchard et al. /81/ imprägnierten Cobaltcarbonyl auf Alumina mit unterschiedlicher Porengröße. Die Träger mit den größten Poren ergaben die längsten Ketten. Die Resultate wurden in der Weise interpretiert, daß die Kohlenwasserstoffe in den Poren gespalten werden. Befinden sich die Metallcluster außerhalb der Poren auf der äußeren Oberfläche, wie bei konventionellen Katalysatoren, kommt dieser Spaltungseffekt nicht zur Geltung /81/. Bei zeolithischen Trägerkatalysatoren werden ähnliche Effekte diskutiert (s. Abschnitt 2.5.3.).

2.5. Metall/Zeolith-Katalysatoren

2.5.1. Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Aluminosilicate. Die Zusammensetzung der Zeolithe entspricht verallgemeinert folgender Stöchiometrie



wobei Me für Metallkation und n für dessen Wertigkeit steht. Die Erfahrung zeigt, daß mit $\frac{x}{y}$ gleich 1 eine natürliche obere Grenze erreicht ist. Im anderen Extrem liegt reines SiO_2 vor.

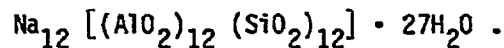
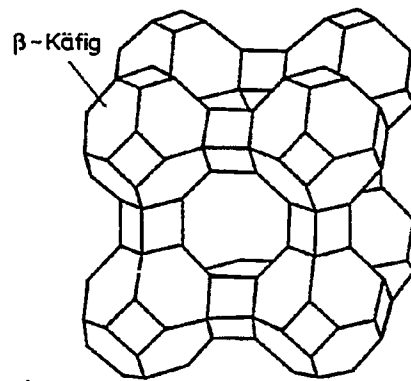
Primäre Struktureinheit bilden das SiO_4 - und das AlO_4 -Tetraeder (TO_4). Aus deren Verknüpfung entstehen die sekundären Baueinheiten (4-, 6-, 8-Ringe, Prisma, ...). Die kettenartige oder schichtenweise Kombination dieser Gruppen führt zum Aufbau der Kristalle, deren hervorstechendstes Merkmal die regelmäßige Porenstruktur in molekularen Dimensionen (0,3 - 1 nm) ist. Neben den Poren fällt bei vielen Zeolithen auf, daß sie sich aus Polyedern

zusammensetzen. In den Abbildungen entsprechen die Kreuzpunkte den Zentralatomen (T). Die Verbindungslinien symbolisieren oxidische T-O-T - Brücken.

Zeolith A

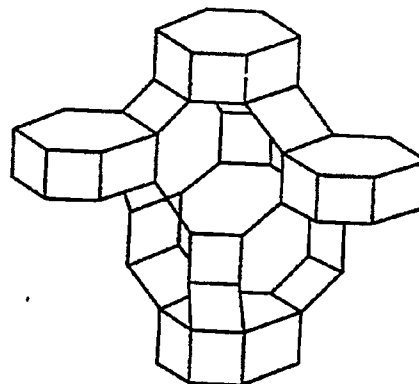
Der Zeolith A wird aufgebaut durch oktaederförmige Verknüpfung der β -Käfige über die Viererringe.

Die 3D-Porenstruktur wird bestimmt durch die Achterringöffnung (4 nm) des α -Käfigs. Die Kationen besetzen Positionen vor den Vierer- bzw. Sechsering und im Achterring. Die Stöchiometrie der Einheitszelle entspricht



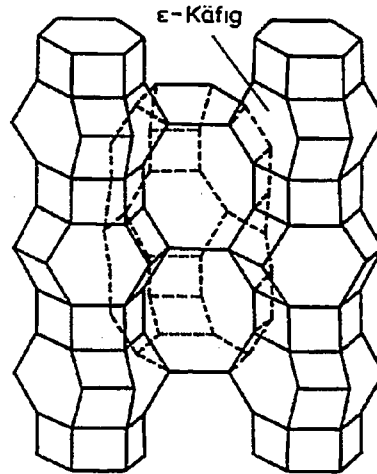
Chabasit

Die Einheitszelle entspricht der Stöchiometrie $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Die Struktur des Chabasits setzt sich aus hexagonalen Prismen zusammen, die schichtförmig so übereinandergelagert sind wie in einer kubisch dichten Packung (ABCABCABC). Die Kationen besetzen hauptsächlich die Position I (im hexagonalen Prisma) und die Position II (vor dem hexagonalen Fenster, im großen Käfig). Ein Achterring (0,31 nm x 0,44 nm) bestimmt den Zugang zu dem dreidimensionalen Kanalsystem.



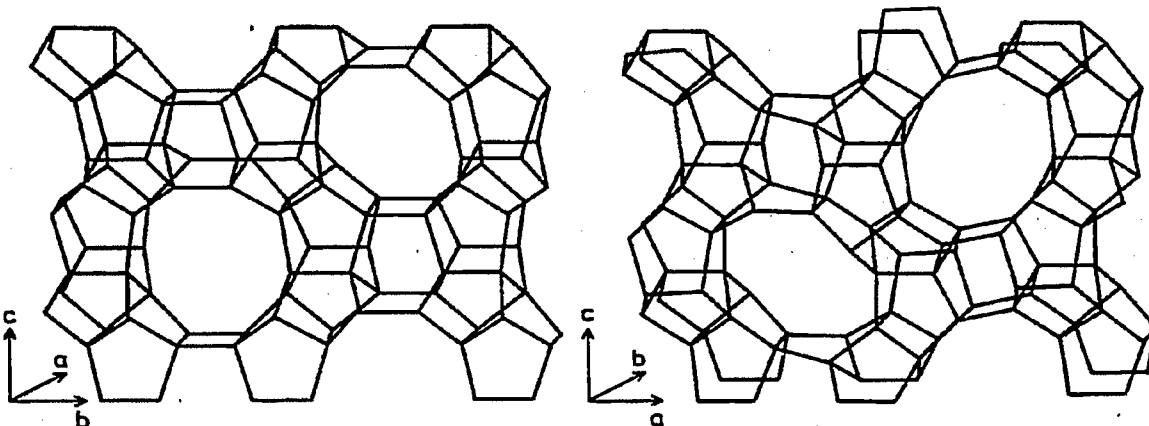
Erionit

Die Gitterstruktur des Erionits besteht aus einer abwechselnden Schichtfolge von ϵ -Käfigen, die jeweils um 60° zueinander verdreht sind. Der längliche Superkäfig mit seinen Achterringöffnungen ($0,36 \times 0,51 \text{ nm}$) bestimmt die 3D-Porenstruktur. Die Kationen besetzen vornehmlich Positionen im ϵ -Käfig und im hexagonalen Prisma. Die Stöchiometrie ist $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4,5} [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]$.



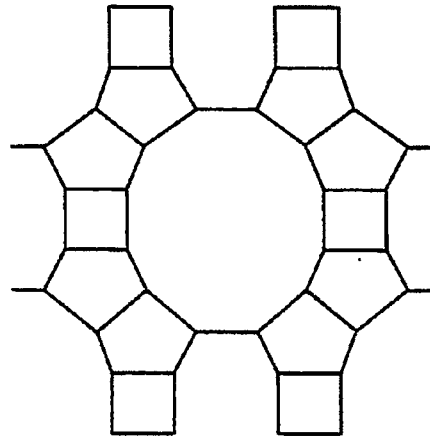
Zeolith des Typs ZSM5

Die Elementarzelle dieser Zeolithe entspricht der Zusammensetzung $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ mit $x \leq 3$. Silicalit entspricht einer extremen Zusammensetzung mit $x = 0$. Al kommt also im Silicalit nur als Verunreinigung vor. Die Baueinheit des ZSM5 besteht aus acht Fünfferringen (s. Abb. 10). Diese Einheit bildet kantenverknüpft Ketten, die entlang der c-Achse und in b-Richtung spiegelbildlich miteinander verknüpft sind. In a-Richtung sind die Ketten zusätzlich zur Spiegelung jeweils um 180° gegeneinander verdreht. So entstehen in a-Richtung zickzackförmig verlaufende Poren mit einer runden Zehnringöffnung (Durchmesser $0,55 \text{ nm}$) und in b-Richtung geradlinige Poren mit elliptischen 10-Ringen (Durchmesser: $0,51 \text{ nm} \times 0,58 \text{ nm}$).



Mordenit

Die ideale Einheitszelle folgt der Zusammensetzung $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Durch Kombination von 5-1-Einheiten wird ein 2D-Porensystem aufgebaut, dessen Öffnungen von einem Achterrings (0,29 x 0,57 nm) und einem Zwölferring (0,67 x 0,7 nm) bestimmt werden. Ein Teil der Kationen befindet sich in den kleinen Poren und bewirkt, daß das Porensystem effektiv nur 1D ist.



Zeolith Y

Die Zusammensetzung der Einheitszelle entspricht der Formel $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$. Durch tetraederförmige Kombination der Sodalit-Käfige (β -Käfig) über ihre hexagonalen Flächen, bildet sich der dreidimensionale mikroporöse Körper (s. Abb. 23 und 24a). Die Zwölferring-Öffnung des so entstandenen Superkäfigs (α -Käfig) bestimmt den Porenradius (1 nm). Die Kationen-Positionen sind für den Y-Zeolith wohlbekannt. Position I liegt im Zentrum des hexagonalen Prismas. Diese Position ermöglicht dem Kation ein verzerrt oktaedrisches Ligandenfeld, weshalb diese Position bevorzugt besetzt ist. Position II liegt vor dem hexagonalen Fenster des α -Käfigs im β -Käfig. Position III befindet sich vor dem Viererring im α -Käfig.

2.5.2. Metall/Zeolith-Kombination

Zur Herstellung bifunktionaler Katalysatoren kann man Zeolithe mit Metallen kombinieren. Dies kann nach verschiedenen Verfahren geschehen. Neben dem Mischen des Metallvorläufers mit dem Zeolithen sei hier der Ionenaustausch und das Imprägnieren erwähnt. Durch Ionenaustausch werden Übergangsmetallkationen gegen Alkalkationen ausgetauscht. Es können dabei meist verschiedene Positionen besetzt werden. In CoNaY sitzt das hydratisierte Co^{2+} erst in Po-

sition II. Bei einem Temperaturanstieg wird unter Dehydratisierung eine Wanderung zur Position II' und schließlich zur Position I beobachtet. Von dort ist es nicht mehr rückaustauschbar /82/. Bei CoNaA befindet sich das Co^{2+} bevorzugt in Position I /83/. Je nach Metall und Zeolith werden die Kationen unterschiedlich schwer reduziert. Mößbauer-Untersuchungen ergaben, daß Eisenkationen in Y bei 450°C im Wasserstoffstrom nur bis zum zweiwertigen Eisen reduziert werden /84/. Die Reduktionsbedingungen bestimmen die Dispersion des Metalls. Gallezot /85/ gelang eine atomare Verteilung von Pt in NaNH_4Y . Die bei der Reduktion entstehenden Metallatome sintern innerhalb der Zeolithporen und segregieren an die äußere Oberfläche, wo sie zu größeren Teilchen agglomerieren können. Die so erhaltene bidisperse Clusterverteilung zeigt bei einer temperaturprogrammierten Oxidation zwei Peaks. Für Ag, Cu, Ni in Zeolithen der Typen X, Y und L wurde eine niedrigere Oxidationstemperatur der kleinen Cluster gefunden /86/.

Der Metallvorläufer kann ebenfalls durch Imprägnieren mit den Zeolithen kombiniert werden. Soll eine möglichst hohe Dispersion erreicht werden, wird zumeist eine Imprägnierung der Metallcarbonyle vorgenommen. Die Freisetzung der Liganden erfolgt im Vakuum oder im Wasserstoffdurchfluß bei erhöhter Temperatur. Derouane verglich die photochemische mit der thermischen Zersetzung von Nickel- und Eisencarbonylen auf Alumina und HY /87/. Adsorptionsmessungen sowie TEM-Untersuchungen zeigten, daß die photochemische Zersetzung zu einer wesentlich höheren Dispersion (bis zu 100 %) des Metalls führt. Die Clusterbildung setzt erst nach vollständiger Decarbonylierung ein. Imprägnierung mit wässrigen oder acetonischen Salzlösungen führt in der Regel zu geringeren Dispersionen (s. Abschnitt 2.5.3.).

2.5.3. Fischer-Tropsch-Synthese an Metall/Zeolith-Katalysatoren

In den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen unternommen, die besonderen Eigenschaften der Zeolithe für die FTS zu nutzen. Es sind dabei zwei unterschiedliche Ansätze erkennbar. Zum einen wurde versucht, das Metall im aktiven Zustand in den Zeolithporen zu fixieren, zum anderen nützte man Folgereaktionen der FTS-Produkte in den Zeolithen aus. Im ersten Fall werden die Katalysatorvorläufer durch Ionenaustausch oder Imprägnierung in die Zeo-

lithe gebracht. Um ein Agglomerieren der Metallcluster an der äußeren Oberfläche der Zeolithe zu verhindern, muß der Metallvorläufer bei einer möglichst niedrigen Temperatur aktiviert werden können.

Ionenaustausch von $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ mit NaY und anschließende Aktivierung bei 300°C im Wasserstoffstrom führt nach Jacobs /72/ bei der FTS ($T = 252^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 3:2$, $P = 1,4 \text{ MPa}$, Umsatz (U) = 12 %) zu einem Kettenabbruch bei C_{11} . Fraenkel und Gates /88/ aktivierten einen Co^{2+} ausgetauschten Zeolith A durch Reduktion mit Cd bei $450\text{--}500^\circ\text{C}$ und anschließender Behandlung im Wasserstoff bei 200°C . Bei der FTS (150°C , $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, $P = 0,65 \text{ MPa}$, $U = 1 \%$) wurde eine 100 %ige Propylenselektivität gefunden. Ozin et al. /89/ tränkten NaY in einer Lösung von Bis(Toluol)-Komplexen des Eisens und Cobalts. Diese Komplexe zerfallen bei Raumtemperatur unter Freisetzung der organischen Liganden. Bei der FTS ($T = 250^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 2$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) wurde bei einem Umsatz von 0.02 % fast ausschließlich C_4 erhalten. Aus magnetischen Messungen an Fe/NaY wurde ein Clusterdurchmesser von 0,7 nm bestimmt /89/. Katalysatoren, die durch Imprägnierung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in NaY hergestellt wurden und anschließend 15 Stunden lang bei 320°C im Vakuum aktiviert wurden, zeigten eine nur wenig ausgeprägte Abweichung von der Schulz-Flory Verteilung /69/. Die FTS wurde in diesem Fall statisch und nicht im Durchflußreaktor durchgeführt ($T = 250^\circ\text{C}$, Anfangsdruck: 2 MPa, Synthesedauer: 15 h) /71/. Ballivet-Tkatchenko und Tkatchenko /71/ wiesen darauf hin, daß säurekatalysierte Sekundärreaktionen die ursprüngliche Produktverteilung verändern können.

In den erwähnten Arbeiten werden die ungewöhnlichen Selektivitäten auf die Anwesenheit kleiner Cluster zurückgeführt. Ob die Zeolithe dabei nur als Matrix dienen oder durch ihre Porengeometrie der Kettenlängenverteilung eine obere Grenze geben, ist nicht klar. Abweichungen von der SF-Verteilung wurden allerdings auch bei großen Clustern beobachtet. Durch Imprägnierung von Fe^{2+} mit $(\text{NH}_4)_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$, anschließender Trocknung an Luft und Aktivierung im Wasserstoffdurchfluß bei 400°C erhielt Scherzer /90/ einen Katalysator, dessen FTS-Produkt eine C_{2-4} -Selektivität von 74 % aufwies, die damit also deutlich über dem Wert liegt, der nach der SF-Verteilung erwartet werden darf. Mößbauer-Spektren zeigten, daß die Eisencluster größer als 10 nm waren /90/. Austausch von Übergangsmetall ausgetauschten Zeolithen des Typs Y mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ und anschließende Aktivierung durch Trocknung und Hydrierung

bei 450°C führte nach Suib /91/ zu Eisenclustern mit einem Durchmesser von 5 - 1,5 nm. Es bildet sich keine Legierung. Ru^{3+} und Co^{2+} verhindern die Carbidisierung des Eisens. Suib interpretierte Abweichungen von der SF-Verteilung durch Sekundärreaktionen am Zeolith /91/.

Die Eignung der Zeolithe als Metallträger in der FTS scheint sehr von deren Elektronenakzeptor- bzw. Elektronendonator-Eigenschaften abzuhängen. Dies kommt sowohl in der Aktivität als auch in der Selektivität der CO-Hydrierung zum Ausdruck. Eine zunehmende Aktivität bei der Methanisierung am System Pd/Träger in der Reihenfolge $\text{SiO}_2 < \text{NaY} \ll \text{NaZSM5} < \text{HY}$ erklärte Wolf /92/ durch eine Aciditätssteigerung der Träger. Leith /93a/ berichtete von einer zunehmenden Olefiniselektivität bei der FTS an $\text{RuNaY} < \text{RuKY} < \text{RuCsY}$. Das mit einer (AlO_4) -Einheit verbundene Basenzentrum an einem Sauerstoffatom wird mit der Größe des Gegenions zunehmend schwächer abgeschirmt, so daß die Basenstärke in obiger Reihenfolge zunimmt. Weiter beobachtete Leith /93b/ eine Aktivitätszunahme bei der FTS an Ru/MY-Katalysatoren mit steigender Wertigkeit des M^{x+} . Leith erklärte dies durch die zunehmende Elektronenakzeptorfähigkeit des Zeolith Y beim Austausch des Na^+ durch mehrwertige Kationen. Demgegenüber ist nach Jacobs et al. /94/ eine zunehmende Elektronenakzeptorfähigkeit der Zeolithe $\text{X} < \text{Y} < \text{L} < \text{ZSM5}$ die Ursache für eine in dieser Reihenfolge abnehmende Methanisierungsaktivität der Ru-Trägerkatalysatoren. Goodwin et al. /95/ beobachteten einen Anstieg der Methanselectivität bei der FTS mit dem Abfall des verbliebenen Alkali-Gehalts an mit $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ausgetauschten Zeolithen der Typen NaX, NaY, KL, Na-Mordenit und HY. Die i-Butan-Selektivität zeigte die gleiche Abhängigkeit. Arai et al. /96/ interpretierten die größere Hydrieraktivität von RhHY gegenüber RhNaY mit der höheren Dispersion des Rh in HY. Die IR-Studien und XPS-Messungen lassen jedoch auch den Schluß zu, daß die Acidität des HY bzw. die Basizität des NaY für diesen Effekt verantwortlich ist. In einem Vergleich von RuY hergestellt durch Ionenaustausch (mit $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$), Gasphasenimprägnierung (mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) und Imprägnierung nach der Feuchtpunktmethode (mit einer wässrigen RuCl_3 -Lösung), zeigte sich, daß die ersten beiden Methoden die höheren Dispersionen liefern /97/. Die Elektronendonatoreigenschaft des Trägers wirkt sich auch besonders dort aus, wobei der ausgetauschte RuNaY wegen des geringeren Na^+ -Gehalts hydrieraktiver ist als der Gasphasen-imprägnierte. Der nach der Feuchtpunktmethode hergestellte Katalysator produzierte die kürzesten Kohlenwasserstoffe.

Verfahren der Mobil Oil erlauben durch Mischen eines konventionellen FTS-Katalysators mit HZSM5 eine Erhöhung des Benzinanteils von theoretisch maximal 48 % (s. Abb. 6) auf praktisch 60 % und damit auf 100 % der flüssigen Produkte /98/. Die Octanzahl verbessert sich wegen des hohen Isoparaffin- und Aromatenanteils, ebenfalls erheblich. Es wird angenommen, daß die zeolithischen Säurezentren primär am Eisen entstehende α -Olefine isomerisieren. Die mehrfach substituierten Olefine eignen sich weniger zur Koordination am Eisen; das Kettenwachstum ist abgebrochen. Die Aromatisierung der Olefine geschieht in den Zeolithen.

Stencel et al. /99/ untersuchten den Zustand des Cobalts in solchen bifunktionellen Katalysatoren. Bei einem mit einer wässrigen Cobaltnitratlösung nach der Feuchtpunktmethode imprägnierten und anschließend reduzierten HZSM5 wurde eine Clustergröße um 25 nm gefunden. Nur ein geringer Teil des Cobalts bleibt als Co^{2+} im Zeolith unreduziert. An mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ imprägniertem HZSM5 wurde auch nur ein geringer Anteil des Eisens in den Poren gefunden /100/. Wurde der Katalysator durch Mischen von Co_3O_4 oder Fe_2O_3 mit HZSM5 und anschließender Reduktion hergestellt, konnte kein Ionenaustausch beobachtet werden; die Konzentration der starken Brönstedt-Säurezentren im HZSM5 bleibt hoch. Daher ist der Aromatenanteil bei der FTS an diesen Kontakten höher, als bei imprägnierten Katalysatoren /99,100/. Auch an RuPtHY wurden hohe Selektivitäten verzweigter Kohlenwasserstoffe in der C_{4-10} -Fraktion gefunden /101/.

Die Kombination eines Methanolsynthesekatalysators mit HZSM5 verhindert den Kettenaufbau nach dem Polymerisationsmechanismus und ergibt eine Produktverteilung, die nicht der mit einer SF-Verteilung zu beschreiben wäre. HZSM5 ermöglicht die Umwandlung niederer Alkohole oder Ether zu Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl kleiner als 10. Es ist möglich, diesen Prozeß so zu steuern, daß er vorwiegend leichte Olefine, höhere Olefine oder Aromaten liefert /102/. Die Umwandlung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolithen ist schon länger bekannt /103/. Neu sind die mit dem HZSM5 gesteigerten Selektivitäten zu Aromaten sowie das ausgezeichnete Standzeitverhalten des HZSM5. Die besondere Porenstruktur des ZSM5 fördert die Aromatenselektivität und verhindert das Ausbilden einer Zwischenstufe, die zur Koksbildung nötig ist. Erfolgt die Kombination des Methanolsynthesekatalysators

mit HZSM5 durch Imprägnierung mit den Zink- und Chromnitratsalzen im Verhältnis Zn:Cr:Al (zeolithisches) = 1:1:1, so erreicht die Synthesegasumsetzung bei 10 MPa und 340°C eine Ethan-Selektivität von 82 % /104/.

Zusammenfassend läßt sich mit einer gewissen Wertung sagen, daß Arbeiten, die über außergewöhnliche Effekte bei der FTS an Metallen in Zeolithen berichten, zunehmend skeptisch betrachtet werden /105/. Die Kohlenwasserstoffproduktion kann allerdings über Folgereaktionen der Primärprodukte in den Zeolithen bzw. via Methanolsynthese zu höheren Selektivitäten gelenkt werden.

Es fehlen bisher grundlegende Arbeiten, die versuchen, bei differentieller Reaktionsführung die Bedeutung der einzelnen Parameter von Metall- und Zeolithkomponenten zu separieren und auf diese Weise die Besonderheiten solcher multifunktionaler Katalysatorsysteme aber auch deren Gemeinsamkeiten mit anderen Trägerkatalysatoren aufzuzeigen.

Neben Versuchen zur FTS an Co/Zeolith-Katalysatoren werden daher CO-Hydrierexperimente an Co/Silica-Katalysatoren vorgenommen. Es wird versucht über die Charakterisierung der Kontakte mittels Adsorption, Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie, Elektronenmikroskopie und Elementaranalyse die katalytischen Eigenschaften in einen qualifizierbaren Zusammenhang mit dem Zustand des katalytischen Systems zu bringen. Insbesondere interessieren hierbei die Teilchengröße der Metallcluster, der Oxidationszustand des Cobalts, sowie Acidität und Basizität der Träger.

Es wird angestrebt, eine Isolierung der Effekte von Metall, Träger und Promotoren, sowie einen möglichen synergistischen Effekt dieser Komponenten zu erkennen. Reaktionskinetische Untersuchungen sollen daher Aufschluß zum Mechanismus der FTS geben. Versuche, bei denen ein FTS-Reaktor in Serie zu einem zweiten Reaktor mit reinem Träger geschaltet wird, sollen zeigen, inwiefern Reaktionen des FTS-Produktes am Träger, zu Veränderungen der Produktverteilung führen können. Experimente zur CO-Hydrierung an einer polykristallinen Cobaltfolie in einem Mikroreaktor, der mit einem elektronenspektroskopischen Analysensystem verbunden ist, ermöglichen das Ausschalten von Trägereffekten und ergänzen die oben angesprochenen Charakterisierungsversuche.

3. Versuchsergebnisse

3.1. Herstellung der Trägerkatalysatoren

Die eingesetzten Katalysatorträger waren die Zeolithe A, Y, Mordenit, Chabasit-Erionit, ZSM5, Silicalit und Silica. Die Zeolithe ZSM5 und Silicalit wurden selbst hergestellt.

Für die weitere Vorgehensweise wurden neben Silica-Trägern (T-1571, Union Catalysts Inc.; Aerosil 200, Degussa) die Na-Formen der Zeolithe der Typen A (Sylosiv A4, Grace), ZSM5, Silicalit, Mordenit (Zeolon 900, Norton) sowie Y (LZY52, Linde) und der Ca und Mg enthaltende natürliche Chabasit-Erionit (Zeolon 500, Norton) verwendet. Bezüglich der Porengeometrie (Porenradien 0,4 - 1 nm) und des Si:Al-Verhältnisses (1 - 1300) ist damit ein möglichst großer Bereich abgedeckt.

Die Beladung der Träger erfolgte durch Imprägnierung mit einer Cobaltnitratlösung bis zum Feuchtpunkt, einer Methode, die es gestattet die aktive Substanz gleichmäßig auf der Trägersoberfläche zu verteilen [102]. Zum Vergleich wurden Co^{2+} ausgetauschte Zeolithe hergestellt. Ein Teil der Katalysatoren wurde zusätzlich mit Alkali promotiert. Nach dem Trocknen fand die Aktivierung durch Reduktion im Wasserstoffstrom statt.

3.1.1. Zeolithsynthesen

Da es sich bei den meisten Zeolithen um metastabile Substanzen handelt, bevorzugt man milde Synthesebedingungen. Die Hydrothermalsynthese - als Kristallisation ausgehend von Gelen, die durch Zusammengeben von wässrigen alkalischen Aluminat- und Silikatlösungen erhalten werden - bildet eine Möglichkeit: Zeolithe kristallisieren bei Temperaturen, wie sie für organische Reaktionen typisch sind aus stark alkalischen reaktiven Ausgangsmischungen in geschlossenen Systemen. Im Gel laufen Umordnungen in dem Aluminosilikatgerüst ab, und in der Lösung setzt die Keimbildung ein. Die Konzentrationsverhältnisse der Einsatzstoffe stimmen meist nicht überein mit der Stöchio-

metrie des zu kristallisierenden Zeolithen. Dies ist umso ausgeprägter, wenn ein wässriges SiO_2 -Kolloid als SiO_2 -Quelle dient. Das Verhältnis Si:Al kann auch gesteigert werden durch Einsatz von Stickstoffbasen. Das Alkylammoniumkation ersetzt dabei als Templat und als Ladungsausgleich das Metallkation. Außerdem wird ein gewisser Clathrateffekt diskutiert /107/. Geringe Mengen Alkali- oder Erdalkalitionen sind unter Umständen notwendig zur Keimbildung. Aus Versuchen mit Stickstoffbasen resultierte die Entwicklung mittelporiger Zeolithe des Typs "Socony Mobil". Eine sich der Synthese anschließende Calcinerung ermöglicht ein Herausbrennen der N-haltigen Verbindungen. Die Synthesen des ZSM5 und des Silicalits erfolgten gemäß der Patentliteratur /108,109/.

3.1.2. Beladung der Träger mit Cobalt und Alkali

Es wurden die Zeolithe 4A, Mordenit, ZSM5, Chabasit-Erionit und Silicalit sowie Silica nach der Feuchtpunktmethode imprägniert mit dem Ziel einer Metallbeladung von etwa 3 Gew.% und einer hohen Dispersion auf dem Träger. Außerdem wurde durch Ionenaustausch Co^{2+} in NaA (1A und 2A) und NaY (1Y) eingeführt. Zur Herstellung der alkalidotierten Katalysatoren wurden die entsprechenden alkalifreien Kontakte mit Natronlauge bzw. einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung imprägniert. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur 24 Stunden stengelassen und anschließend 60 Stunden bei 70°C getrocknet. Die Aktivierung erfolgte im Wasserstoffstrom, wobei eine Temperatur bis 440°C erreicht wurde.

In Tabelle 2 stehen die im folgenden benützten Abkürzungen, nebst Cobaltbeladung und Alkalidotierung.

Tabelle 2: Verwendete Katalysatoren

Bezeichnung	A	IA	2A	CE	Z	Si	M	Y	1Y
Träger		NaA		Ca, Mg Chabasit- Erionit	NaZSM5	Silicalit	Na- Mordenit		NaY
Co-Beladung (Gew.%)	3,2	9,8	3,7	4,2	3,8	4,0	4,2	4,2	7,7

Bezeichnung	Ae	AeK	AeK2	S	SNa	SNa2
Träger		Aerosil 200			Silica T 1571	
Co-Beladung (Gew.%)	2,8	2,5	2,5	3,6	3,7	3,6
Akalidotie- rung (Gew.%)	0,0	0,16	1,6	0,0	0,4	1,1

Die Adsorbatverteilung wird bestimmt durch die Verteilungsgleichgewichte zwischen flüssiger und fester Phase. Bei einer schwachen Wechselwirkung zwischen Träger und Adsorbat füllt eine Flüssigphase einheitlicher Adsorbatkonzentration die Poren. Die Adsorbatverteilung wird bestimmt durch das Verdampfen des Lösungsmittels. Bei langsamer Verdampfung findet eine Adsorbatkonzentrierung in tieferen Schichten statt, da bei einheitlicher Porenstruktur der Trockenspiegel ins Korninnere verlagert wird. Beim Vorhandensein von Mikroporen und ausreichender Substratkonzentration findet die Konzentrierung wegen der auftretenden Kapillarkräfte ebendort statt. Schnelles Abziehen des Lösungsmittels führt zu einer Ablagerung vorwiegend an den Porenmündern. Bei Trägerkatalysatoren ist dieser Effekt in der Regel unerwünscht, da auf diese Weise nur ein Teil der Trägeroberfläche ausgenutzt wird. Außerdem ist die Gefahr der Verstopfung der Porenmünder gegeben.

Neben der Imprägnierung bietet der Ionenaustausch eine zweite Möglichkeit zur Einbringung der Metallkomponente. Man erhält eine hohe Metallkationen-

verteilung, und es kommt vor der Reduktion kaum zu lokalen Adsorbatkonzentrationen. Bei Zeolithen sollte nach der Reduktion die Clustergröße durch die Geometrie der Mikroporen bestimmt sein.

3.2. Charakterisierung der Katalysatoren

Wichtige Parameter der Beschreibung heterogener Metall-Trägerkatalysatoren sind die spezifische Gesamtfläche des Kontaktes, die Acidität des Trägers, der Oxidationszustand der Metallkomponente und deren Dispersion, d.h. deren mittlere Teilchengröße. Zur experimentellen Bestimmung dieser Eigenschaften wurden in der vorliegenden Arbeit die Physi- und Chemisorptionsmessungen, Thermogravimetrie, Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie eingesetzt. Zur Untersuchung des Oxidationszustandes des Cobalts eignet sich besonders die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Da Aufladungseffekte an den Trägerkatalysatoren jedoch zu Fehlinterpretationen der Spektren führen können, wurde diese Methode nur bei der Cobaltfolie (s. Abschnitt 3.9.2.) angewandt. Eine Untersuchung der Acidität der Katalysatoren mit Hammett-Indikatoren erwies sich als wenig zweckmäßig. Die im aktivierten Zustand grau-blau vorliegenden Katalysatoren erlauben keine Wahrnehmung eines Farbumschlages. Die Indikatormoleküle reagieren an den Zeolithkatalysatoren zudem nur mit den Säurezentren der äußeren Oberfläche. Die gravimetrische Verfolgung der temperaturprogrammierten Desorption von adsorbiertem Ammoniak erlaubte ebenfalls keine Zuordnung des desorbierenden Ammoniaks zur Acidität des Katalysators. In Abschnitt 4.3. wird daher die aus der Literatur bekannte /110/, von IR-Untersuchungen stammende relative Säurestärke der Zeolithe als Maß für die Acidität der Katalysatoren benutzt.

3.2.1. Gesamtoberflächenbestimmung

Zur Ermittlung der Oberfläche der verwendeten Katalysatoren wurden N_2 -Adsorptionsmessungen bei 77 K vorgenommen. Vor der Adsorption wurden typischerweise 300 mg Katalysatorprobe unter ähnlichen Bedingungen wie vor den katalytischen Versuchen reduziert. Die Adsorptionsisothermen wurden nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET) /111/ ausgewertet. Demnach gilt:

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_s}$$

mit

V_a = adsorbiertes Gasvolumen

P = Druck

P_s = Sättigungsdampfdruck bei den Temperaturen der Messung

V_m = Volumen der adsorbierten monomolekularen Schicht

C = Konstante.

Eine Auftragung von $\frac{P}{V_a(P_s - P)}$ gegen $\frac{P}{P_s}$

sollte somit linear verlaufen. Die Steigung a und der Ordinatenabschnitt b dieser Geraden erlauben die Bestimmung von V_m :

$$V_m = V_{mol} \frac{1}{a+b}$$

mit V_{mol} = molares Volumen des Gases bei der Meßtemperatur und 0,1 MPa.

Bei Annahme des Flächenbedarfs A_m eines Adsorbatgasmoleküls ist die Bestimmung der Oberfläche S_{BET} möglich:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{V_{mol}}$$

mit N_A = Avogadro'sche Zahl.

Zur Oberflächenbestimmung wurde nur der Isothermenanteil unterhalb eines Relativdruckes von 0,3 nach der BET-Methode ausgewertet. Der angenommene Platzbedarf A_m eines adsorbierten Stickstoffmoleküls beträgt $0,162 \text{ nm}^2$ /112/. Abb. 9 und 10 zeigen die Isothermen und teilweise deren BET-Darstellung. In allen Fällen wurde auf die Aufnahme einer Desorptionsisotherme verzichtet. Tabelle 3 faßt die so ermittelten spezifischen Oberflächen zusammen.

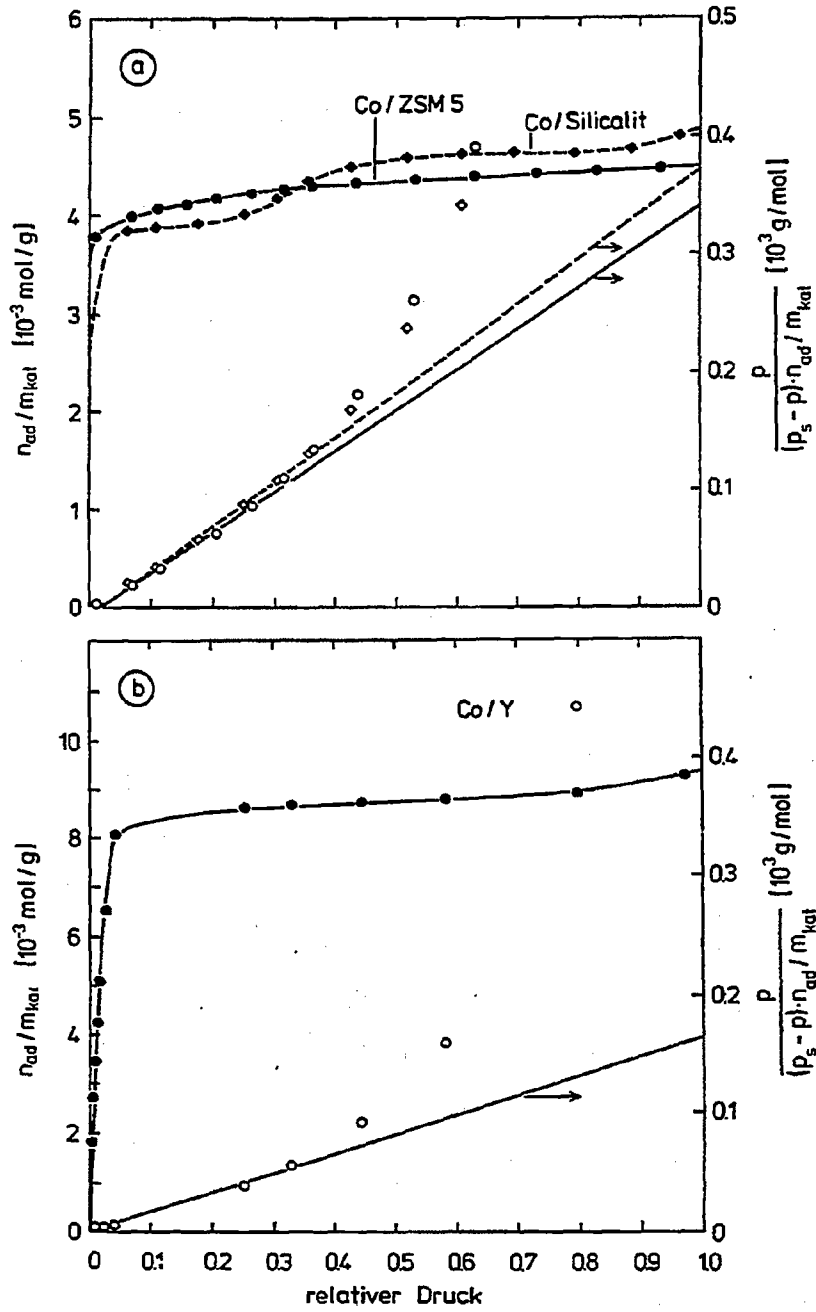


Abb. 9: N_2 -Adsorptionsisothermen und deren BET-Darstellung bei 77 K auf Co/ZSM5 und Co/Silicalit (a) sowie auf Co/Y (b).

Tabelle 3: Spezifische Oberflächen S_{BET} der Cobaltkatalysatoren ermittelt nach der BET-Methode durch N_2 -Adsorption bei 77 K.

Katalysator	A	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y
$S_{\text{BET}}[\text{m}^2/\text{g}]$	10	476	6	289	288	263	26	596

Katalysator	S	SNa	SNa2	Ae	AeK	AeK2
$S_{\text{BET}}[\text{m}^2/\text{g}]$	131	96	47	162	162	116

Die Isothermen der Cobaltproben von ZSM5, Silicalit und Zeolith Y (s. Abb. 9) entsprechen dem Typ I (nach der Klassifizierung von Brunauer et al. /111/). Bei der Isothermen auf Co/Silicalit erfolgt einem ersten Plateau (spezifische Adsorptionsmenge = $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/g) ein leichter Anstieg der Adsorptionsmenge bei einem Relativdruck von 0,35 auf ein neues Plateau (spezifische Adsorptionsmenge = $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol/g). Die spezifische Adsorptionsmenge auf Co/ZSM5 erreicht $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol/g. Die Isothermen des Co/Chabasit-Erionit und des Co/Mordenit zeigen nach einem in dem mittleren Druckbereich stark ausgeprägten Plateau bei höheren Relativdrücken ($> 0,7$) einen erneuten Anstieg der Isothermen. Die Formulierung dieser Zeolithe als Granulat führte wahrscheinlich zur Ausbildung von Mesoporen, welche bei höheren Relativdrücken zur Kapillarkondensation führen. Auch bei den Zeolithen des Typs A wird ein erneuter Anstieg der Isothermen bei höheren Drücken beobachtet.

Bei den nichtporösen Aerosilkatalysatoren (s. Abb. 10a) wurden Isothermen vom Typ II gefunden. Die Imprägnierung führte wahrscheinlich zur Agglomeration von Pulverteilchen und somit zur Ausbildung von Mesoporen. Die Isothermen der Silicakatalysatoren (s. Abb. 10b) entsprechen am ehesten der BET-Gleichung. Erst oberhalb eines Relativdruckes von 0,6 weicht die Isotherme von der BET-Geraden ab.

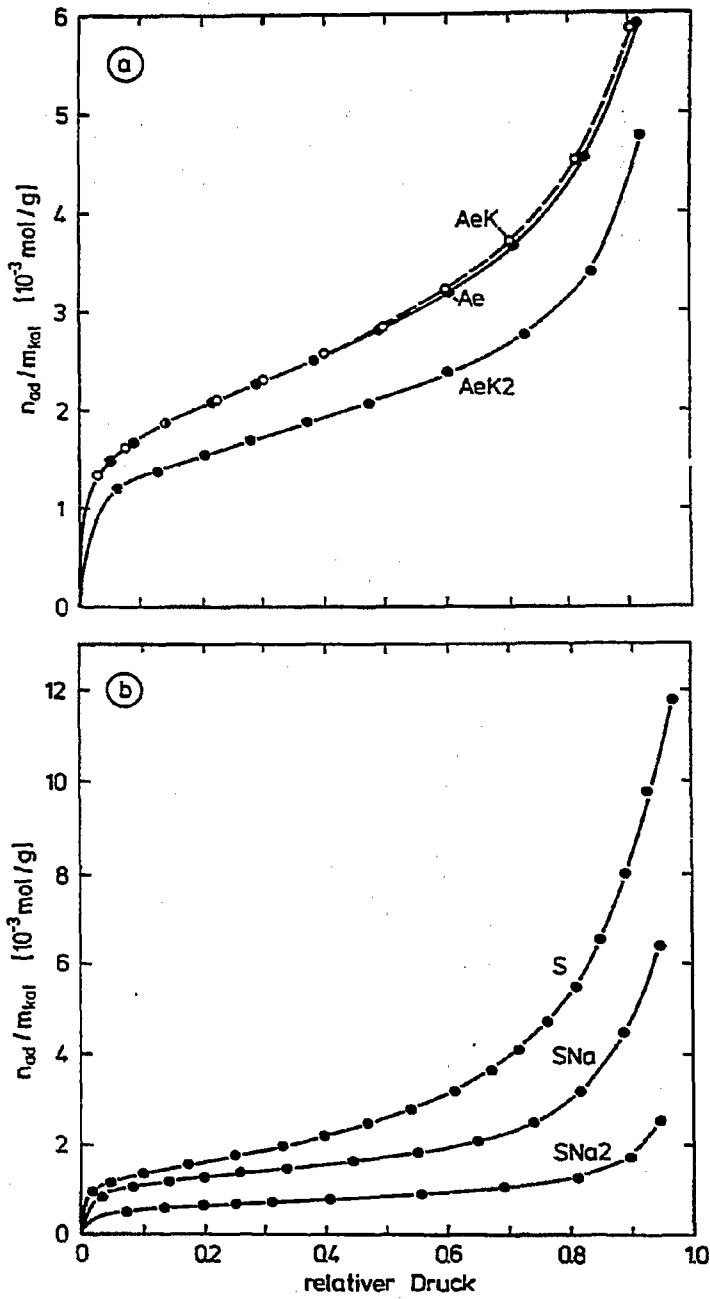


Abb. 10: N_2 -Adsorptionsisothermen bei 77 K auf undotiertem, schwach und stark K- bzw. Na-dotiertem Co/Aerosil (Ae, AeK, AeK2) (a), bzw. Co/Silica (S, SNa, SNa2) (b).

Die spezifische Oberfläche der Silicakatalysatoren (S, SNa, SNa₂) verringert sich mit zunehmender Alkalidotierung von zuerst 131 m²/g auf 47 m²/g. Dieser Effekt ist prinzipiell auch bei den Aerosilkatalysatoren festzustellen. Allerdings wird an dem wenig dotierten Aerosilkatalysator mit 162 m²/g noch die gleiche spezifische Oberfläche gemessen wie an dem nichtdotierten. Erst der stark dotierte Aerosilkontakt hat mit 116 m²/g eine geringere spezifische Oberfläche als der undotierte.

Für die Zeolithe ist es nicht korrekt, die gemessenen Oberflächen gleich den wahren Oberflächen zu setzen. Bei überwiegend mikroporösen Feststoffen, bei denen man eine Langmuir-Isotherme (BET-Typ I) findet, wird der asymptotische Wert des Adsorptionsvolumen besser als Mikroporenvolumen denn als Volumen einer monomolekularen Adsorptionsschicht interpretiert /112/. Man kann diese gemessenen Werte jedoch als Indiz für etwaige Strukturveränderungen des Trägerkatalysators interpretieren. Die Oberflächen des wenig ausgetauschten Zeolith A (2A) sowie des imprägnierten Zeolith A (A) zeigen mit 6 bzw. 10 m²/g eine so geringe Oberfläche, daß man davon ausgehen kann, daß der Zeolith während der Imprägnierung und des Ionenaustausches seine Struktur nur unwesentlich verändert. Stickstoff adsorbiert auf Zeolith A bei 77 K nur auf der äußeren Oberfläche /113/. Der sogenannten kinetische Durchmesser eines N₂-Moleküls ist bei 77 K mit 0,4 nm zu groß für die Porenöffnungen des Zeolith A. Umso auffälliger ist die große Oberfläche bei dem stärker ausgetauschten Katalysator A (1A): 476 m²/g. Möglich ist, daß das saure Milieu der wässrigen Cobaltnitrataustauschlösung die Zeolith-Gerüststruktur durch Herauslösen von Aluminium stark gestört hat, so daß die Porenöffnungen sich geweitet haben.

3.2.3. H₂-Chemisorption

Wasserstoffadsorption zur Bestimmung der spezifischen Metalloberfläche von Cobalt-Trägerkatalysatoren wurde erstmals von Yates et al. angewandt /114/. Die Adsorption fand bei Raumtemperatur statt. Yates interpretierte die Adsorptionsisotherme in der Weise, daß eine Monolagenbedeckung bei 100 Torr erreicht wird. Vannice /15/ adsorbierte H₂ auf Eisenmetall-Trägerkatalysatoren. Arbeiten von Bartholomew et al. /115/ zeigten, daß die Wasserstoffad-

sorption auf Co ein aktivierter Prozeß ist. Beispielsweise adsorbierte eine Probe Co/SiO₂ mit 3 % Co bei 150°C 33 mal soviel H₂ wie bei 25°C.

Nach Lambert et al. /116/ chemisorbiert Wasserstoff dissoziativ bei 300 K auf Co(0001). Thermodesorptionsspektren lassen nur eine adsorbierte Wasserstoff-Spezies erkennen. Im Unterschied dazu fanden Dus et al. /117/ durch Thermodesorptionsspektroskopie zwei atomare und eine molekular adsorbierte Wasserstoffspezies. Die Autoren adsorbierten Wasserstoff bei 77 K auf einen aufgedampften Cobaltfilm.

Da die Wasserstoffadsorption ein aktivierter Prozeß ist, wurden in dieser Arbeit die Adsorptionsmessungen bei erhöhter Temperatur (140°C) vorgenommen. Die Messungen wurden nach der volumetrischen Methode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt. Die adsorbierte Stoffmenge bezieht sich auf das gesamte Cobalt. Sie ist unterschiedlich für alle Katalysatoren. Die Isothermen steigen leicht an. Extrapoliert man den linearen Teil der Isothermen auf P = 0 Pa, erhält man die adsorbierte Wasserstoffmenge für eine Bedeckung des Metalls. Berücksichtigt man außerdem, daß H₂ dissoziativ adsorbiert, kommt man zu den in Tabelle 4 zusammengefaßten Werten.

Tabelle 4: Stoffmenge von atomar chemisorbiertem Wasserstoff H je Stoffmenge Cobalt in %.

Katalysator	A	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y
H:Co x 100	2,2	0,4	2,6	2,2	12,2	2,6	6,5	0,0

Katalysator	S	SNa	SNa2	Ae	AeK	AeK2
H:Co x 100	11,7	2,5	2,8	4,2	1,9	0,0

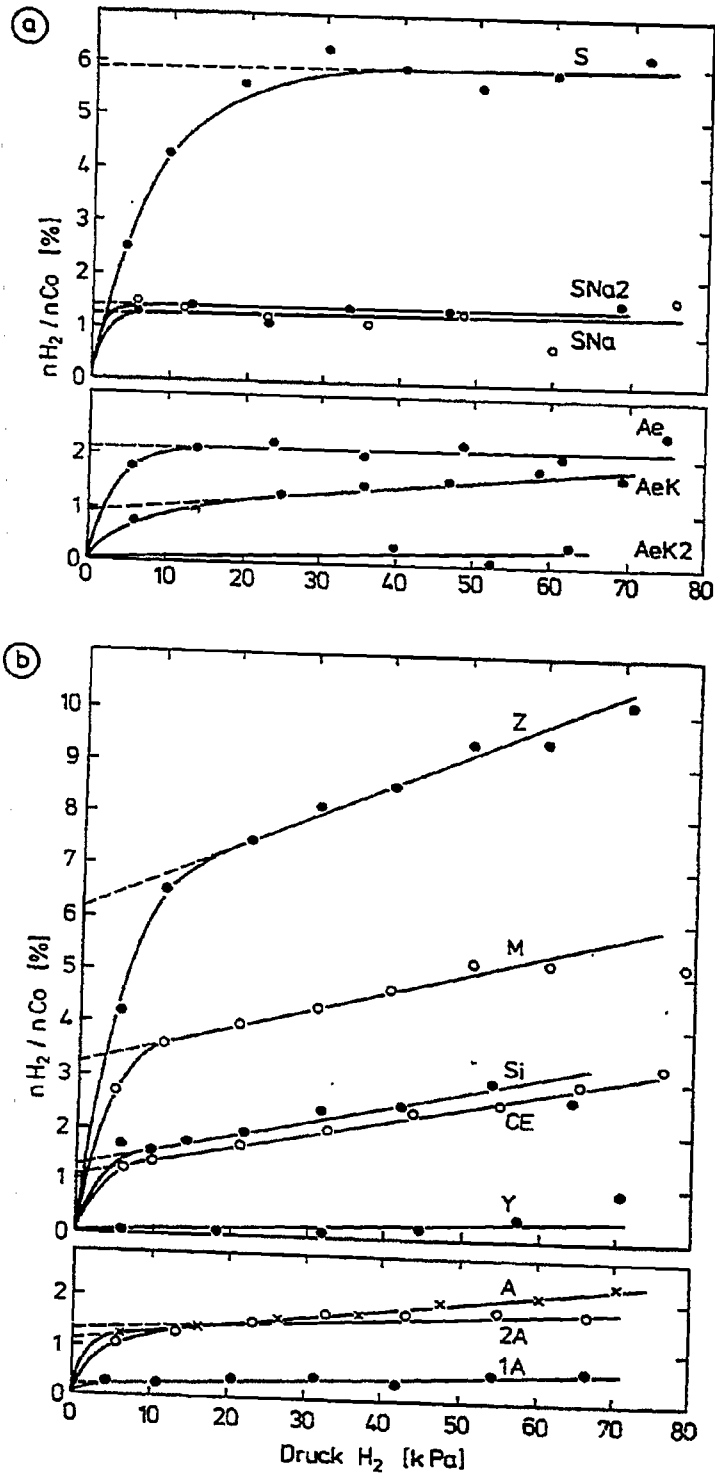


Abb. 11: H₂-Adsorptionsisothermen bei 140°C für die Silica- und Aerosil-Katalysatoren (a) sowie für die zeolithischen Katalysatoren (b).

Die Streuung der Meßwerte liegt zum Teil innerhalb der Größenordnung des extrapolierten Wertes. Bei den imprägnierten Zeolithen wurden Werte zwischen 0,0 und 6,1 % nH_2/nCo erhalten. Die beiden ausgetauschten Zeolithe 1A und 2A adsorbierten 0,2 bzw. 1,3 % mol H_2 pro mol Co. Es fällt auf, daß eine steigende Alkalidotierung die Wasserstoffadsorption unterdrückt (s. Abb. 11a). Der Effekt ist bei den Silica-Proben ausgeprägter als bei den Aerosil-Proben. So reduzierte die Alkalidotierung die H_2 -Adsorption von 5,9 % nH_2/nCo (S) auf 1,3 % nH_2/nCo (SNa, SNa2). Die adsorbierte Wasserstoffmenge für die beiden unterschiedlich dotierten Silicakontakte ist die gleiche. In der Aerosil-Serie wird ein Unterschied zwischen den beiden unterschiedlich dotierten Proben gefunden. So reduziert die Alkalidotierung die Stoffmenge adsorbierten Wasserstoffs pro Stoffmenge Co von 2,1 % (Ae) auf 0,9 % (AeK) bzw. 0 % (AeK2). Bei den imprägnierten Zeolithen konnte eine ähnliche Korrelation nicht gefunden werden. Zwar adsorbiert Co/ZSM5 die Probe mit dem niedrigsten Alkaligehalt - den meisten Wasserstoff, doch stimmt die Reihenfolge der übrigen Proben nicht mit deren Alkaligehalt überein. Dies trifft auch nicht für die ausgetauschten Zeolithe 1A und 2A zu.

3.2.3. CO-Chemisorption

Die spezifische Chemisorption von Kohlenmonoxid ist ein Verfahren, das häufig zur Bestimmung der metallischen Oberfläche von Trägerkatalysatoren eingesetzt wird. Anderson et al. /118/ bestimmten die Cobaltoberfläche von Trägerkatalysatoren, indem sie zuerst bei -196°C CO adsorbierten; den Anteil am chemisorbierten CO erhielten sie durch Abzug der unter den gleichen Bedingungen adsorbierten Stickstoffmenge von der adsorbierten Stoffmenge CO. Vanice et al. /15,65/ bestimmten chemisorbiertes CO an Eisenmetallen auf Trägern, indem sie zwei Adsorptionsisothermen bei Raumtemperatur aufnahm, an der ersten Isotherme jedoch eine mehrere Minuten anhaltende Evakuierung folgen ließen. Mit der ersten Isotherme werden sowohl chemisorbiertes CO als auch physisorbiertes CO gemessen. Mit der Evakuierung bei Raumtemperatur sollte nur das schwach gebundene CO desorbieren. Die Differenzisotherme entspricht dem chemisorbierten CO, wobei der Betrag bei 100 Torr bzw. 200 Torr als Sättigungsbedeckung für das Metall angesehen wurde.

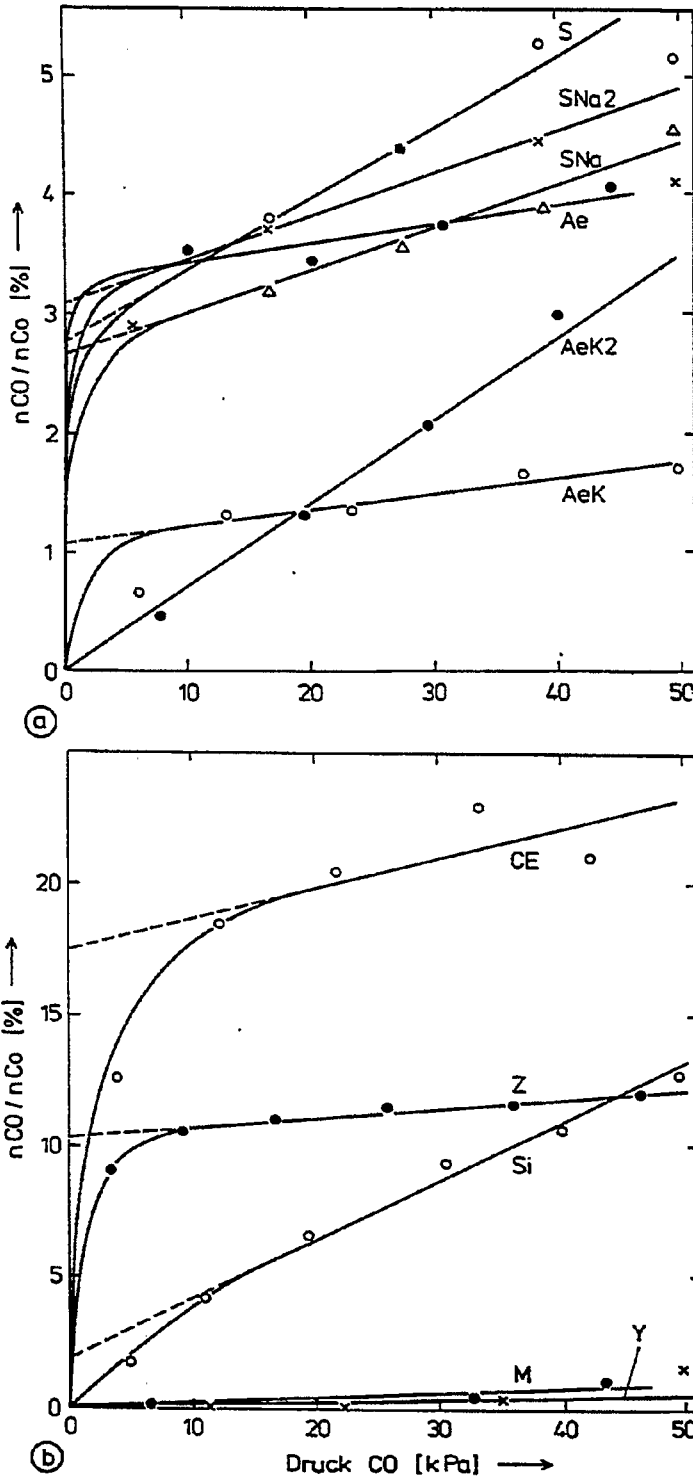


Abb. 12: CO-Differenzadsorptionsisothermen bei Raumtemperatur für die Silica- und Aerosil-Katalysatoren (a) sowie für die zeolithischen Katalysatoren (b).

Für die eigenen volumetrischen Messungen wurde so vorgegangen wie bei Vannice /15,65/. Die Differenzadsorptionsisothermen sind in Abb. 12 dargestellt. Als Monolagenbedeckung wird hier der Wert angesehen, der für den auf 0 Pa extrapolierten Anstieg des linearen Teils der Isothermen erhalten wird. Die Werte sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Sie reichen von 0 % nCO/nCo bis 17,5 % nCO/nCo bei den Zeolithen bzw. bis 3,2 % nCO/nCo bei den Silica- und Aerosil-katalysatoren. Während die adsorbierte Menge CO bei den Silicakatalysatoren mit zunehmender Alkalidotierung ungefähr gleich bleibt (= 2,8 % nCO/nCo), sinkt sie bei den Aerosilproben mit steigendem Alkaligehalt von 3,2 % auf 0 % nCO/nCo ab. Auch der Na₂O enthaltende Co-Silicalit adsorbiert mit 1,9 % nCO/nCo weniger als der isostrukturelle Co/ZSM5 mit 10,5 % nCO/nCo. Diese Abhängigkeit vom Alkaligehalt ist aber nicht generell zu erkennen. So adsorbiert Co/Chabasit-Erionit mit einem höheren Alkaligehalt als Co/ZSM5 wesentlich mehr CO (s. Tabelle 5). Bei den Zeolith-Proben wird eine hohe Eigenadsorption der Träger beobachtet. Diese wird bei den ausgetauschten Zeolithen des Typs A noch verstärkt durch eine komplexierende Koordination des CO an Cobaltkationen /119/. Dies äußert sich in einer sehr großen und nicht reproduzierbaren Menge adsorbierten Kohlenmonoxids. Die Komplexbildung der Cobaltkationen wird auch sichtbar an einem Farbumschlag der Zeolithkatalysatoren von grau-blau nach grün im Verlauf der Chemisorptionsexperimente. In diesem Fall ist die CO-Adsorption offensichtlich nicht zur Bestimmung der Metalloberfläche geeignet. Die Problematik der Adsorptionsstöchiometrie auf den anderen Katalysatoren wird später in Kapitel 4.1. diskutiert.

Tabelle 5: Stoffmenge chemisorbierten Kohlenmonoxids je Stoffmenge Cobalt in %.

Katalysator	CE	Z	Si	M	Y
CO/Co x 100	17,5	10,5	1,9	0,0	0,0

Katalysator	S	SNa	SNa2	Ae	AeK	AeK2
CO:Co x 100	2,8	2,7	3,1	3,2	1,1	0,0

3.2.4. Thermogravimetrische Analysen

Zur Charakterisierung der Kontakte und Interpretation anderer Analysenergebnisse, z.B. der Chemisorption, ist es wichtig zu wissen, wieviel des Cobalts zum Metall reduziert werden kann. Dafür wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) in abwechselnd reduzierender und oxidierender Atmosphäre gemacht. Zu Beginn wurde das Katalysatorpulver im H_2 -Strom unter Bedingungen reduziert, wie sie vor den katalytischen Versuchen angewandt wurden. Es wurde eine stufenweise Gewichtsabnahme beobachtet. Nacheinander desorbieren physisorbiertes Wasser und Kristallwasser. Bei den Zeolithproben verläuft die Abspaltung des Kristallwassers vermutlich nur unvollständig. Bei einem inerten Träger erfolgt anschließend die Bildung von Cobalt via Cobaltoxid unter Abspaltung von Stickoxiden bzw. deren Reduktion zu Stickstoff und Ammoniak. Die temperaturprogrammierte Reduktion von Co/Mordenit (M) läßt die verschiedenen Stufen erkennen (s. Abb. 13).

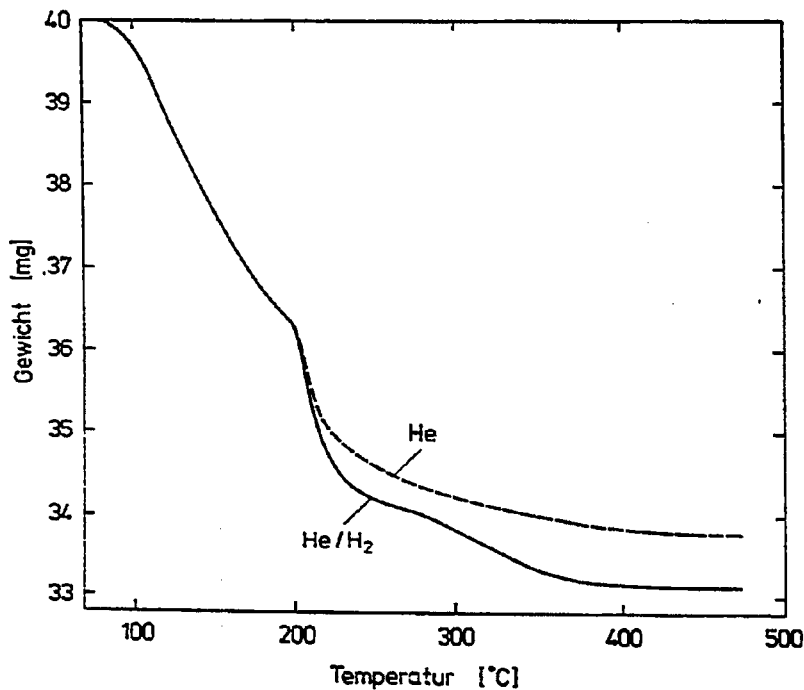


Abb. 13: Thermogravimetrische Analyse einer Probe Co/Mordenit beim Aufheizen im He-Strom (---) sowie im He/H₂-Strom (—).

Die TGA einer Probe, welche im He-Strom hochgeheizt wurde (Abb. 13), zeigt zum Vergleich keine Reduktionsstufe bei 320°C. Allerdings ist der Abstand zur Reduktionskurve zu groß, als daß er allein durch die Reduktion von verbliebenem Co_3O_4 erklärt werden könnte. Offensichtlich ist die Atmosphäre entscheidend nicht nur für die Reduktion, sondern ebenfalls für Reaktionen mit dem Träger.

Nach Abschluß der Reduktion wurde der Wägeraum von He durchströmt. Anschließend wurde diesem He-Strom Sauerstoff zudosiert. Bei einem inerten Träger würde die nun eintretende Oxidation bei 440°C quantitativ zum Co_3O_4 verlaufen /120/. Während die Oxidation praktisch schlagartig verläuft, vollzieht sich eine nachfolgende Reduktion oft nur langsam. Zur Reduktionsgradbestimmung wurde daher nur die erste Oxidation berücksichtigt. Beispielhaft sind in Abb. 14 die Gewichtsveränderungen bei der Reduktion und Oxidation von Co/ZSM5 und Co/Silicalit aufgetragen.

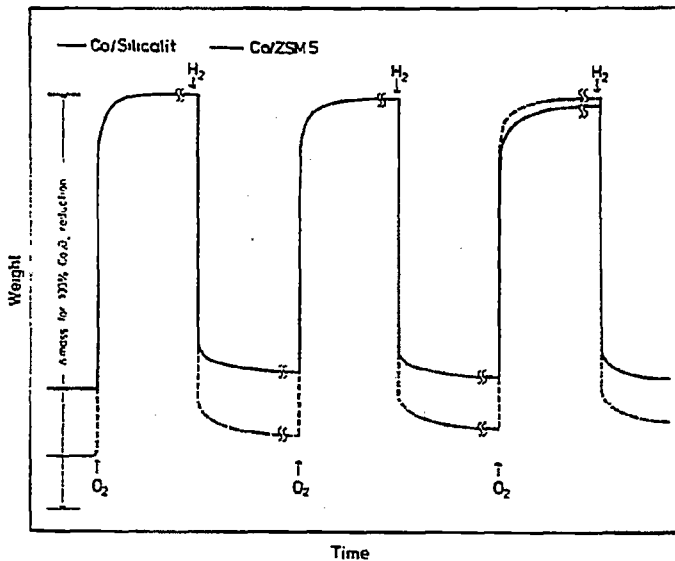


Abb. 14: Gewichtsveränderung bei Oxidation und Reduktion von Co/ZSM5 und Co/Silicalit bei 440°C im Durchfluß von He/H_2 bzw. He/O_2 .

Tabelle 6 faßt die ermittelten Reduktionsgrade zusammen für den Fall, daß von Co_3O_4 als der oxidierten Cobaltspezies ausgegangen wird. Daß diese Annahme gerechtfertigt ist, geht hervor aus der vollständigen Oxidation von Cobalt auf Silica (S), einem fast inerten Träger. Eine Oxidation zu CoO bzw. Co_2O_3 kann somit ausgeschlossen werden, da der nach obigem Verfahren berechnete Reduktionsgrad ansonsten kleiner oder größer als 100 % sein müßte. Die Ergebnisse variieren von einer vollständigen Reduktion der Silicaproben bis zu einer nur 2 %igen Reduktion des Cobalts im ausgetauschten Zeolith des Typs Y (1Y). Es fällt auf, daß die Alkalidotierung bei den Aerosilproben im Unterschied zu den Silicaproben zu einer Reduktionsverminderung führt (s. Tabelle 6). Die ausgetauschten Zeolithe des Typs A besitzen mit 26 % (1A) bzw. 31 % (2A) einen sehr niedrigen Reduktionsgrad verglichen mit den imprägnierten Zeolithen (55 % - 95 %). Dies entspricht der Vorstellung, daß die ausgetauschten Cobaltkationen durch das Ligandenfeld der zeolithischen Sauerstoffatome in erheblichem Maße stabilisiert werden. Am deutlichsten wird dies beim Zeolith Y, der im hexagonalen Prisma Co^{2+} ein oktaedrisches Ligandenfeld bietet. Auch die unvollständige Reduktion der imprägnierten Zeolithe kann durch einen teilweisen Ionenaustausch der Cobaltkationen mit den Alkalikationen erklärt werden [121]. Ein derartiger Ionenaustausch mit H^+ der Silanolgruppen könnte auch für die Teilreduktion der Aerosilproben verantwortlich gemacht werden.

Tabelle 6: Thermogravimetrisch ermittelte Reduktionsgrade.

Katalysator	A	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y	1Y
Reduktionsgrad [%]	95	26	31	55	68	84	81	73	2

Katalysator	S	SNa	SNa2	Ae	AeK
Reduktionsgrad [%]	100	100	15	79	52

Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß es noch eine andere Stabilisierung des oxidierten Cobalts als die auf den Kationenaustauschplätzen gibt. Bei Co/Silicalit fand trotz minimaler Aluminiumkonzentrationen und damit einer geringen Anzahl Kationenaustauschplätze nur eine 85 %ige Reduktion statt. Möglicherweise werden oxidische Cobaltphasen in den Zeolithporen stabilisiert und sind damit einer Reduktion nur schwer zugänglich.

3.2.5. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der hergestellten Träger sowie um etwaige Veränderungen des Kontaktes nach dem katalytischen Einsatz festzustellen, wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Während das Röntgendiffraktogramm des ZSM5 auf eine reine Substanz schließen läßt, zeigt das Beugungsmuster des Silicalits Verunreinigung durch α -Quarz, welche durch Eichmessungen auf weniger als 15 % geschätzt wurden. Die Reflexintensitäten erlauben Aussagen zur Kristallinität des Trägers. Die Zeolithe des Typs A haben durch das leicht saure Milieu der wässrigen Cobaltnitrat-Austauschlösung einen Teil ihrer Kristallinität verloren. Nach dem katalytischen Einsatz wurde kein weiterer Kristallinitätsverlust beobachtet.

Des weiteren stellt sich die Frage, ob mittels Röntgenbeugung Aussagen zu den Cobaltphasen gemacht werden können. Abb. 15a zeigt die Diffraktogramme des Silica-Trägers einer mit Cobaltnitratlösung imprägnierten und anschließend bei 80°C getrockneten Probe von Co/Silica (10 Gew.-% Co-Beladung) sowie von der bei 440°C für 13 Stunden im H₂-Strom reduzierten Probe. Das Beugungsmuster des Katalysatorvorläufers unterscheidet sich von dem des Trägers vornehmlich durch die Anwesenheit eines intensiven Reflexes bei $2\theta = 36,7^\circ$. Außerdem sind die Peaks bei $2\theta = 40,1$ und $42,3^\circ$ etwas gewachsen, und der Peak bei $2\theta = 45,1^\circ$ ist verschwunden; der Reflex bei $2\theta = 44,4^\circ$ ist verbreitert. Das Beugungsmuster der reduzierten Probe entspricht in den Peakpositionen und den relativen Peakintensitäten dem Diffraktogramm des reinen Trägers. Gegenüber dem Diffraktogramm der getrockneten Probe ist besonders der Peak bei $2\theta = 36,7^\circ$ stark abgeschwächt und zu $2\theta = 36,45^\circ$ verschoben. In den Abb. 15a und b wurden jeweils die Positionen der intensivsten Reflexe der verschiedenen Cobaltspezies eingezeichnet. Der Peak bei $2\theta = 36,7^\circ$ kann dem 311 Reflex des Co₃O₄ zugeordnet werden. Co₃O₄ liegt also in der getrockneten Probe vor.

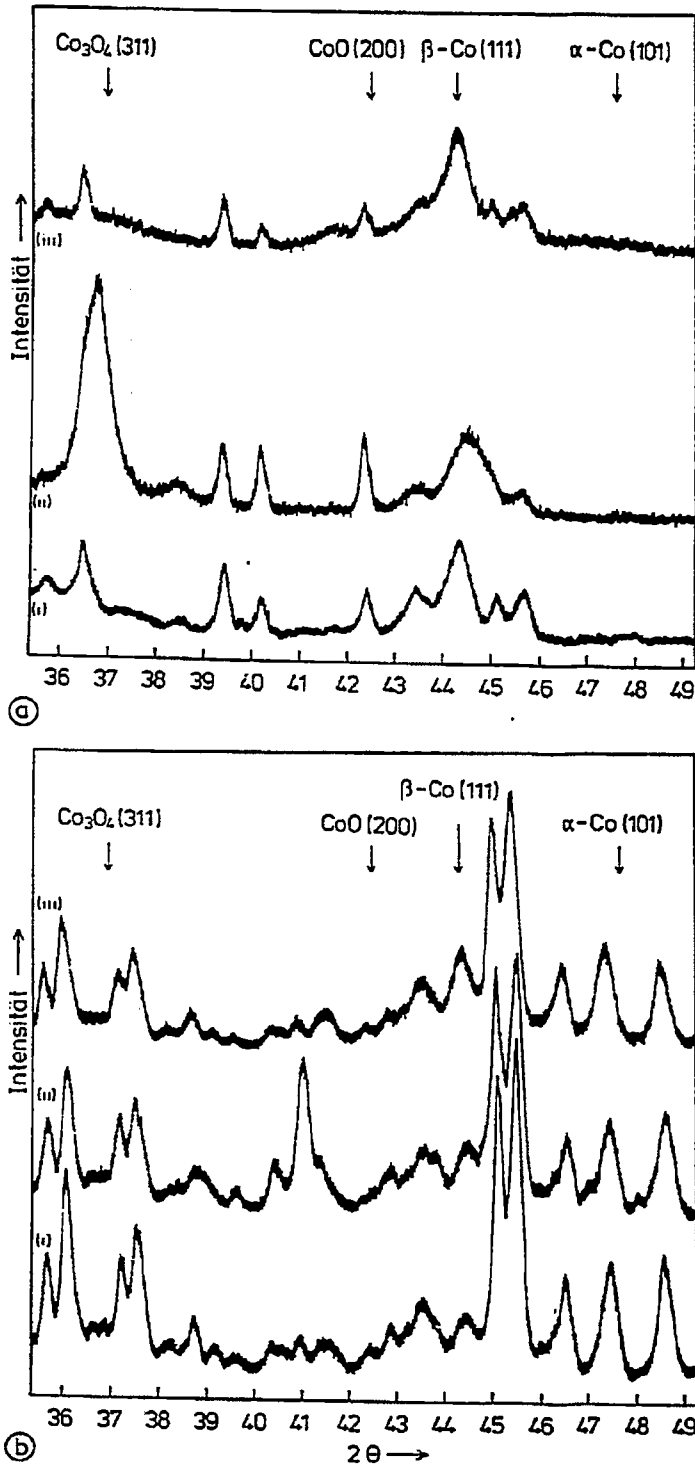


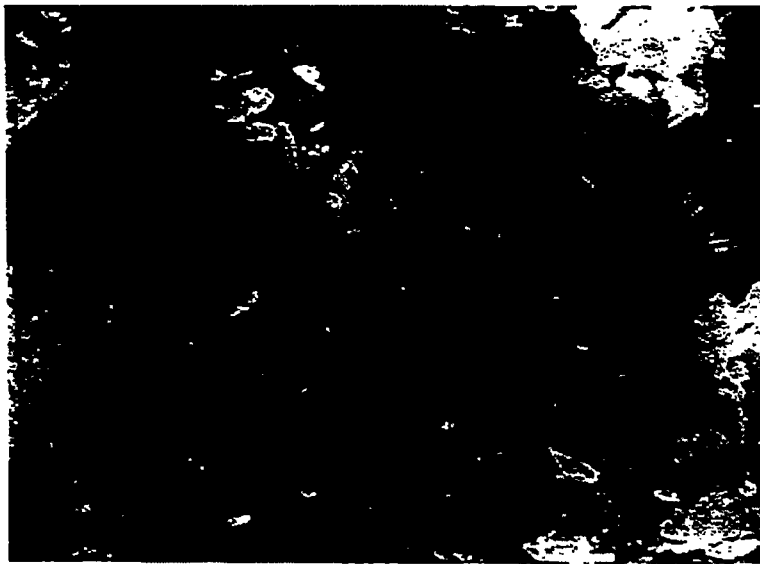
Abb. 15: (a); Röntgendiffraktogramme von Silica (i), Co/Silica (imprägniert, getrocknet) (ii), Co/Silica (reduziert) (iii).
(b); Röntgendiffraktogramme von ZSM5 (i), Co/ZSM5 (imprägniert, getrocknet) (ii), Co/ZSM5 (nach Katalyseversuchen) (iii).

Das Vorliegen von CoO in der getrockneten Probe ist nicht ganz auszuschließen. Die Verstärkung des Peaks bei $2\theta = 42,3^\circ$ in dem Beugungsmuster von der getrockneten Probe, verglichen mit dem vom Träger, könnte als Hinweis auf die Bildung einer CoO-Phase interpretiert werden, da der 200-Reflex von CoO bei $2\theta = 42,3^\circ$ liegt. Verglichen zum Co_3O_4 (311)-Reflex ist die Intensität jedoch gering. Aussagen zur Cobaltspezies in der H_2 -behandelten Probe beschränken sich auf negative Feststellungen. Die Peaks, die als von Co_3O_4 bzw. CoO ($2\theta = 36,7; 42,3^\circ$) herrührend interpretiert werden können, sind auf die Intensität des Trägerdiffraktogramms reduziert. Das Fehlen eines Signals bei $2\theta = 47,6^\circ$ schließt die Anwesenheit von α -Co aus. Auch bei $2\theta = 44,25^\circ$, Position des β -Co(111)-Reflexes, ist keine Intensitätsvergrößerung zu beobachten. Für kleine Metallpartikel gelten die Reflexionsbedingungen weniger strikt, was zu einer Röntgenlinienverbreiterung führt. Es ist möglich, daß ein solcher Effekt für β -Cobalt hier zutrifft. Streuung und Überlagerung mit Trägersignalen machen jedoch eine genaue Aussage unmöglich. Aussagen zur Größe der Cobaltcluster nach der Röntgenlinienverbreiterungsmethode sind also selbst bei einer solch konzentrierten (10 %) Co/Silica-Probe nicht möglich. Die Diffraktogramme für den in den katalytischen Versuchen eingesetzten Co/Silica-Kontakt (3 Gew.-% Co-Beladung) gleichen den hier besprochenen Diffraktogrammen.

Abb. 15b zeigt die Diffraktogramme von ZSM5, einer mit Cobaltnitratlösung imprägnierten und anschließend bei 70°C getrockneten ZSM5 Probe und einer Probe des Katalysators nach den Katalyseversuchen. Im Beugungsmuster der getrockneten Probe (s. Abb. 17b) wird im Unterschied zum Diffraktogramm des Trägers ein Peak bei $2\theta = 41,0^\circ$ sichtbar. Reflexe, die auf CoO bzw. Co_3O_4 ($2\theta = 42,3; 36,7^\circ$) schließen lassen, sind nicht sichtbar. Beim Übergang zum Diffraktogramm der gebrauchten Probe fällt der Fortfall des Peaks bei $2\theta = 41,0^\circ$ auf. Dieser Peak charakterisiert offensichtlich den Katalysatorvorläufer; er konnte mittels JCPDS-Karte noch keiner bestimmten Phase zugeordnet werden. Im Diffraktogramm der gebrauchten Probe fehlen eindeutige Hinweise auf das Vorhandensein von metallischem Cobalt. Es wird allerdings bei $2\theta = 44,34^\circ$ (Nähe des Co(111)-Reflexes) eine Intensitätserhöhung beim Übergang von der getrockneten zur gebrauchten Probe festgestellt. Das beispielhaft für Co/ZSM5 diskutierte trifft auch auf Co/Silicalit und Co/Mordenit zu. Beim Co/Chabasit-Erionit konnte dagegen der Katalysatorvorläuferpeak bei $2\theta = 41,0^\circ$ nicht beobachtet werden.

3.2.6. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

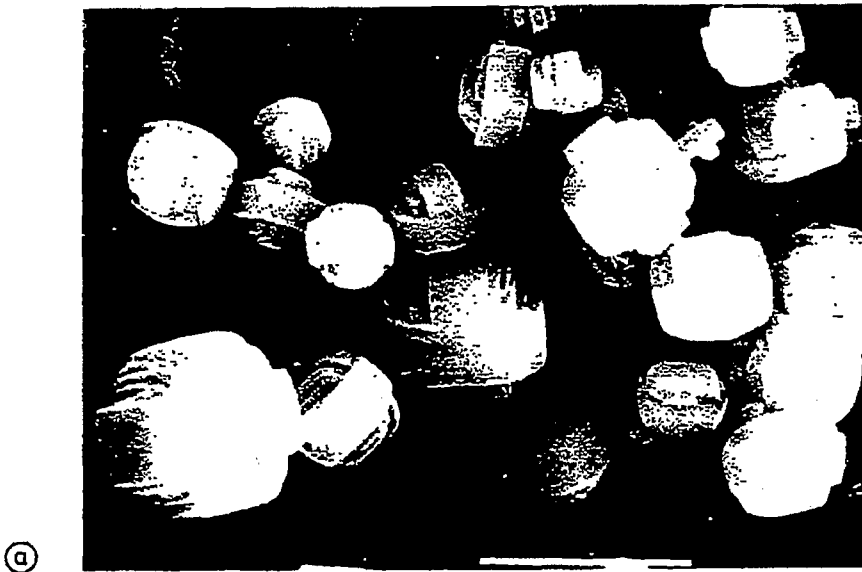
Zur Bestimmung der Reinheit und mittleren Teilchengröße der Zeolithträger wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Der kommerzielle Mordenit Zeolon 900 sowie die selbst synthetisierten Zeolithe ZSM5 und Silicalit sind in den Abbildungen 16 und 17 dargestellt. Sie belegen die hohe Kristallinität der eingesetzten Pentasile. Die mittleren Teilchengrößen auch der anderen Träger sind in den Tabellen 21 und 22 (Abschnitt 4.3.) aufgenommen.^{*)}



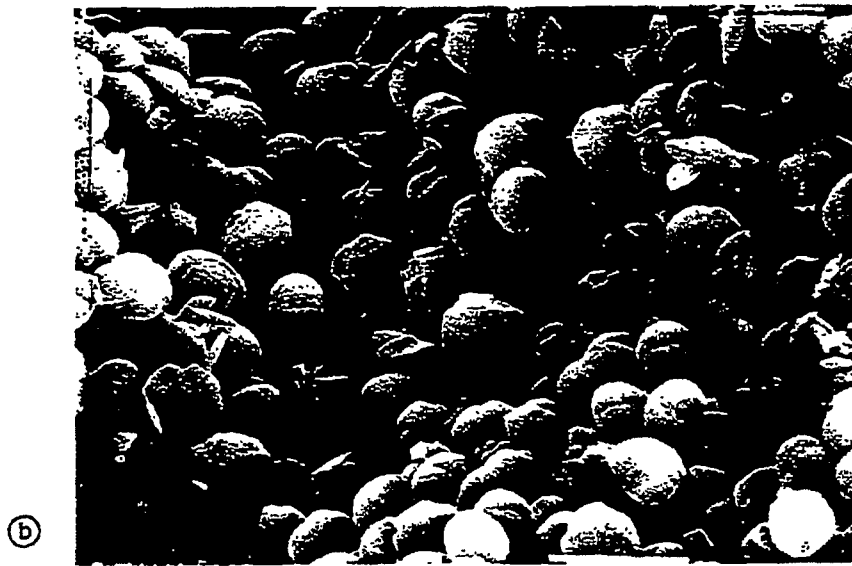
↑
10 μm

Abb. 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Mordenits.

^{*)}Herrn U. Linke sei für die Durchführung der REM-Aufnahmen gedankt.



↑
10 μm



↑
10 μm

Abb. 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZSM5 (a) und Silicalit (b).

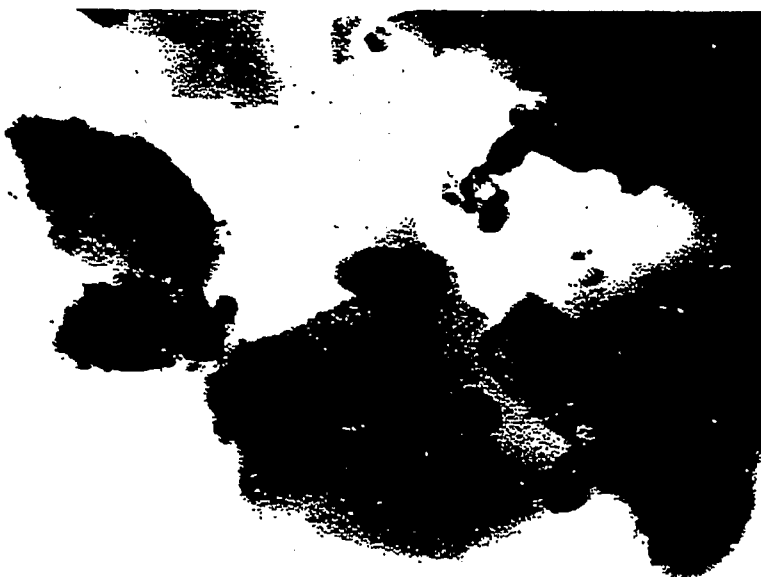
Es wurde versucht, für die reduzierten Co-beladenen Kontakte die Co-Teilchengröße mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu bestimmen. Wie die Aufnahmen vom reinen Träger und den gebrauchten Co-Katalysatoren für die Fälle Mordenit (Abb. 18, 19) und ZSM5 (Abb. 20, 21) zeigen, erlaubten die beobachteten Hell-Dunkelkontraste keinen eindeutigen Nachweis von Co-Teilchen. Mittels Elektronenmikrobieugung konnte keines der dunklen Partikel eindeutig als metallisches α Co- oder β Co-Teilchen identifiziert werden. Die zerkleinerten unbeladenen Träger ergaben zum Teil sehr ähnliche TEM-Bilder wie die Co-Katalysatoren, siehe Abb. 18 und 20. Interpretiert man jedoch die schärfsten dunklen Objekte als Co-Partikel, so ergeben sich aus der Abb. 19 für die Mordenit-Kontakte nach katalytischem Einsatz Teilchengrößen von 3 nm bis etwa 10 nm. Im Falle des ZSM5 wurden insgesamt schwächere und kleinere Kontraste beobachtet; ein Vergleich der Abb. 21a (reiner Träger) und Abb. 21b (gebrauchter Co/ZSM5-Kontakt) zeigt, daß die identifizierbaren dunklen Flecke in etwa ≤ 3 nm sind, falls man sie überhaupt den Metallteilchen zuordnen kann. Ähnliche Probleme traten bei den TEM-Aufnahmen der übrigen Zeolithkontakte auf.

Bedingt durch die nichtporöse Struktur des Aerosils und dessen geringer einheitlichen Teilchengröße, konnten in diesem Falle Co-Teilchen besser als bei den Zeolithen nachgewiesen werden. Die Abbildung 24 führt zu Teilchendurchmessern im Bereich von 1,5 bis 8 nm. Damit ist auch die Grenze der Auflösung des benutzten Transmissionselektronenmikroskops erreicht.



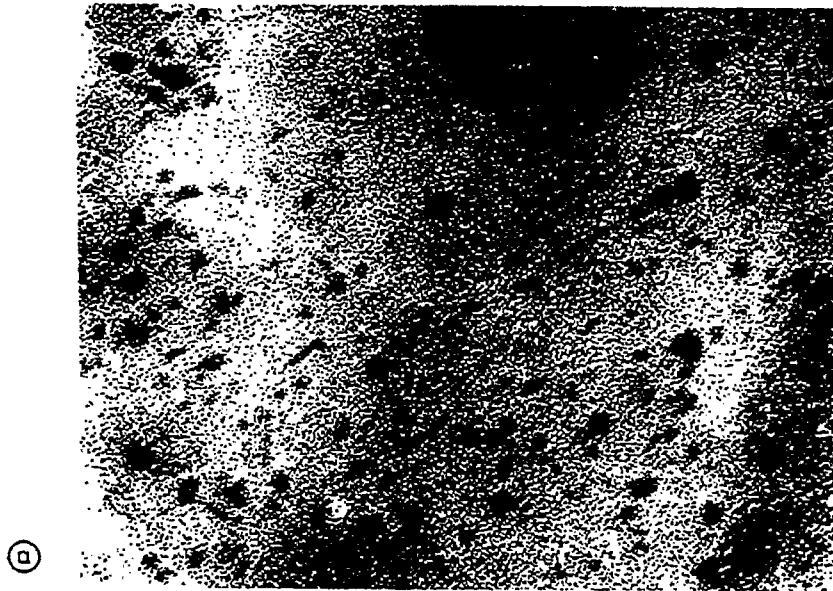
(a)

— = 100 nm



(b)

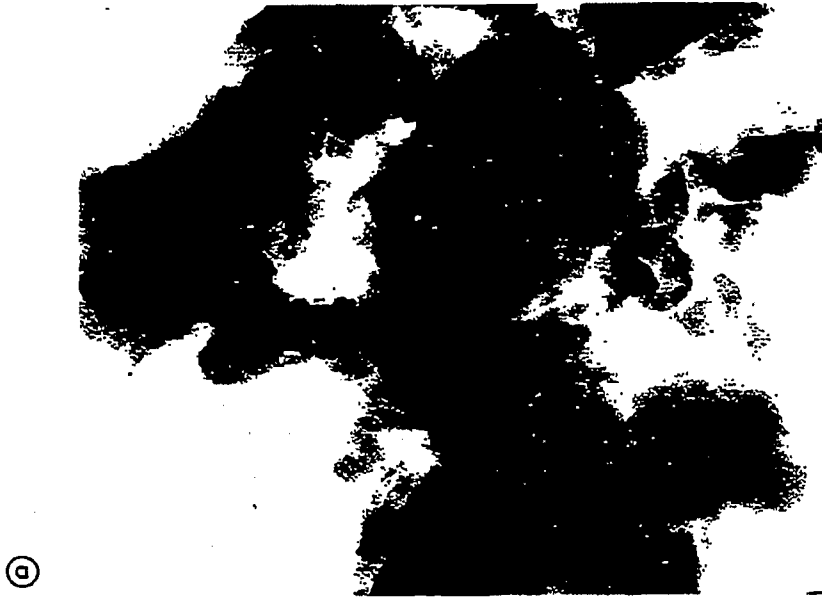
Abb. 18: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Mordenit (a) und Co/Mordenit (nach Katalyseversuchen) (b).



— = 50 nm



Abb. 19: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Mordenit (a) und Co/Mordenit (nach Katalyseversuchen) (b).



— = 100 nm



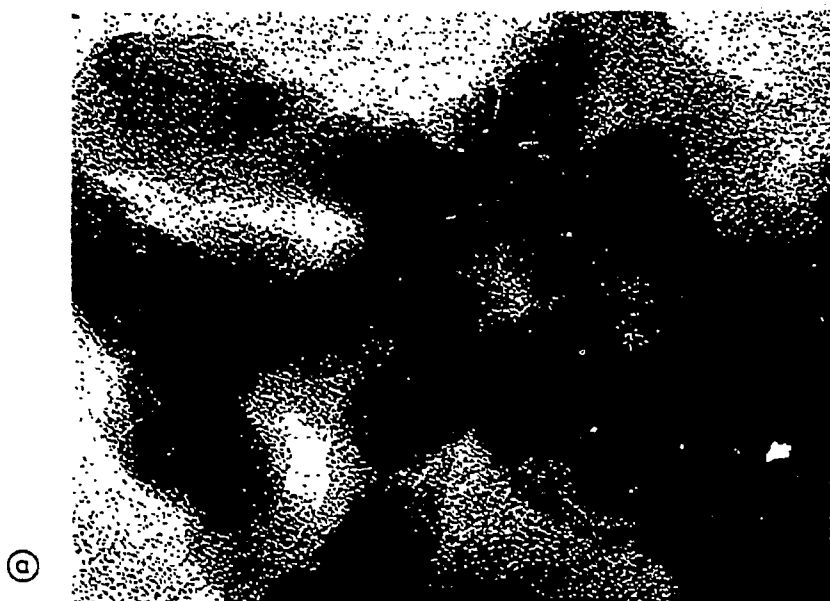
Abb. 20: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von ZSM5 (a) und Co/ZSM5 (nach Katalyseversuchen) (b).



— = 50 nm



Abb. 21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von ZSM5 (a) und Co/ZSM5 (nach Katalyseversuchen) (b).



— = 50 nm

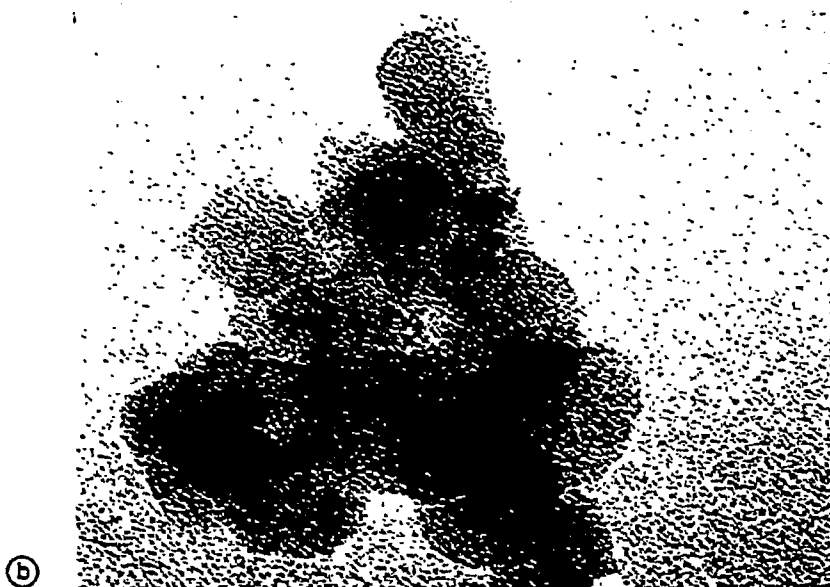


Abb. 22: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Aerosil (a) und Cc/Aerosil (reduziert) (b).

3.3. Modellberechnungen zum elektrostatischen Feld und Potential in Faujasit-Kristallen

Zeolithe finden weite Anwendung als Katalysatoren und Adsorbentien. Ihre Eigenschaften werden zum Teil ihrer regelmäßigen Porenstruktur in molekularen Dimensionen zugeschrieben (Molekularsiebeffekt). Säurestärke und Feldeffekt bilden andere häufig zitierte Argumente für ihre katalytischen Aktivitäten /3,122/. Die allgemeine Vorstellung ist, daß aufgrund der offenen Strukturen mit definierten Anionen (AlO_2)⁻ und Kationen-Plätzen, die räumlich voneinander getrennt sind, starke elektrostatische Felder adsorbierende Moleküle polarisieren und Säurezentren bilden können. Während die Porengeometrie aus kristallographischen Daten bekannt ist, und die Acidität durch Chemisorptionsmessungen und Infrarotspektroskopie einer experimentellen Untersuchung zugänglich ist, gibt es nur indirekte Hinweise aus katalytischen Reaktionsdaten auf die Rolle des Feldeffektes; es ist fraglich, inwieweit er überhaupt von Bedeutung ist. Zur Klärung dieser Fragen wurden in Modellberechnungen elektrostatische Felder und Potentiale im großen α -Käfig von Faujasit bestimmt und der Einfluß der Variation verschiedener Modellparameter wie Art des Kations, Si/Al-Verhältnis und Verteilung von Si und Al im Gitter untersucht. Außerdem wurden die elektrostatischen Felder und Potentiale an der äußeren Zeolithoberfläche berechnet. Sieht man die Verhältnisse an der äußeren Zeolithoberfläche ähnlich denen von konventionellen Silica-Alumina-Katalysatoren an, sollte ein Vergleich zwischen den elektrostatischen Feldern der äußeren Zeolithoberfläche, mit denen des Porenhohlraums, Aufschluß über einen zeolithspezifischen Feldeffekt geben.

Bei der FTS an Zeolith-haltigen Katalysatoren könnte dieser Feldeffekt Folgereaktionen der CO-Hydrierprodukte auslösen. Zudem ist denkbar, daß extreme negative oder positive Potentiale in den Poren einen induktiven Einfluß auf Metallcluster ausüben, indem sie deren Elektronenzustandsdichte an der Oberfläche verändern. Dies müßte einen Einfluß auf die CO-Hydrierung haben.

3.3.1. Der Faujasit-Modellkristall

Für die Berechnungen der elektrostatischen Felder und Potentiale wurden Modellkristalle verschiedener Größe benutzt, um zu untersuchen, inwiefern die

Größe des Kristalls das Ergebnis beeinflusst. Abb. 23 zeigt schematisch das Basismodell des Faujasitgitters, welches aus zehn Sodalitkäfigen zusammengesetzt ist, die über hexagonale Prismen miteinander verbunden sind. Die Grundlage für die Feldberechnungen kann symmetrisch erweitert werden durch Zufügen mehrerer Sodaliteinheiten zum Basismodell. Es wurden so Modelle dreier Größen konstruiert: klein, mittel und groß mit Durchmessern von 4 nm, 5 nm und 7 nm bestehend aus 10, 30 und 82 Sodalitkäfigen. Es stellte sich heraus, daß der mittlere Kristall bereits die gleichen Ergebnisse lieferte wie der große Kristall. Daher wurden alle Berechnungen an dem mittleren Kristall vorgenommen.

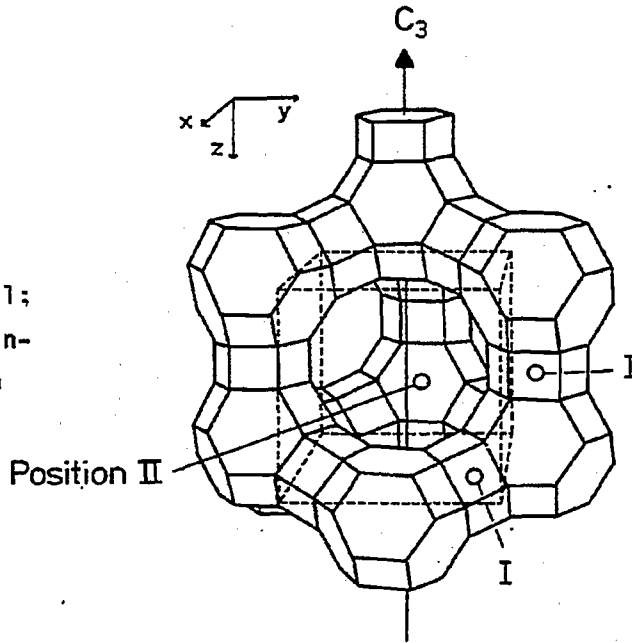


Abb. 23

Kleiner Faujasit-Modellkristall; die berechneten Aufpunkte befinden sich in dem Kubus, der den α -Käfig umschließt.

Für die Berechnungen wurde eine rein ionische Struktur mit O^{2-} , Si^{4+} und Al^{3+} -Ionen an den Kristallgitterplätzen angenommen. Nur bei einem Si/Al-Verhältnis von 1/1 wie im Zeolith X ist eine einzige Si-Al-Verteilung vorgesehen. Dies gilt auch nur, wenn Loewensteins Regel eingehalten wird, wonach AlO_4 -Einheiten nicht untereinander verbunden sein dürfen. Im Fall höherer Si/Al-Verhältnisse (bis zu 4,7 in dieser Arbeit) sind viele Verteilungen möglich. Zusätzliche Randbedingungen können in das Modell eingeführt werden, um eine gewisse Ordnung der Si-Al-Verteilung zu gewährleisten. Dies war der Ansatz in Arbeiten von Dempsey /123/, der Faujasit-Kristalle mit einem

Si/Al-Verhältnis von 1:1 und 2:1 untersucht hat. Die Si-Al-Verteilung war so gewählt, daß kein Dipolmoment im Zentrum der von ihm gewählten Struktureinheit zweier verbundener Sodalitkäfige entstand. ^{29}Si -NMR-Untersuchungen /124/ und Neutronenstreuexperimente /125/ zeigten jedoch, daß es außerhalb der Loewenstein-Regel im Faujasit keine Einschränkung bezüglich der Si-Al-Verteilung gibt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Si-Al-Verteilung durch Monte Carlo-Statistik vorgenommen, so daß für $\text{Si/Al} > 1$ eine Vielzahl an Verteilungen erhalten wurde.

Durch Ersatz von Si^{4+} mit Al^{3+} wird eine negative Oberschußladung im Gitter erzeugt, welche durch ein- oder mehrwertige Kationen kompensiert wird. Diese Kationen können mehrere Positionen besetzen. Nur die Positionen I und II sollten in dieser Arbeit berücksichtigt werden. Position II liegt auf einer dreizähligen Symmetrieachse. An der äußeren Oberfläche ragen hexagonale Prismen heraus, deren Sauerstoffladung halbiert wurde. Der ganze Kristall ist ständig neutral. Es sollten nur Ca^{2+} und La^{3+} ausgetauschte Zeolithe untersucht werden. Die Kationen müssen auf die Positionen I und II verteilt werden. Im Zeolith X werden alle Plätze durch Ca^{2+} oder alle Positionen I und die Hälfte der Positionen II durch La^{3+} besetzt. Es wurde ähnlich wie bei Dempsey /123/ angenommen, daß zuerst alle Positionen I besetzt werden. Dies führt zu einer Begrenzung des Si/Al-Verhältnisses auf 5 für Ca^{2+} und auf 3 für La^{3+} . Die verbliebenen Kationen wurden statistisch auf die Positionen II verteilt. Die 6-Ringe der Sodalitkäfige können drei bis sechs Si- und drei bis null Al-Atome besitzen. Die Zahl der Al-Atome wurde benutzt als Wichtungsfaktor für die Kationenbesetzung der Positionen II. Zuerst wurden also die II-Plätze besetzt mit drei Al-Atomen, dann jene mit zwei usw. Wenn eine Klasse von II-Plätzen mit gleichem Wichtungsfaktor nicht vollständig besetzt werden konnte, wurden die Kationen dort zufällig verteilt. Es zeigte sich, daß immer alle II-Plätze mit der Wichtung 3 mit Ca^{2+} besetzt waren und daß die restlichen Ca^{2+} -Kationen auf II-Plätzen der Wichtung 2 verteilt wurden. Bei Ca^{3+} wurden alle Kationen auf II-Plätzen der Wichtung 3 verteilt. Für den Fall des CaX gibt es entlang der dreizähligen Symmetrieachse kein Dipolmoment. Dies trifft für die anderen Modellkristalle zumeist nicht zu.

Ein weiterer Modellkristall wurde zur Simulierung der äußeren Oberfläche des Zeoliths konstruiert. Dazu wurde der mittlere Kristall entlang der hexagonalen Flächen in der Mitte geteilt. Dieses Modell sollte es gestatten, Unter-

schiede zwischen dem elektrostatischen Feld innerhalb des α -Käfigs und an der Zeolithoberfläche aufzudecken.

Bei den den Berechnungen zugrundeliegenden Modellkristall, wurden einige Vereinfachungen im Vergleich zu realen Faujasit-Kristallen vorgenommen. Da er vollständig dehydratisiert ist, kann ein abschirmender Effekt von an Kationen koordinierten H_2O -Molekülen nicht berücksichtigt werden. Weiterhin ist kaum anzunehmen, daß die Gerüstatome dermaßen stark ionisiert sind. Die Gitterkonstante wurde über die verschiedenen Si/Al-Verhältnisse als konstant angenommen, während man in Wirklichkeit einen Unterschied von 2 % zwischen X und Y feststellt. Vereinfacht ist auch die Kationenverteilung. Zuerst wurden nur die I-Positionen im hexagonalen Prisma aufgefüllt, anschließend wurden die II-Positionen besetzt. In Wirklichkeit findet man neben den obigen Positionen noch die Position I' und II' im Sodalitkäfig besetzt. Die Koordinaten der Position II werden zudem als konstant angenommen.

Diese Vereinfachungen wurden gemacht, um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Zeolithkristallen in Abhängigkeit von dem Kation und dem Si/Al-Verhältnis zu ermöglichen. In realen Kristallen erreicht das Feld und Potential weniger extreme Werte, weil die Ionisierung der Atome nicht so stark ist, die Ladung ausgetauschter Kationen zudem durch koordinierte H_2O abgeschirmt ist und die Kationen teilweise im Sodalitkäfig sitzen.

3.3.2. Berechnungsgrundlagen des elektrostatischen Feldes und Potentials

Das elektrostatische Potential U an einen Punkt j ist:

$$U_j = \sum_{i,k} q_{i,k} / r_{i,k,j}$$

mit $q_{i,k}$ = Ladung der Ionenart i an einem Gitterpunkt k,

$r_{i,k,j}$ = Entfernung zwischen dem Aufpunkt j und dem Ion.

Das elektrostatische Feld \vec{E} parallel zu Vektor \vec{r} an dem Punkt j bedingt durch ein Ion i ist gegeben durch:

$$\vec{E}_{i,k,j} = q_{i,k} \vec{r}_{i,k,j} / r_{i,k,j}^2$$

Die x-, y- und z-Komponenten dieses Feldes können berechnet werden durch

$$\vec{E}_{w,i,k,j} = \vec{E}_{i,k,j} / (r_{i,k,j}) (w_j - w_{i,k})$$

mit $w = x, y, z$

$w_{i,k}$ = Koordinaten des Ion i

w_j = Koordinaten des Punktes j .

Das Feld an dem Aufpunkt j , resultierend von allen Ionen, ist gegeben durch

$$\vec{E}_j = \sum_{i,k} (\vec{E}_{x,i,k,j} + \vec{E}_{y,i,k,j} + \vec{E}_{z,i,k,j}) \cdot$$

Die Berechnungen wurden ausgeführt mit einem IBM 3033 Computer.

3.3.3. Ergebnisse der Modellrechnungen

Das elektrostatische Potential und Feld für CaX entlang der dreizähligen Achse durch das hexagonale Prisma, den α - und den β -Käfig (s. Abb. 24b und c), verdeutlicht die jeweils höchsten Werte nahe der Ca^{2+} -Kationen. Auch im Sodalitkäfig wurden verglichen zum großen Käfig jeweils höhere Werte berechnet.

Die im folgenden zu besprechenden Berechnungen des elektrostatischen Feldes und Potentials beziehen sich entweder auf eine bestimmte Achse oder auf eine Fläche im α -Käfig (s. Abb. 23 und 24a). Die Aufpunkte liegen in einem Kubus, der sich größtenteils im α -Käfig ausdehnt (s. Abb. 23). Die Kantenlänge des Kubus beträgt 1.446 nm. Eine Achse ist in 25 gleichmäßige Abschnitte im Abstand von 0,06 nm unterteilt. So wurden die Berechnungen für insgesamt 15625 Punkte vorgenommen.

Beispielsweise zeigt Abb. 25 in einem Reliefdiagramm das Potential der x-y-Fläche bei $z = 1$ (a) in der Nähe des hexagonalen Fensters und bei $z = 25$ (b) in der Nähe des Zwölferrings. Diese Diagramme beziehen sich auf CaX. In diesem Fall werden alle (4) II-Positionen, die in den betrachteten α -Käfig hineinragen, mit Ca^{2+} besetzt.

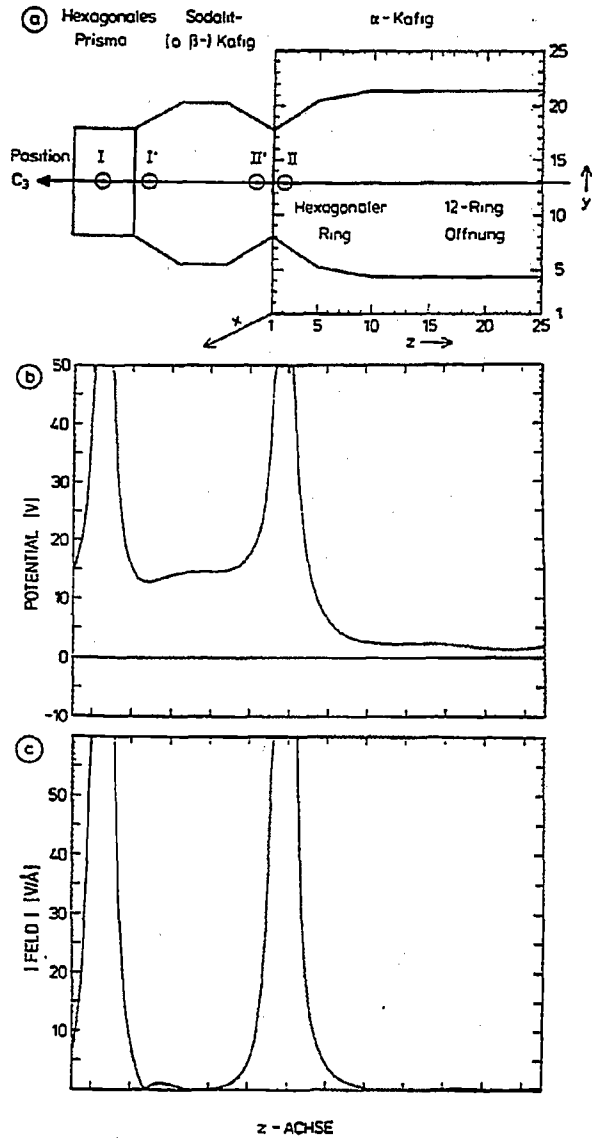


Abb. 24: (a) Schnitt durch hexagonales Prisma, β - und α -Käfig entlang der dreizähligen Achse, sowie Orientierung des Kubus im α -Käfig, (b) Elektrostatistisches Potential und (c) Feldstärke entlang der dreizähligen Achse für CaX.

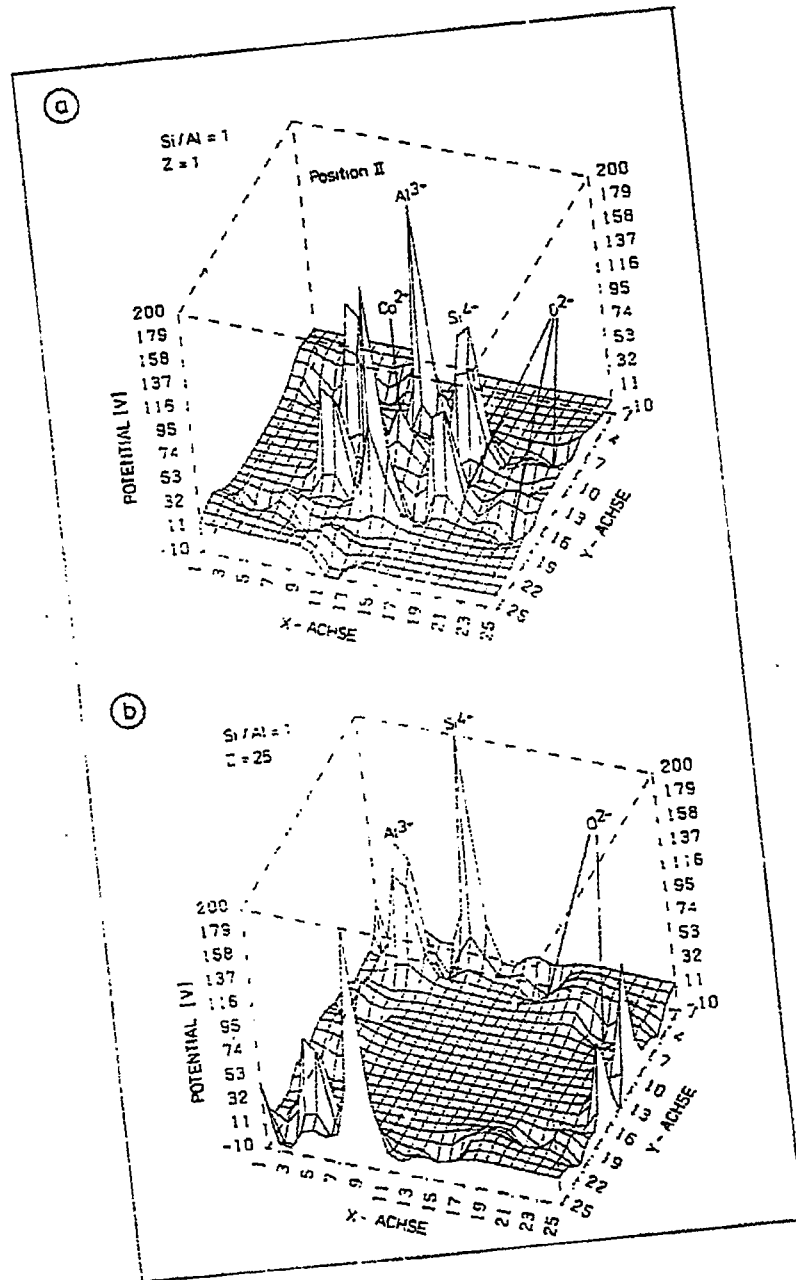


Abb. 25: Elektrostatistisches Potential in einem x-y-Schnitt nahe der Position II ($z = 1$) (a) und in der 12-Ring-Öffnung ($z = 25$) (b) für CaX.

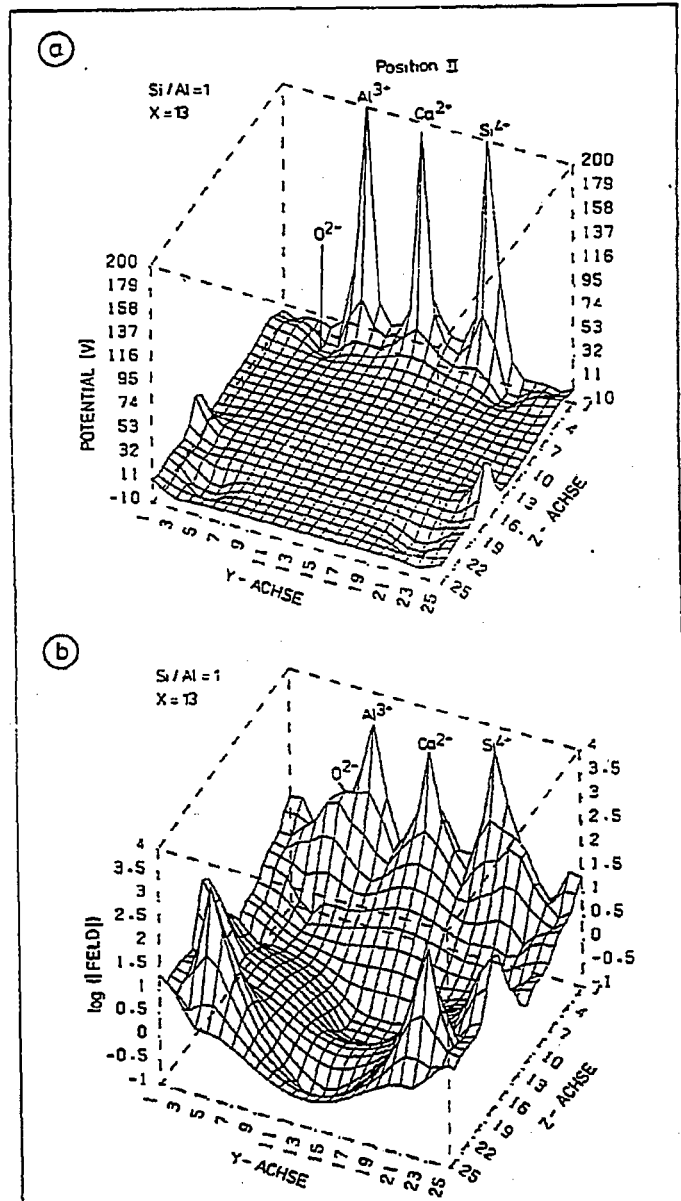


Abb. 26: Elektrostatisches Potential (a) und elektrostatische Feldstärke (b) in einem y-z-Schnitt durch die Mitte des α -Käfigs ($x = 13$) für CaX .

In Abb. 25a erscheinen 3 Peaks von Si^{4+} und 3 Peaks von Al^{3+} . In der Mitte erhebt sich der Peak von Ca^{2+} auf Position II. Die Tiefen rühren her von O^{2-} . Im Zwölfring umgeben Peaks von Si^{4+} , Al^{3+} und O^{2-} einen flachen Potentialbereich im Zentrum. Eine Ebene im Zentrum des α -Käfigs zeigt gar noch niedrigere Potentiale. Abb. 26a zeigt das Potential eines x-z-Schnitts bei $x = 13$ durch den betrachteten Kubus. Der Ca^{2+} Peak bei $z = 1$ wird flankiert von Gerüst T-Atomen. Das Potential ins Käfiginnere fällt direkt stark ab. Das elektrostatische Feld dieses Schnitts geht aus Abb. 26b hervor.

Es wurden viele Diagramme wie diejenigen in Abb. 25 und 26 für verschiedene Schnitte und unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse berechnet. Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber die Feldstärke und das Potential nur an Hand zweidimensionaler Grafiken diskutiert. Es wurde dazu die dreizählige Achse gewählt, da sie bei $x = 13$, $y = 13$ und $z = 1,8$ die Position II schneidet. Abb. 27a zeigt den Potentialverlauf entlang dieser Kurve bei Si/Al = 1:1. Zusätzlich zu einem Ca^{2+} in der Position II auf der Achse befinden sich noch ein bis drei Ca^{2+} auf anderen II-Plätzen im α -Käfig. Diese Verteilungen werden durch die oberen 4 Kurven angegeben. Die untere Kurve entsteht, wenn kein Ca^{2+} im α -Käfig vorhanden ist. Das Potential des α -Käfigs wird immer kleiner, je weniger Ca^{2+} im α -Käfig positioniert sind. Das elektrostatische Feld entlang dieser Achse wird in Abb. 27b gezeigt. Es zeigen sich hierbei kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen stark mit Ca^{2+} besetzten α -Käfigen. Auch der Unterschied zum α -Käfig ohne Ca^{2+} verschwindet nach 4 nm Entfernung von der Position II.

Wird das Si/Al-Verhältnis von 1:1 auf 1,7:1 angehoben, bleiben nicht mehr sämtliche II-Plätze besetzt. Abb. 28a zeigt den Potentialverlauf entlang der Achse für zwei verschiedene Si-Al-Verteilungen mit zwei oder drei Ca^{2+} -Kationen im α -Käfig. Mit 3 Ca^{2+} -Kationen geht eine Achse durch einen leeren II-Platz und mit zwei Ca^{2+} verlaufen zwei Achsen durch einen leeren II-Platz wie aus den niedrigen Potentialen bei kleinen z-Werten hervorgeht. Im Zentrum des α -Käfigs bei $z = 13$ sind die Werte bei allen 4 Achsen gleich. Wegen der unterschiedlichen Verteilung der Ionen im umgebenden Kristallgitter sind die Werte für die beiden Ausspielungen jedoch nicht gleich. Der Unterschied in der Feldstärke (s. Abb. 28b) ist eher gering. Auch hier wird jedoch ein Unterschied bei Aufpunkten nahe der Position II zwischen besetzten und unbesetzten II-Plätzen festgestellt.

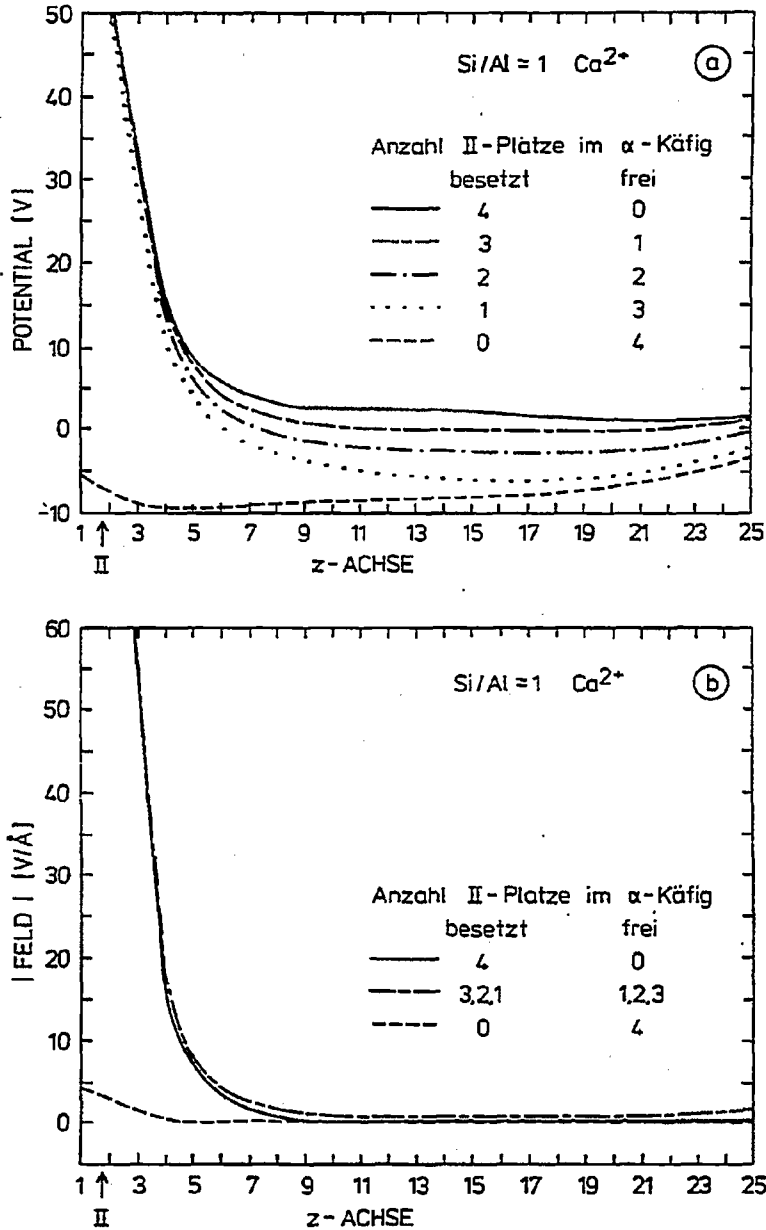


Abb. 27: Elektrostatistisches Potential (a) und elektrostatistische Feldstärke (b) entlang der dreizähligen Achse eines mit 0-4 Ca^{2+} -Kationen besetzten zentralen α -Käfigs; alle anderen II- und I-Plätze sind mit Ca^{2+} besetzt (Si:Al \approx 1:1).

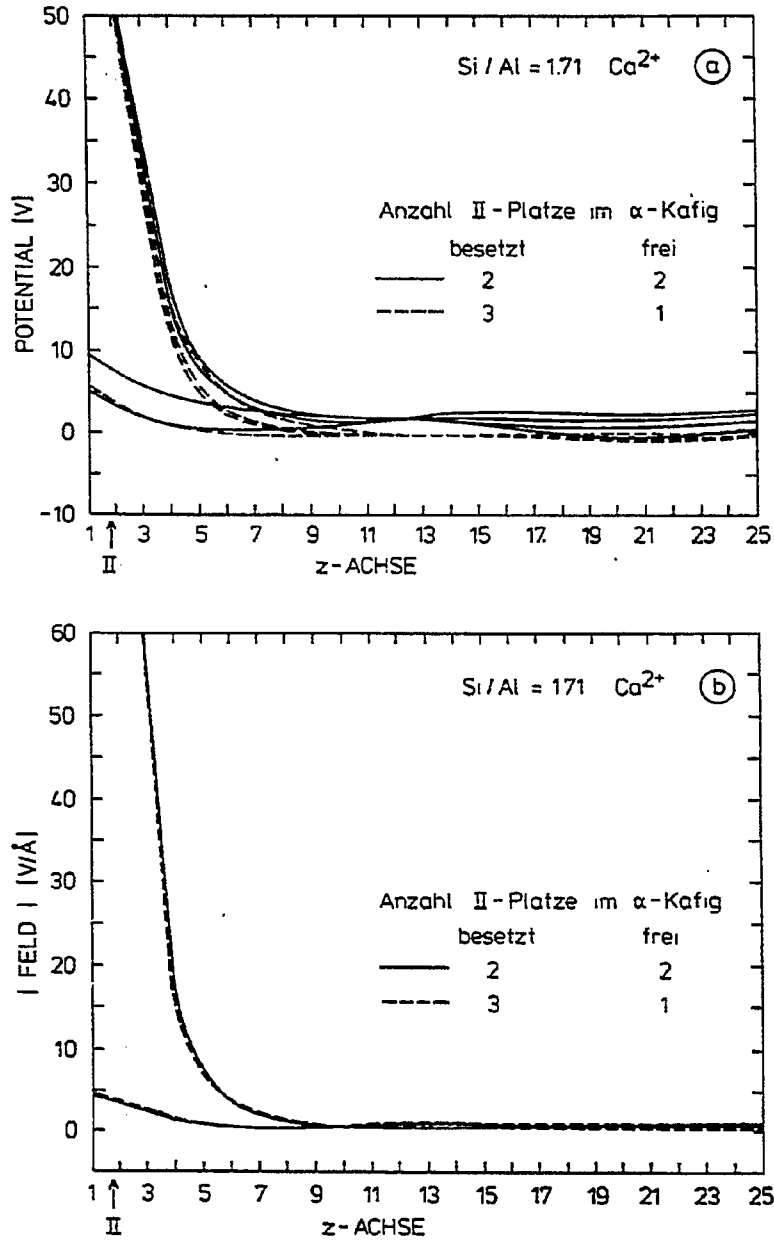


Abb. 28: Elektrostatistisches Potential (a) und elektrostatistische Feldstärke (b) entlang der vier dreizähligen Achsenlinie des mit 2 (—) und 3 (---) Ca²⁺-Kationen besetzten zentralen α -Käfigs; alle I-Plätze sind mit Ca²⁺ besetzt, Rest der II-Plätze ist statistisch besetzt (Si:Al = 1,71).

Bei Si/Al-Verhältnissen > 1 sind viele Anordnungen von Si- und Al-Atomen im Gitter möglich. Es stellt sich die Frage, inwieweit dies einen Einfluß auf das Feld und Potential im α -Käfig hat. Für den Fall Si/Al = 1,71 wurde eine Serie von 500 Computer-Läufen vollzogen, in der für jeden ausgespielte Kristall der Potential- und Feldstärkenverlauf entlang der 4 dreizähligen Achsen berechnet wurde. In Abb. 29d-f wird die Verteilung der Potential-Werte für drei verschiedene Abschnitte auf den Achsen angegeben bei $z = 5$ (0,194 nm von Position II) (d), bei $z = 13$ (0,675 nm von Position II) (e), und bei $z = 21$ (1,157 nm von Position II) (f). Abb. 29a-c zeigen ähnliche Diagramme für die Feldstärke. Die Potential-Verteilungen (s. Abb. 31) sind eher breit. Das Potential erreicht sogar negative Werte.

Nahe der Position II ($z = 5$) (Abb. 29a) zeigt die Verteilung zwei Maxima, welche charakteristisch sind für die zwei Alternativen der besetzten (hohes Potential) oder unbesetzten (niedriges Potential) Position II. In weiteren Entfernungen von Position II verschwindet dieser Unterschied. Die Zickzackform der Verteilungskurven rührt her von der statistischen Verteilung. Sie zeigt das diskrete Auftreten der Ladungen und ihre festgelegten Positionen. Die Verteilungen im Zentrum und an der Porenöffnung zeigen ähnliche Formen. Die Feldstärken bei $z = 13$ und $z = 21$ sind sehr klein und die Verteilungen eher eng (Abb. 29b und c). Dempsey /119/ berechnete das elektrostatische Feld in einem mit Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} ausgetauschten Faujasit-Kristall mit einem Si/Al-Verhältnis von 2 und 1. Die hier gezeigten Ergebnisse für eine Ca^{2+} ausgetauschten Faujasit mit einem Si/Al-Verhältnis von 2 und 1 stimmen mit seinen Resultaten überein. Ähnliche Diagramme wie die in Abb. 29 wurden für Si/Al-Verhältnisse von 3,4 und 4,7 berechnet. Die Ergebnisse sollen nur kurz zusammengefaßt werden. In allen Fällen wurden breite Verteilungen gefunden mit ungefähr den gleichen Breiten an der Porenöffnung ($z = 21$). Bei $z = 5$ nimmt die relative Häufigkeit der II-Plätze mit einem hohen Potential ab mit steigendem Si/Al-Verhältnis, da die Anzahl der Kationen, die diese Positionen besetzen können, abnimmt. Bei einem steigenden Si/Al-Verhältnis ist in Kation-Nähe ($z = 5$) ein leichter Potentialanstieg festzustellen.

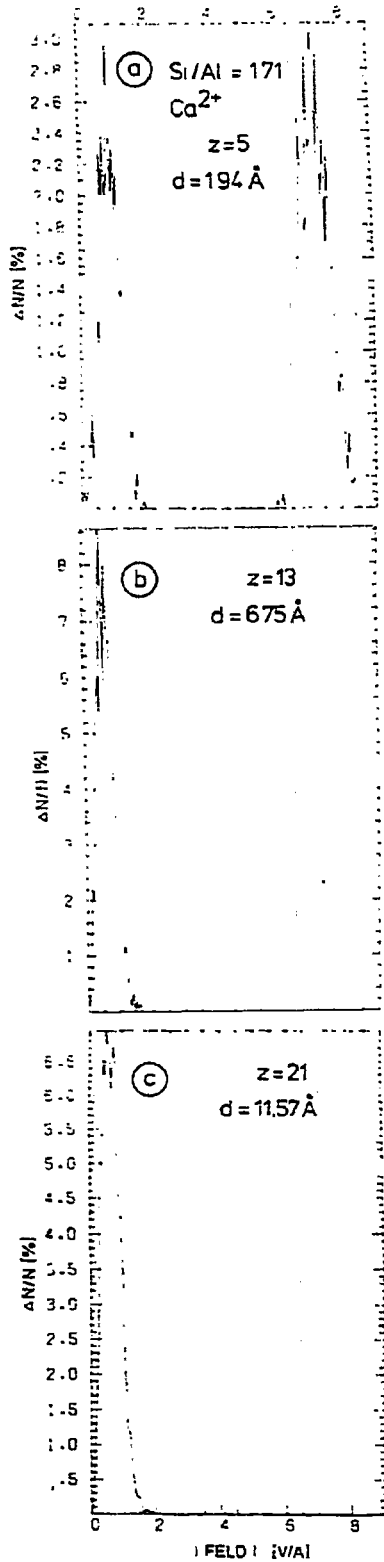
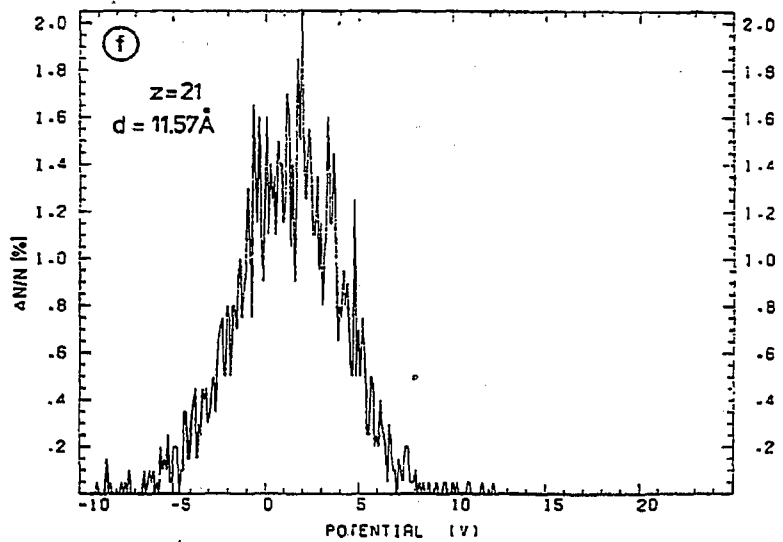
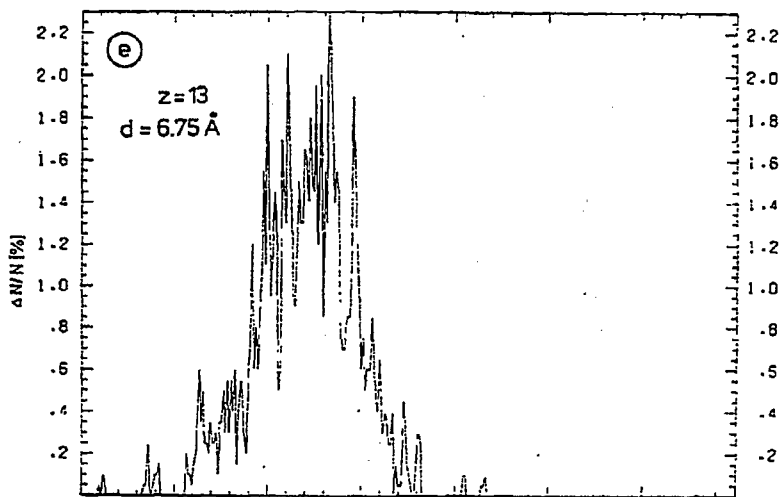
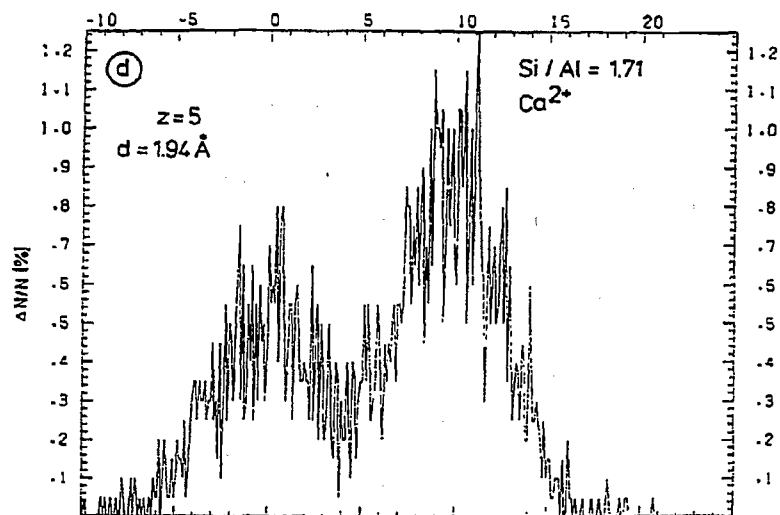


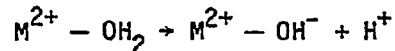
Abb. 29:

Statistische Verteilung des elektro-
statischen Potentials (Auflösung $\Delta U =$
0,1 V) und der elektrostatischen
Feldstärke (Auflösung $\Delta E = 0,05 \text{ V \AA}^{-1}$)
im α -Käfig, auf der dreizähligen
Achse ($x=y=13$) nahe der Position II
($z=5$) (d) bzw. (a), im Zentrum des
Käfigs ($z=13$) (e) bzw. (b), und in der
12-Ring-Öffnung ($z=21$) (f) bzw. (c);
Si:Al = 1,71.



Kristalle mit La^{3+} und mit einem Si/Al-Verhältnis von 1 bis 3 zeigen eine ähnlich breite Verteilung der Potentiale und Feldstärken wie La^{2+} -Faujasit. Der größte Unterschied ist, daß die Potentiale einen weiteren Bereich - von -10 bis 25 V - umspannen und daß das Potential in der Nähe des Kations 5 V positiver ist. Aufgrund der geringeren Anzahl an Ca^{3+} -Kationen verglichen mit dem Ca^{2+} -Zeolith ist eine größere räumliche Ladungstrennung und damit eine breitere Streuung von Potential und Feldstärke möglich.

Abb. 30 zeigt den Potentialverlauf entlang der dreizähligen Achse für La^{3+} - bzw. Ca^{2+} -Faujasit mit Si/Al = 2. Aus den möglichen Ausspielungen wurden jeweils Kurven gewählt, die minimale und maximale Werte erreichen. Außerdem befindet sich nur jeweils ein Kation im α -Käfig. Man sieht, daß es viele verschiedene katalytisch aktive Zentren geben kann mit einer breiten Streuung in der Säurestärke. Die allgemeine Vorstellung zur Entstehung der Säurezentren sieht die feldinduzierte Dissoziation von koordinativ gebundenem H_2O vor:



H^+ ist gebunden an Gittersauerstoff und bildet ein Brönstedt-Säurezentrum. Daher kann die Feldstärke als ein indirektes Maß für die Stärke potentieller Säurezentren angesehen werden /126/.

Wie aus den Abb. 29 und 30 hervorgeht, kann das elektrostatische Potential sogar negative Werte annehmen. In diesen Bereiche könnten Basenzentren lokalisiert sein /126/. Sie entsprechen 6-Ringen mit 2 oder 3 (AlO_4) -Einheiten und einer unbesetzten Position II. Wie aus den Abb. 25 - 26 hervorgeht, sind Basenzentren am O^{2-} lokalisiert. Während bei einer lokal ausgeglichenen Si-Al-Verteilung keine starken Basenzentren entstehen können, kann eine heterogene Verteilung sehr wohl zur Bildung starker Säuren- und Basenzentren führen. In dem von van den Berg /127/ vorgeschlagenen Mechanismus der Umsetzung von Methanol zu Olefinen oder Aromaten an ZSM5 werden sowohl starke Säurezentren wie auch Basenzentren benötigt.

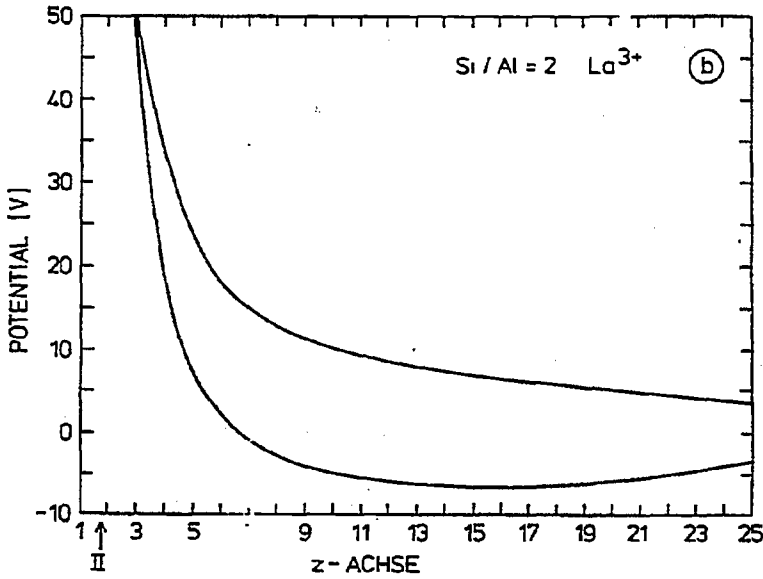
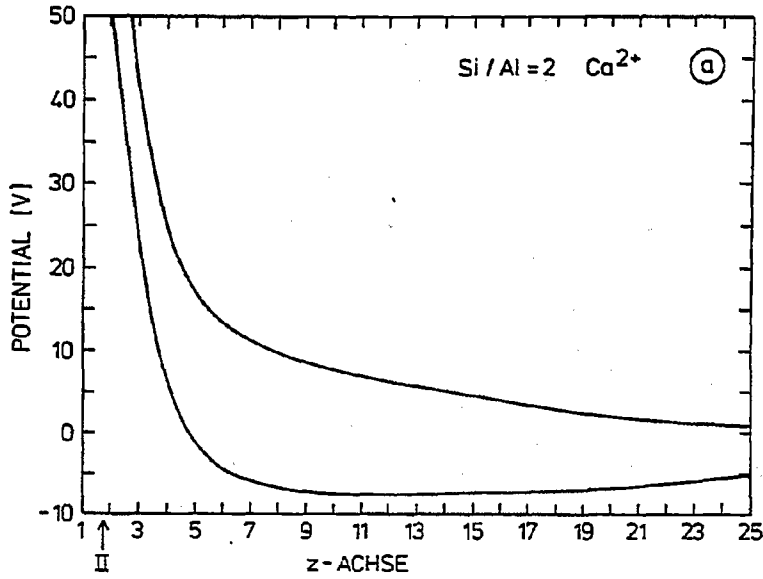


Abb. 30: Elektrostatistisches Potential entlang der dreizähligen Symmetrieachse bei Si:Al = 2 für (a) ein Ca^{2+} - und (b) ein La^{3+} -Kation im zentralen α -Käfig für unterschiedliche Si-Al-Verteilungen.

Es wurde nur ein geringer Unterschied zwischen den elektrostatischen Potentialen und Feldstärken an der äußeren Oberfläche und im α -Käfig gefunden. Die gleichen Effekte bezüglich Kationen-Ladung und Si/Al-Verhältnis werden für die äußere Zeolith-Oberfläche festgestellt. Allerdings ist hier die Potential- und Feldstärke-Verteilung nicht so breit wie im Inneren. Außerdem fallen Potential und Feldstärke mit wachsender Entfernung von der Oberfläche schnell ab. Es scheint daher, daß es einen weiterreichenden Feldeffekt in den α -Käfigen gibt, der sich von dem an der äußeren Oberfläche unterscheidet. Dieser Feldeffekt wird verschiedentlich in der Literatur als Argument für die ungewöhnlich hohen Aktivitäten der Zeolithkatalysatoren angegeben. Es zeigt sich jedoch bei diesen Berechnungen, daß das zusätzliche "Käfig-Feld" mit weniger als $0,03 \text{ V mm}^{-1}$ wesentlich kleiner ist als Variationen in E, welche durch unterschiedliche Si-, Al- und Kationenverteilungen hervorgerufen werden können.

Man kann folgern, daß ein weitreichender Feldeffekt in den Zeolithporen kaum für deren katalytische Aktivitäten verantwortlich gemacht werden kann. Andere Eigenschaften wie der Molekularsiebeffekt, hohe Konzentrationen in den Poren /3/ oder, wie hier gezeigt, die Heterogenität von Basen- und Säurezentren scheinen wesentlich wichtiger zu sein.

3.4. Fischer-Tropsch-Synthese

Die in Abschnitt 3.2. beschriebenen Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität in der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht. Die Versuche wurden bei Atmosphärendruck im Mikroreaktor durchgeführt. Die modifizierte Verweilzeit (= Katalysatormasse [g]/Durchfluß [ml/s]) betrug zwischen 0,3 und $5,6 \text{ g s ml}^{-1}$. Der CO-Umsatz lag dabei zumeist unter 10 %. Durch diese differentielle Reaktionsführung sollte verhindert werden, daß kinetische Daten durch Diffusionseffekte oder durch eine ungenügenden Wärmeabfuhr beeinflußt werden. Nach Erreichen eines stationären Zustands nach 16 Stunden wurde der Einfluß von Temperatur und Synthesegaszusammensetzung auf den Verlauf der CO-Hydrierung studiert. Zudem wurde versucht, durch Variation der Verweilzeit Einblick in die Bildung von Primär- und Sekundärprodukten und damit in den Mechanismus der CO-Hydrierung an bifunktionellen Kontakten zu erhalten. Der Produktgasstrom wurde bezüglich CO, CO₂ und Kohlenwasserstoffe on line

gaschromatographisch analysiert. Aromaten und Alkohole konnten nicht bzw. nur in Spuren nachgewiesen werden. Die verwendeten reaktionskinetischen Größen wurden wie folgt errechnet:

$$U = \frac{n_{\text{CO}_2} + \sum_p n_{\text{Cp}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + \sum_p n_{\text{Cp}}}$$

U = Umsatz an CO

p = C-Zahl des Kohlenwasserstoff-Produktes

n = Stoffmenge im Produkt

$$r = U V / n_{\text{CO}}$$

r = Aktivität [s^{-1}]

V = CO-Durchfluß [$\text{mol} \cdot s^{-1}$]

n_{CO} = Stoffmenge an CO [mol]

$$S_p = \frac{p n_{\text{Cp}}}{\sum_p n_{\text{Cp}}}$$

S_p = C-Selektivität: Anteil am verbrauchtem CO zur Bildung einer Kohlenwasserstofffraktion mit der C-Zahl p innerhalb des gesamten verbrauchten CO zur Bildung aller Kohlenwasserstoffe.

$$S_{\text{KW}} = \frac{\sum_p n_{\text{Cp}}}{n_{\text{CO}_2} + \sum_p n_{\text{Cp}}}$$

S_{KW} = Anteil an verbrauchtem CO zur Bildung der Kohlenwasserstoffe

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + \sum_p n_{\text{Cp}}}$$

S_{CO_2} = Anteil an verbrauchtem CO zur Bildung des CO_2

$$S_K = \frac{n_{\text{CO}_2}^{44}}{n_{\text{CO}_2}^{44} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{18}}$$

S_K = Gewichtsanteil des CO_2 am FTS-Koppelprodukt

$$r_p = r S_{\text{KW}} S_p$$

r_p = Geschwindigkeit der Bildung der Kohlenwasserstofffraktion p je Stoffmenge Co [s^{-1}]

$$r_{\text{KW}} = r S_{\text{KW}}$$

r_{KW} = Geschwindigkeit der Bildung aller Kohlenwasserstoffe je Stoffmenge Co [s^{-1}]

$$r_{\text{CO}_2} = r S_{\text{CO}_2}$$

r_{CO_2} = Geschwindigkeit der Bildung des CO_2 je Stoffmenge Co [s^{-1}]

3.4.1. Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Zeolith-Trägerkatalysatoren

Bei den Katalysatoren mit zeolithischen Trägern wurden die Typen A, Chabasit-Erionit, ZSM5, Silicalit, Mordenit und Y verwendet. Bezüglich der Porenradien (0,4 nm - 1,0 nm) und des Si/Al-Verhältnisses (1-1300) wurde somit ein möglichst großer Bereich abgedeckt (s. Tabelle 2).

3.4.1.1. Einfluß der Versuchsdauer

Nach der Reduktion der Katalysatoren wurde das Synthesegas ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$) bei einer Temperatur zwischen 250 und 253°C mit einer modifizierten Verweilzeit von 3 g s ml^{-1} über die Kontakte geleitet. Bei Co auf Silicalit betrug das H_2/CO -Verhältnis während der ersten 10 Minuten 3:1. Der Beginn der exothermen CO -Hydrierung war gekennzeichnet durch einen sprunghaften Temperaturanstieg um

5 - 10°C über die eingestellte Reaktionstemperatur. Dieser Zustand erhöhter Aktivität dauerte jeweils einige Minuten an. Alsdann fiel die Proben­temperatur auf Ofentemperatur bzw. etwas darüber zurück. Die sich nun ein­stellende Aktivität war über 16 - 22 Stunden hinweg fast konstant. Für die Co-Katalysatoren mit ZSM5, Silicalit und Zeolith A (2A) wurden Aktivitäten und Selektivitäten über diesen Zeitraum registriert. Der quasistationäre Zustand wird aus den Abbildungen 31 und 32 ersichtlich.

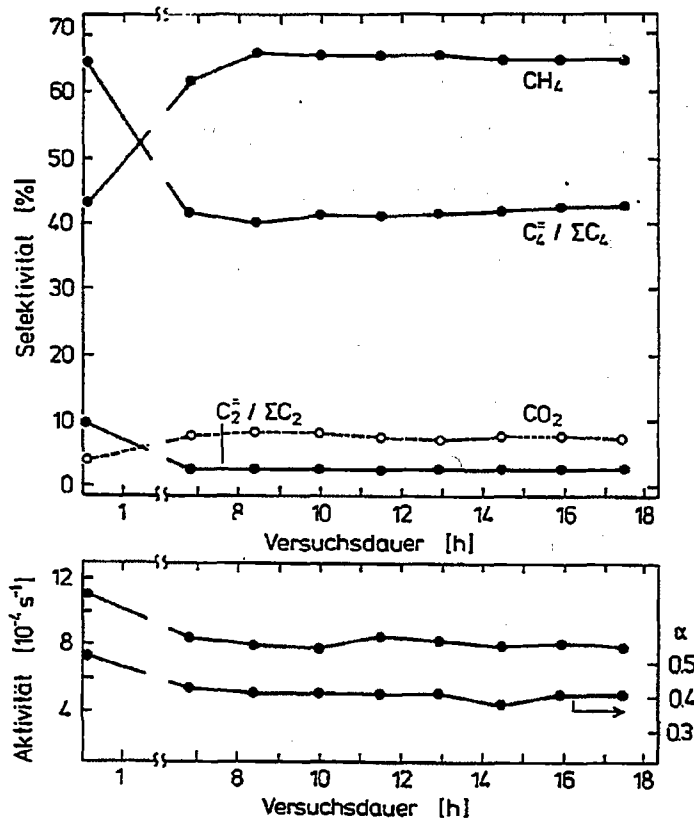


Abb. 31: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Aktivität von der Versuchsdauer bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, $\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an dem schwach Co^{2+} ausgetauschten Zeolith A (2A)

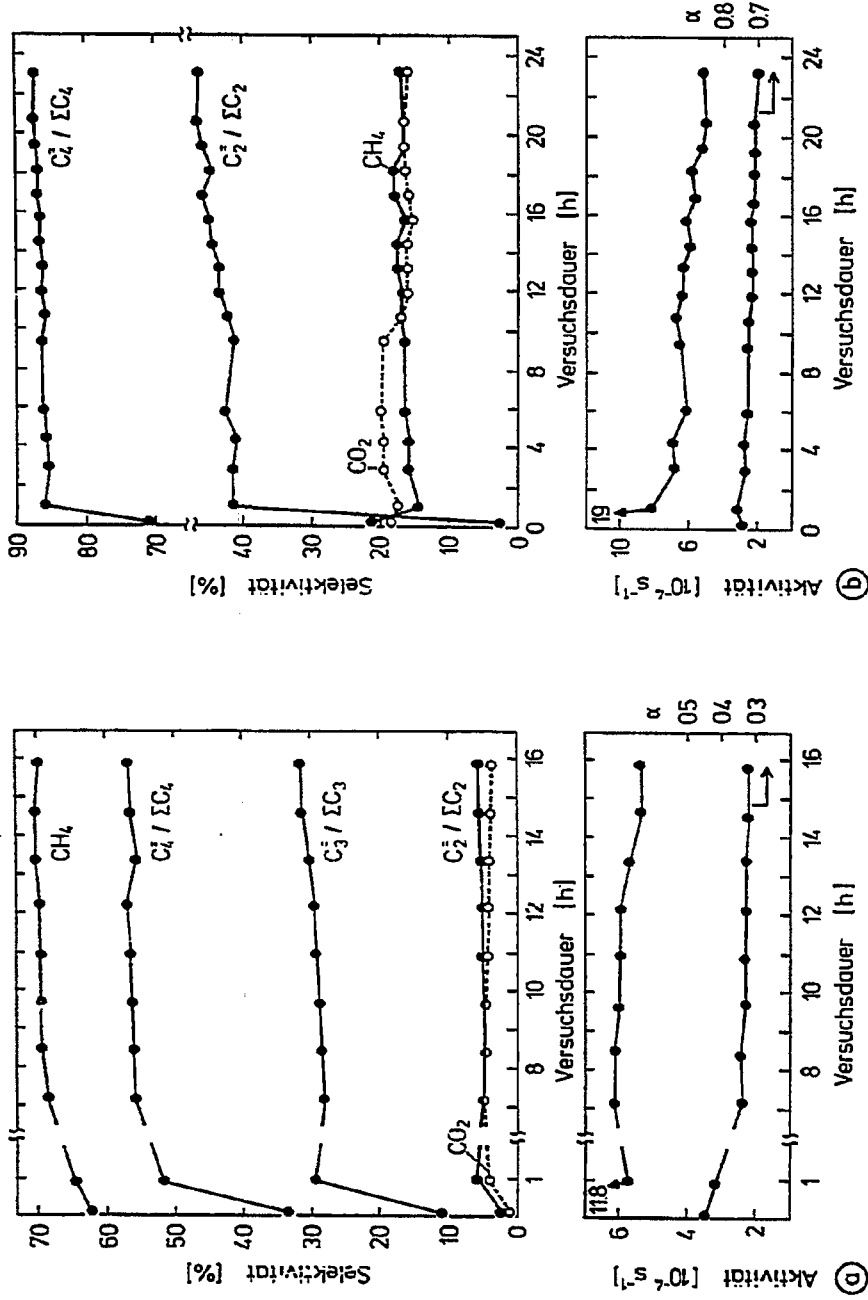


Abb. 32: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Aktivität von der Versuchsdauer bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 252^\circ C$, $H_2:CO = 2:1$, $\tau = 3 g s ml^{-1}$, $P = 0,1 MPa$) an Co/ZSM (Z) (a) und an Co/Silicalit (Si) (b).

Der stationäre Zustand zeigt sich sowohl in einer konstanten Aktivität als auch in einer konstanten Molekulargewichtsverteilung der Kohlenwasserstoffprodukte. Auch die CO_2 - und Olefinselektivitäten veränderten sich zum Schluß nicht mehr. Während die Bildung von Methan bei den ausgetauschten Zeolithen 2A (s. Abb. 31) und bei Co/ZSM5 (s. Abb. 32a) am Anfang geringer war als im stationären Zustand, war sie bei Co/Silicalit (s. Abb. 32b) am Anfang deutlich höher. In allen Fällen verhielten sich die C_2 - und C_4 -Olefinselektivitäten gleich. Bei Co auf ZSM5 wurde zudem die C_3 -Olefinselektivität ermittelt. Auch sie stieg von einem anfänglich niedrigen Wert von 10 % auf etwa 30 % im stationären Zustand.

3.4.1.2. Einfluß der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese an den zeolithischen Kontakten wurde in einem Temperaturbereich zwischen 230 und 270°C studiert. Unterhalb von 280°C sollte die Boudouard-Reaktion noch kinetisch gehemmt sein /11/. Die Temperatur wurde in einstündigem Abstand ohne bestimmte Reihenfolge verändert. Die Raumgeschwindigkeit blieb ständig konstant. Die modifizierte Verweilzeit betrug 5 g s ml^{-1} für 1A und 3 g s ml^{-1} für die anderen Katalysatoren. Die Synthesegaszusammensetzung war $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$. Die Katalysatoren wurden zwischen den einzelnen Messungen nicht regeneriert. Die letzte Messung wurde stets bei einer Temperatur nahe der ersten durchgeführt, so daß ein Maß für die zwischenzeitlich eingetretene Deaktivierung erhalten wurde. Es zeigte sich, daß diese Deaktivierung gering ist (Unterschied der Aktivität zwischen der ersten Messung und der letzten Messung < 10 %), so daß es gerechtfertigt erschien, diese Messungen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie heranzuziehen.

Es wurden scheinbare Aktivierungsenergien für die gesamte CO-Umsetzung ermittelt (s. Tabelle 7). Sie liegen bei den imprägnierten Zeolithen mit Ausnahme von Si zwischen 90 und 110 kJ/mol. Co/Silicalit hat mit 141 kJ/mol die höchste scheinbare Aktivierungsenergie. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bildung verschiedener Produkte wurden scheinbare Aktivierungsenergien für die Bildung von CO_2 , Methan und für die gesamten Kohlenwasserstoffe errechnet (s. Tabelle 7). Es zeigen sich zum Teil erhebliche Unterschiede sowohl zwischen den einzelnen Produkten als auch zwischen den

verschiedenen Katalysatoren. Auch hier findet man bei Si ständig die höchsten Aktivierungsenergien. Mit Ausnahme des Co/Silicalit liegen die Aktivierungsenergien bei den imprägnierten Zeolithen zwischen 125 und 141 kJ/mol für die Methanbildung, sowie zwischen 96 und 110 kJ/mol für die gesamte Kohlenwasserstoffbildung. Für die CO₂-Bildung wird eine breitere Streuung gefunden (95 - 170 kJ/mol). Bei den ausgetauschten Zeolithen zeigt der höher ausgetauschte Zeolith A (1A) bis auf die CO₂-Bildung ständig höhere Aktivierungsenergien als der weniger ausgetauschte Zeolith A (2A).

Tabelle 7: Scheinbare Aktivierungsenergien in kJ/mol der gesamten CO-Umsetzung sowie der Bildung einzelner Produkte (s. Tabellen 27 - 33).

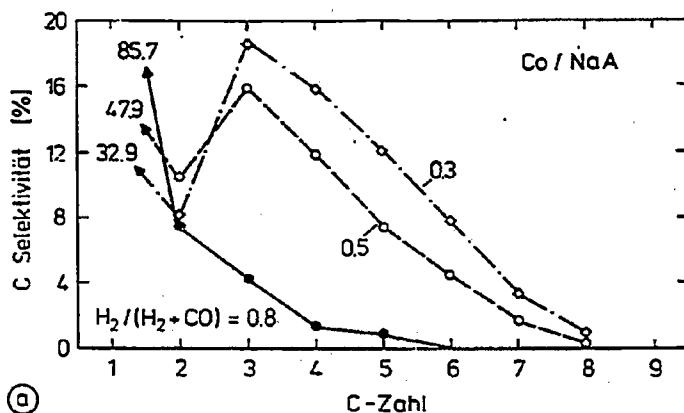
Katalysator	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y
-CO	115	90	107	110	141	104	96
$\sum_p C_p$	117	84	106	110	129	101	96
CH ₄	104	113	125	132	177	139	141
CO ₂	101	161	132	133	194	170	95

Die Molekulargewichtsverteilung verschiebt sich mit steigenden Temperaturen zu kürzeren Kettenlängen. Entsprechend verkleinert sich der α -Wert. Der CO₂-Anteil bleibt konstant oder steigt mit der Temperatur. Der Olefinanteil nimmt mit der Temperatur ab. Die übrigen Daten der katalytischen Versuche sind in den Tabellen 27-33, Anhang II, aufgeführt.

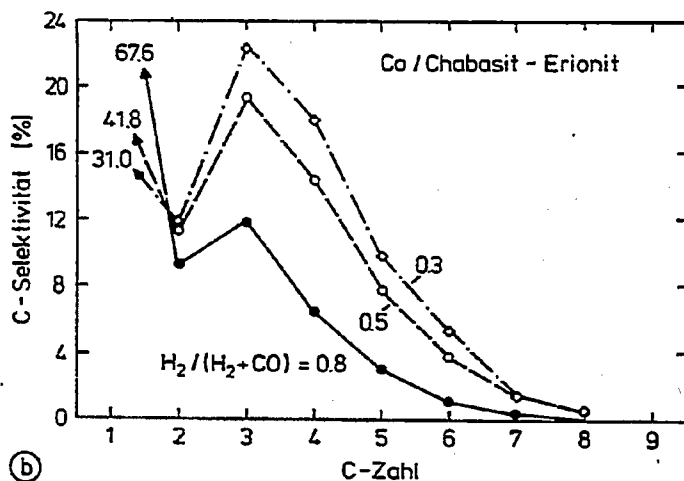
3.4.1.3. Einfluß der Synthesegaszusammensetzung

Das Ziel der im folgenden aufgeführten Versuche war es, die Änderungen der Aktivitäten und Selektivitäten der CO-Hydrierung in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung zu untersuchen. Am Ende der Versuche zum Temperatureinfluß konnte, wenn überhaupt, nur ein geringer Aktivitätsabfall gegenüber den frischen Katalysatoren beobachtet werden, so daß es gerechtfertigt

erschien, die gleichen Katalysatoren weiterzuverwenden. Es wurde so vorgegangen, daß in einstündigem Abstand die Gaszusammensetzung von wasserstoffreichem zu wasserstoffarmen Synthesegasen verändert wurde. Die modifizierte Verweilzeit betrug 3 g s ml^{-1} . Die Temperatur variierte für die verschiedenen Katalysatoren zwischen 248 und 253°C . Die Raumgeschwindigkeit blieb konstant. Abb. 33 - 35 zeigen die Produktverteilung für Versuche mit einem Wasserstoffpartialdruck jeweils nahe $0,08 \text{ MPa}$, $0,05 \text{ MPa}$ und $0,03 \text{ MPa}$ (jeweils CO als Differenz zum Gesamtdruck von $0,1 \text{ MPa}$).



(a)



(b)

Abb. 33: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an dem schwach Co^{2+} ausgetauschten Zeolith A (2A; $T = 249^\circ\text{C}$) (a) und an Co/Chabasit-Erionit (CE; $T = 250^\circ\text{C}$) (b), bei Synthesegaszusammensetzungen mit einem Wasserstoffpartialdruck von $0,03$, $0,05$ und $0,08 \text{ MPa}$ (s. Tabellen 34 und 35).

Mit steigendem CO-Partialdruck nimmt bei allen Katalysatoren der Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe auf Kosten der kurzkettigen, insbesondere des Methans, zu. Der Effekt war am stärksten bei dem schwach ausgetauschten Zeolith A (2A) (s. Abb. 33a), bei dem der Methananteil von 86 % bei wasserstoffreichem Synthesegas auf 33 % bei wasserstoffarmem Synthesegas abfiel. Die dargestellten Versuche an Cobalt auf Silicalit (s. Abb. 34b) zeigen diesbezüglich den geringsten Unterschied. Die Methanselektivität fiel von 30 % bei $p_{H_2} = 0,08$ MPa auf 10 % bei $p_{H_2} = 0,03$ MPa.

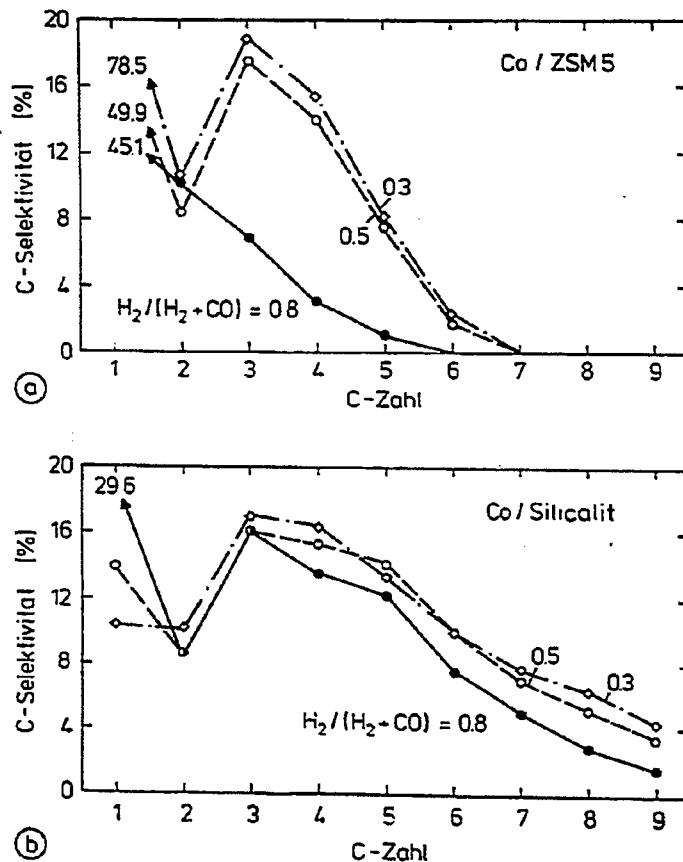


Abb. 34: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an Co/ZSM5 (Z; $T = 251^\circ\text{C}$) (a) und an Co/Silicalit (Si; $T = 252^\circ\text{C}$) (b), bei Synthesegaszusammensetzungen mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,03, 0,05 und 0,08 MPa (s. Tabellen 36 und 37).

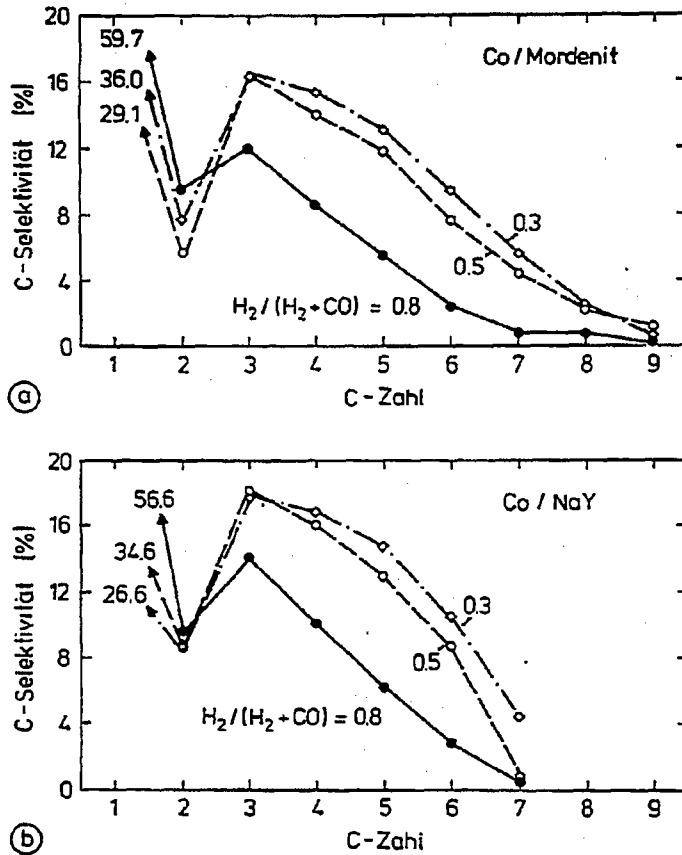


Abb. 35: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$, $R = 0,1 \text{ MPa}$) an Co/Mordenit (M; $T = 249^\circ\text{C}$) (a), und an Co/NaY (Y; $T = 253^\circ\text{C}$) (b), bei Synthesegaszusammensetzungen mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,03, 0,05 und 0,08 MPa (s. Tabellen 38 und 39).

Der Unterschied in der Produktverteilung ist zwischen den Versuchen mit dem Synthesegas mit mittlerem H_2/CO -Verhältnis (1:1) und dem wasserstoffreichen Synthesegas größer als zu dem wasserstoffarmen Synthesegas. Der α -Wert gibt als Kenngröße der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit diesen Effekt wieder. Umgekehrt zur Methanselectivität steigt hier der α -Wert vom wasserstoffreichen zum wasserstoffarmen Synthesegas bei 2A mit 0,20 auf 0,59 am stärksten, und bei Co/Silicalit mit 0,63 auf 0,66 am schwächsten. Die Olefinselectivität steigt mit zunehmendem CO -Partialdruck. Wenn man von der Methanselectivität absieht, wird außer bei den Versuchen an Co/ZSM5 und an 2A bei $P_{\text{H}_2} = 0,08 \text{ MPa}$ ein Selectivitätsmaximum bei C_3 erreicht. Die Versuche an Co/ZSM5 und 2A bei

$p_{H_2} = 0,08$ MPa (s. Abb. 34a und 33a) zeigen die kürzesten Molekülgewichtsverteilungen. Es wird hier kein Selektivitätsabfall bei C_2 beobachtet. Die CO_2 -Selektivität steigt allgemein mit zunehmendem CO-Partialdruck.

Man kann die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung durch den formalen Ansatz

$$r = k p_{H_2}^x p_{CO}^y$$

beschreiben. Dies geschah durch lineare Regression der logarithmierten Form obiger Gleichung. Es soll hierbei erwähnt werden, daß keine Randbedingungen eingeführt wurden. Es wurden typischerweise die reaktionskinetischen Daten von 9 Versuchen benutzt, bei denen die Eingangsgaszusammensetzung zwischen einem H_2/CO -Verhältnis von 5:1 und 1:4 lag. Tabelle 8 enthält zusammengefaßt die gefundenen Exponenten für die Gesamtreaktion sowie für die Bildung aller Kohlenwasserstoffe und für die Bildung des Methans. Die übrigen Daten der katalytischen Versuche sind in den Tabellen 34-39, Anhang II, aufgeführt. Zwischen den einzelnen Katalysatoren und zwischen den Produkten variieren die Teilordnungen (s. Tabelle 8). Die Exponenten für die Gesamtreaktion variieren zwischen 1,0 und 1,3 für H_2 und zwischen -0,3 und 0,2 für CO. Für alle Katalysatoren sind die Teilordnungen der Kohlenwasserstoffbildung größer als die der Gesamtreaktion. Bei der Methanbildungsgeschwindigkeit erreichen die Teilordnungen für H_2 obere Extremwerte.

Tabelle 8: Teilordnungen für angepaßte Geschwindigkeitsgesetze vom Typ

$$r = k p_{H_2}^x p_{CO}^y \text{ (s. Tabellen 34 - 39).}$$

Katalysator	2A		CE		Z		Si		M		Y	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
-CO	1,3	0,1	1,1	-0,1	1,0	-0,3	1,2	-0,3	1,1	-0,2	1,0	0,2
$\sum C_p$	1,5	0,2	1,3	0,0	1,1	-0,3	1,5	-0,2	1,2	-0,2	1,2	0,3
CH ₄	2,2	0,1	2,1	0,0	1,5	-0,4	1,8	-0,7	1,4	-0,6	1,7	0,0
CO ₂	0,2	-0,4	0,2	0,1	-0,3	-0,6	0,2	-0,5	-0,4	-0,8	-0,1	0,2

3.4.1.4. Einfluß der Verweilzeit

In einer weiteren Serie von Versuchen wurde als einziger Parameter die Gasgeschwindigkeit verändert (s. auch Tabelle 40, Anhang II). Es wurde darauf geachtet, daß der Umsatz ständig unter 5 % lag. Das Synthesegas ($H_2:CO = 2:1$) wurde bei $248^\circ C$ mit einer modifizierten Verweilzeit von $0,47 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ bis $5,52 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ über Co/Silicalit geleitet. Die Raumgeschwindigkeit wurde in einstündigem Abstand ohne bestimmte Reihenfolge schrittweise verändert. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit blieb bei allen Versuchen die gleiche. Sie betrug ca. $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Abb. 36 zeigt die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Verweilzeit. Im Unterschied zum Anteil von Kohlendioxid sind die Methan-, C_2 - und C_4 -Selektivitäten auf die Kohlenwasserstoffe normiert. Die Methanselektivität sinkt etwas mit steigender Verweilzeit. Beträgt der Methananteil bei hohen Raumgeschwindigkeiten fast 19 %, so fällt er bei einer kleinen Raumgeschwindigkeit auf 17 % ab. Die Ethylenselektivität sinkt ebenfalls mit fallender Raumgeschwindigkeit. Während der Ethylenanteil bei einer modifizierten Verweilzeit von $0,47 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ noch 10 % beträgt, erreicht er bei einer Verweilzeit von $5,52 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ nur noch 3,5 %. Der Selektivitätsabfall vermindert sich von kurzen zu langen Verweilzeiten (s. Abb. 38). Bei einer Verweilzeit $> 5,52 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ scheint die Ethylenselektivität noch weiter zu sinken. Der Ethananteil verändert sich auch bei kleinen Verweilzeiten nur geringfügig. Er steigt von 1,5 % bei der kürzesten auf 3,5 % bei der längsten untersuchten Verweilzeit. Der Olefinanteil der C_4 -Fraktion fällt von 17 % bei der höchsten auf 13,5 % bei der kleinsten Raumgeschwindigkeit. Bei den höheren Verweilzeiten scheint eine konstante Selektivität erreicht zu sein (s. Abb. 36). Auch bei den gesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffen wurde bei den höheren Verweilzeiten ein gleichbleibender Wert von 1,7 % erreicht. Der Abfall der C_4 -Selektivität mit verschwindender Verweilzeit verläuft asymptotisch gegen 0 %. Die CO_2 -Selektivität bleibt bei niedrigen Verweilzeiten konstant (10,5 %). Die Erhöhung der Verweilzeit auf $5,52 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$ läßt den CO_2 -Anteil linear auf 21 % ansteigen. Der α -Wert wächst ebenfalls mit der Verweilzeit. Bei kürzeren Verweilzeiten ist dieser Anstieg ausgeprägter als bei längeren (s. Abb. 36). Bei hohen Verweilzeiten scheint sich der α -Wert um 0,70 - 0,71 zu stabilisieren.

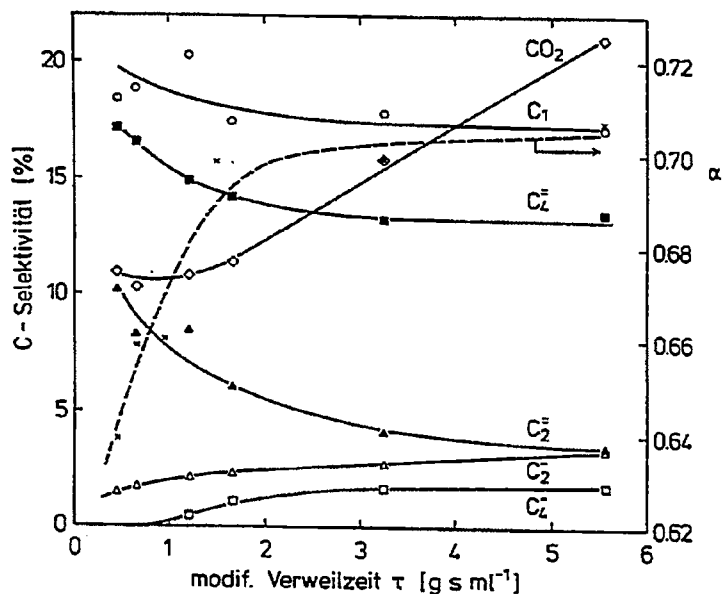


Abb. 36: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung und des Umsatzes von der modifizierten Verweilzeit bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($H_2:CO = 2:1$, $T = 248^\circ C$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an Co/Silicalit (Si) (s. Tabelle 40).

Methan und Olefine scheinen also Primärprodukte der CO-Hydrierung zu sein. Paraffine bilden sich demnach durch eine nachgelagerte Hydrierung der Olefine. Ein Vergleich der Olefin- und Paraffin-Selektivitätskurven für C_2 und C_4 zeigt, daß Ethylen offensichtlich wesentlich schneller hydriert wird als C_4 . Dies entspricht den relativen Stabilitäten der gesättigten und ungesättigten C_2 - und C_4 -Produkte. Kohlendioxid wird offensichtlich auch in einer Primärreaktion gebildet, da die Selektivität bei verschwindender Verweilzeit einen endlichen Wert anstrebt. Der Anstieg der CO_2 -Selektivität mit steigender Verweilzeit ist auf Sekundärreaktionen zurückzuführen. Der Anstieg der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit der Verweilzeit kann durch den Einbau niederer Olefine in wachsende Kohlenwasserstoffketten erklärt werden.

3.4.2. Fischer-Tropsch-Synthese an Silica-Trägerkatalysatoren

Zum Vergleich mit den zeolithischen Trägern wurden außerdem Cobaltkatalysatoren auf porösen und nichtporösen Silicatträgern (Silica T 1571 bzw. Aerosil 200) untersucht. Die charakteristischen Daten der verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die FTS an Co/Silicalit ergab, verglichen zu den anderen zeolithischen Katalysatoren eine olefinreiche langkettige Produktverteilung (s. Abschnitt 3.4.1.3.). Die chemische Analyse des Silicalits zeigte einen vom Aluminium nicht kompensierten Natriumgehalt. Silicalit enthielt also noch überschüssiges Na_2O . Vermutungen, wonach die ungewöhnliche FTS-Produktverteilung des Co/Silicalits durch einen Alkalieffekt zustande gekommen war, führten zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen zur Alkalidotierung. Während der Alkalieffekt in der CO-Hydrierung mittels Fe-Katalysatoren häufig untersucht wurde, gibt es kaum solche Studien zu Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Cobaltbasis /10/.

3.4.2.1. Einfluß der Versuchsdauer

Die Aktivierung der Kontakte entsprach dem in Abschnitt 3.4.1.1. beschriebenen Verfahren. An dem unpromotierten Co-Silicakatalysator (S) wurde der Einfluß der Versuchsdauer auf die Aktivität und Produktverteilung über mehrere Stunden hinweg verfolgt (s. Abb. 39). Bei einer Temperatur von 260°C wurde das Synthesegas ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$) mit einer modifizierten Verweilzeit von $1,28 \text{ g s ml}^{-1}$ über den Katalysator geleitet. Die in der Anfangsphase erhöhte Aktivität ($r = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) fiel nach drei Stunden auf einen stationären Wert zurück ($r = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Auch die Konzentrationen von Methan (60 %) und Kohlendioxid (3,6 %) blieben in diesem Stadium konstant. Die Olefinselektivitäten veränderten sich ebenso fast nicht mehr. So erreichte die C_4 -Olefinselektivität einen Wert von 61 % und der Ethylenanteil einen Wert von 4 %. Während die C_4 -Olefinselektivität sich von einem Anfangswert von 32 % stark erhöht hat, ist die Ethylenselektivität von anfänglich 2 % nur schwach gestiegen. Der α -Wert stieg ebenfalls von zuerst $< 0,2$ auf 0,46 im stationären Zustand (s. Abb. 37). Auch bei den anderen in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren stellte sich der stationäre Zustand innerhalb der ersten drei Stunden der FTS ein.

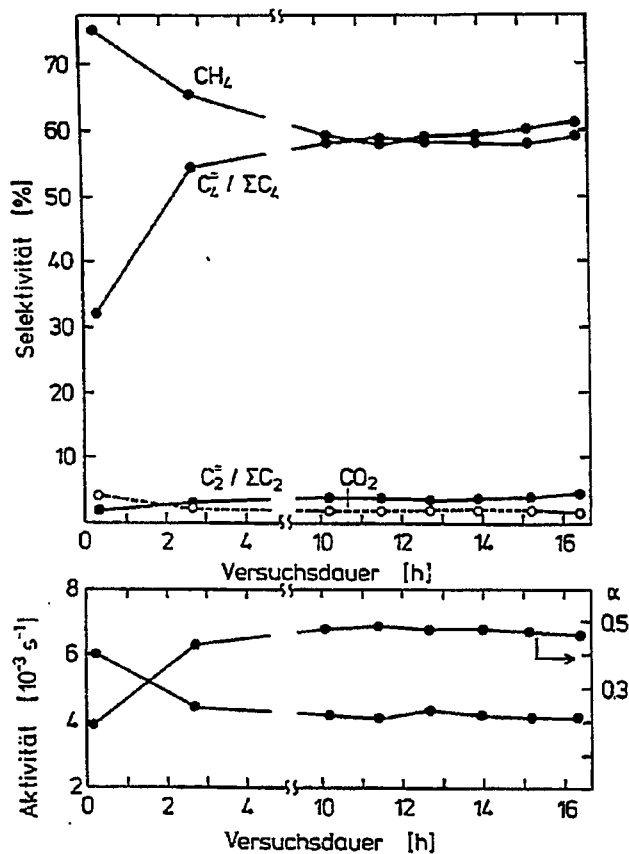


Abb. 37: Abhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Aktivität von der Versuchsdauer bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($H_2:CO = 2:1$, $\tau = 1$ g s ml⁻¹, $T = 260^\circ C$, $P = 0,1$ MPa) am Co/Silica (S).

3.4.2.2. Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur wurde jeweils an einem unpromotierten und promotierten Silica- und Aerosilkatalysator untersucht (S, SNa bzw. Ae, AeK; s. Tabelle 1). Es wurde so vorgegangen, wie in Abschnitt 3.4.1.2. beschrieben. Innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 230 und 280°C wurde Synthesegas ($H_2:CO = 2:1$) mit einer modifizierten Verweilzeit von 1 g s ml⁻¹ für Co/Silica, 0,25 g s ml⁻¹ für Co-Na/Silica, 0,82 g s ml⁻¹ für Co/Aerosil und 1 g s ml⁻¹ für Co-K/Aerosil über die Kontakte geleitet. Abb. 38 stellt die Temperaturabhängigkeit für den gesamten CO-Umsatz an den verschiedenen Kata-

lysatoren dar. Tabelle 9 faßt die Aktivierungsenergien zusammen für die Bruttoreaktion sowie für die Bildung von Methan, Kohlendioxid und der Summe aller Kohlenwasserstoffe. Die detaillierte Auswertung der Versuche ist in den Tabellen 41-44, Anhang II, aufgeführt. Wie aus Abb. 41 hervorgeht, unterscheiden sich die Aktivitäten zum Teil erheblich. Die Temperaturen, für die eine gleiche Aktivität von $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten wird, betrug 225°C für Co/Aerosil, 219°C für Co/Silica, 245°C für Co-K/Aerosil und 258°C für Co-Na/Silica.

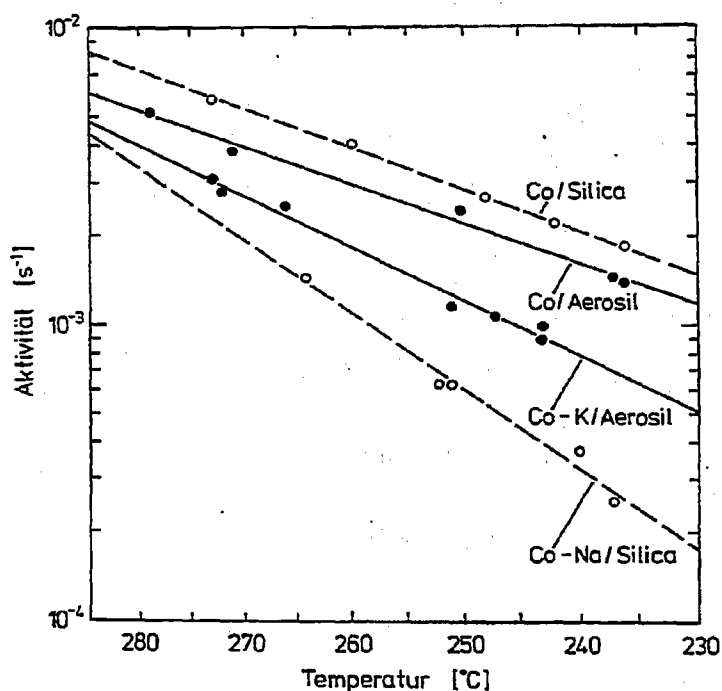


Abb. 38: Arrheniusdiagramme der CO-Umsetzung, bei der CO-Hydrierung ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem undotierten und an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator ($S: \tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}$, $S_{\text{Na}}: \tau = 0,2 \text{ g s ml}^{-1}$) sowie an einem undotierten und an einem K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator ($\text{Ae}: \tau = 0,8 \text{ g s ml}^{-1}$, $\text{AeK}: \tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}$) (s. Tabellen 41-44).

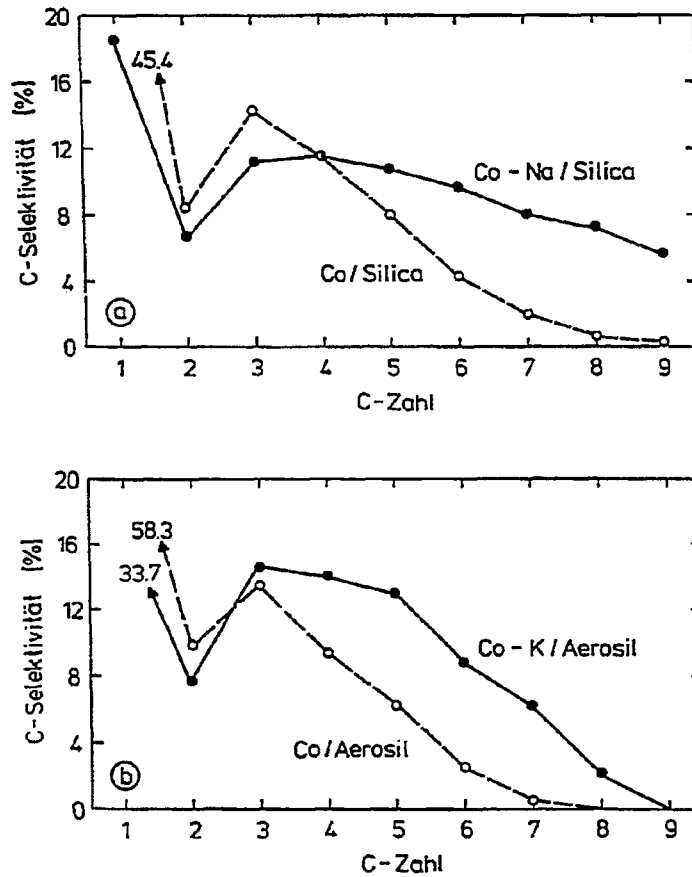


Abb. 39: Produktverteilungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($H_2:CO = 2:1$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem undotierten und an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator ($S: \tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}$, $SNa: \tau = 0,2 \text{ g s ml}^{-1}$, $T = 248^\circ\text{C}$) (a), sowie an einem undotierten und an einem K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator ($Ae: \tau = 0,8 \text{ g s ml}^{-1}$, $AeK: \tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}$, $T = 250^\circ\text{C}$) (s. Tabellen 41-44).

Ebenso unterscheiden sich die Selektivitäten (s. Abb. 39). Die Versuche an den Aerosilkatalysatoren zeigten eine stärkere Methanbildung als diejenigen an Silicakatalysatoren. Die höheren Kohlenwasserstoffe waren bei den Aerosil-Versuchen mit einem geringen Anteil vorhanden als bei den Silica-Versuchen. Dies äußert sich auch in den durchweg niedrigen α -Werten der Aerosil-Versuche. Für die in Abb. 39 dargestellten Versuche betragen die α -Werte für

den unpromotierten Aerosil- und Silicakontakt und für den promotierten Aerosil- und Silicakontakt jeweils 0,53 (S), 0,46 (Ae) und 0,75 (SNa), 0,67 (AeK).

Auffälliger als der Unterschied zwischen den Aerosil- und Silicakatalysatoren ist der Selektivitätsunterschied zwischen den unpromotierten und promotierten Katalysatoren. So reduziert die Na-Dotierung die Methanselectivität an dem Silicakontakt von 45,4 % auf 19,5 %. Gleichzeitig verschiebt sich die Produktverteilung zu höheren Kohlenwasserstoffen. Die K-Dotierung auf dem Aerosilkontakt erniedrigt den Methan-Anteil von 58,0 auf 33,7 %. Auch hier verschiebt sich die Kettenlängenverteilung zu längeren Ketten. An beiden Trägern bewirkt die Alkalidotierung ebenfalls eine Erhöhung der Olefinselectivität. So verschiebt sich die C_4 -Olefinselectivität bei den in Abb. 39 gezeigten Versuchen an Silicakatalysatoren von 63 % auf nahezu 100 % und bei den Aerosilkatalysatoren von 58,9 % auf 87,2 %. Bei allen Katalysatoren verschiebt sich die Olefinselectivität zu niedrigeren Werten mit steigender Temperatur. Man findet einen großen Unterschied in der CO_2 -Selectivität zwischen unpromotierten und promotierten Katalysatoren. So erreicht der CO_2 -Anteil bei $250^\circ C$ an den unpromotierten Katalysatoren 1 % für Co/Silica bzw. 2,3 % für Co/Aerosil und an den promotierten Kontakten 4,5 % für Co-Na/Silica (SNa) bzw. 8,2 % für Co-K/Aerosil (AeK).

Die Reaktionstemperatur scheint mit Ausnahme des unpromotierten Silicakontaktes nur geringen Einfluß auf den CO_2 -Anteil zu haben. Bei dem unpromotierten Silicakatalysator wurde ein Anstieg der CO_2 -Selectivität von 0,7 % bei $236^\circ C$ auf 3,3 % bei $273^\circ C$ festgestellt. Dementsprechend gleichen die Aktivierungsenergien der CO_2 -Bildung denen der Bruttoreaktion mit Ausnahme von Co/Silica (s. Tabelle 9), wo die CO_2 -Aktivierungsenergie mit 173 kJ/mol einen erheblich höheren Wert als die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion (72 kJ/mol) besitzt. Mit Ausnahme der CO_2 -Aktivierungsenergie steigen die Aktivierungsenergien vom unpromotierten zum promotierten Katalysator (s. Tabelle 9). Es fällt auf, daß die beiden unpromotierten Katalysatoren ungefähr gleiche Aktivierungsenergien für die Gesamtreaktion sowie für die Kohlenwasserstoffbildung zeigen. Auch der Unterschied in den Aktivierungsenergien für die Methanbildung ist gering (s. Tabelle 9). Dagegen sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Aktivierungsenergien der beiden promotierten Katalysatoren meist größer als 30 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergien stimmen mit Literaturdaten überein. Bartholomew et al. /76/ fanden für die FTS bei $H_2:CO = 2:1$ an Cobalt auf SiO_2 (3 % Beladung) eine Aktivierungsenergie von 67 kJ/mol. Für die Methanbildung am gleichen Katalysator berechneten die Autoren eine Aktivierungsenergie von 101 kJ/mol /76/.

Tabelle 9: Scheinbare Aktivierungsenergien (in kJ/mol) der gesamten CO-Umsetzung sowie der Bildung einzelner Produktfraktionen (s. Tabellen 41-44).

Katalysator	S	SNa	Ae	AeK
-CO	72	138	69	95
$\sum_p C_p$	70	138	69	95
CH ₄	109	158	98	128
CO ₂	173	130	64	97

3.4.2.3. Einfluß der Synthesegaszusammensetzung

Es wurden für einen unpromotierten Silicakatalysator (S) und einen promotierten Aerosilkatalysator (AeK) die Abhängigkeit der Aktivitäten und Selektivitäten von der Synthesegaszusammensetzung untersucht. Es wurde so vorgegangen wie unter 3.4.1.3. Zudem wurden für einen unpromotierten Aerosilkatalysator-Teilordnungen für ein Geschwindigkeitsgesetz nach der Isolationsmethode ermittelt. Die vollständigen Angaben zu den hier besprochenen Versuchen stehen in den Tabellen 45 und 46, Anhang II. Das Synthesegas wurde bei 253°C mit einer modifizierten Verweilzeit von $0,31 \text{ g s ml}^{-1}$ (S) bzw. $1,00 \text{ g s ml}^{-1}$ (AeK) über die Kontakte geleitet. In Abb. 40 sind die Produktverteilungen dargestellt, die für Synthesegas (ohne Inertgaszumischung) mit einem relativen Wasserstoffpartialdruck von 0,8, 0,5 und 0,3 an den beiden Katalysatoren erreicht wurden.

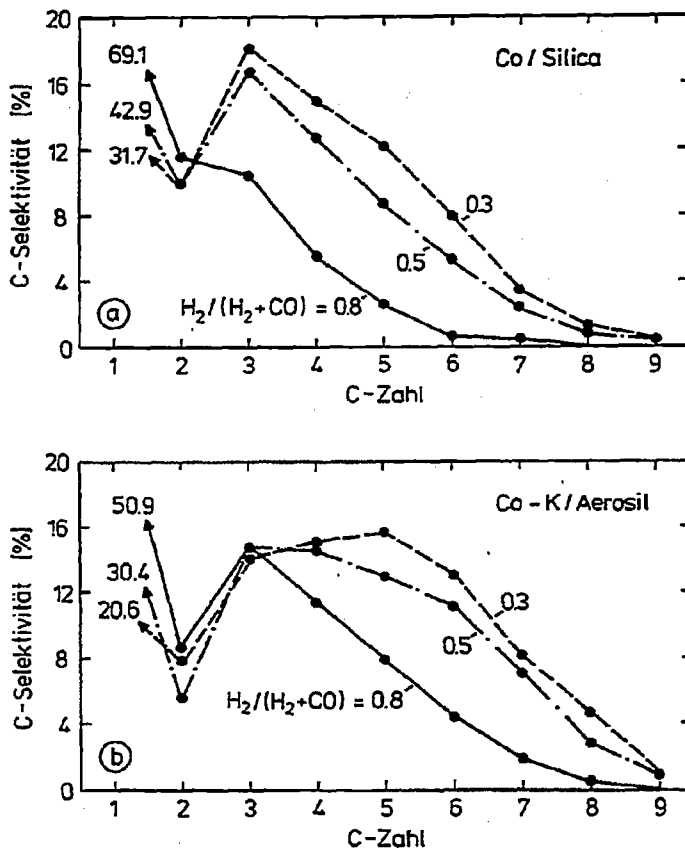


Abb. 40: Produktverteilungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem undotierten Co/Silica-Katalysator ($S, \tau = 0,3 \text{ g s ml}^{-1}, P = 0,1 \text{ MPa}, T = 252^\circ\text{C}$) (a) und an einem K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator (AeK, $\tau = 0,3 \text{ g s ml}^{-1}, P = 0,1 \text{ MPa}, \tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}, T = 254^\circ\text{C}$) (b) bei Synthesegaszusammensetzungen mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,08, 0,05 und 0,03 MPa (s. Tabellen 45 und 46).

Mit Abnahme des Wasserstoffgehaltes wurde eine Verringerung der Methanselectivität festgestellt. Gleichzeitig steigt der Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe an. Bei den in Abb. 40 dokumentierten Versuchen steigt der α -Wert von 0,53 (AeK) bzw. 0,33 (S) für wasserstoffreiches Synthesegas auf 0,78 (AeK) bzw. 0,60 (S) für wasserstoffarmes Synthesegas. Der Olefinanteil steigt in gleicher Weise. Während mit dem wasserstoffreichen Synthesegas

eine C₄-Olefinselektivität von 71 % (AeK) bzw. 38 % (S) erreicht wird, beträgt sie für das wasserstoffarme Synthesegas in beiden Fällen 99 %. Ein ähnlich starker Anstieg wurde für die CO₂-Selektivität mit abnehmendem H₂-Anteil im Synthesegas bei dem promotierten Katalysator beobachtet. Der Kohlendioxidanteil steigt hier von 7,2 % bei einem relativen Wasserstoffpartialdruck von 0,8 auf 24,5 % bei einem relativen Wasserstoffpartialdruck von 0,3. Bei dem unpromotierten Katalysator steigt die CO₂-Selektivität in den entsprechenden Versuchen lediglich von 0,5 % auf 1,4 %.

Neben der Selektivitätsveränderung bei verschiedener Synthesegaszusammensetzung wurden Aktivitätsunterschiede beobachtet. So sinkt bei den verwendeten Synthesegaszusammensetzungen die Aktivität allgemein mit fallendem H₂/CO-Verhältnis. Es wurden wie in Abschnitt 3.4.1.3. Teilordnungen für ein Geschwindigkeitsgesetz $r = k p_{H_2}^x p_{CO}^y$ bestimmt. Daneben wurden für den nicht-promotierten Aerosilkatalysator bei H₂/CO-Verhältnissen zwischen 5 und 2 Teilordnungen nach der Isolationsmethode bestimmt. Die ermittelten Exponenten stehen in Tabelle 10. Ein Vergleich der Teilordnungen, wie sie einmal durch die in 3.4.1.3. beschriebene Methode gewonnen wurden, mit denen, die nach der Isolationsmethode ermittelt wurden (s. Tabelle 10), zeigt eine qualitative Übereinstimmung. In allen Fällen ist die H₂-Teilordnung wesentlich größer als die CO-Teilordnung (s. Tabelle 10). Während die nach der Isolationsmethode in zahlreichen Versuchen gewonnenen H₂- und CO-Teilordnungen ungefähr konstant sind für die Gesamtreaktion sowie für die Methanbildung und die Bildung sämtlicher Kohlenwasserstoffe ($x = 1; y = 0$), schwanken sie bei den anderen Katalysatoren. In jedem Fall hat die Methanbildung die höchste Teilordnung in H₂ und die niedrigste Teilordnung in CO. Während bei den unpromotierten Katalysatoren die Teilordnungen für die Bruttoreaktion ungefähr gleich sind mit denen für die Kohlenwasserstoffbildung, ist bei dem promotierten Aerosilkontakt ein großer Unterschied zu finden (s. Tabelle 10). Sowohl die H₂- als auch die CO-Teilordnung sind für die Bruttoreaktion mit 1,0 bzw. 0,1 wesentlich kleiner als für die Kohlenwasserstoffbildung mit 1,6 bzw. 0,3. Dies rührt her von der oben angesprochenen Abhängigkeit der CO₂-Bildung von der Synthesegaszusammensetzung bei Co-K/Aerosil im Gegensatz zu Co/Silica.

Tabelle 10: Teilordnungen, die durch Anpassen an einen reaktionskinetischen Ansatz $r = p_{H_2}^x p_{CO}^y$ erhalten wurden (s. Tabellen 45 - 47).

Katalysator	S		AeK		Ae (nach Isolationsmethode)	
Exponent	x	y	x	y	x	y
-CO	1,0	0,1	1,0	0,1	0,9	0,0
$\sum_p C_p$	1,0	0,1	1,6	0,3	1,0	0,0
CH ₄	1,7	-0,1	2,0	0,0	1,0	-0,3
CO ₂	-0,6	-0,4	-0,2	0,1	0,3	-0,1

3.4.2.4. Einfluß der Verweilzeit

Zur Untersuchung möglicher Folgereaktionen der CO-Hydrierung an dem unpromotierten Aerosilkatalysator (Ae) wurde der Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf Aktivitäten und Selektivitäten geprüft. Bei einer Temperatur von 252°C wurde der Durchfluß des Synthesegases (H₂:CO = 2:1) in einstündigem Abstand von hohen zu niedrigen Raumgeschwindigkeiten verändert. Es wurden so modifizierte Verweilzeiten von 0,33 - 1,64 g s ml⁻¹ untersucht. Wesentliche Kenn-
daten dieser Versuchsserie sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die detaillierte Auswertung der Versuche steht in Tabelle 48, Anhang II. Es wird ein leichter Aktivitätsabfall von kleinen zu großen Verweilzeiten festgestellt. Die Methanselektivität bleibt nahezu konstant. Die CO₂-Selektivität fällt kontinuierlich von 3,8 % bei der kleinsten Verweilzeit auf 2,5 % bei der höchsten Verweilzeit. Die C₄-Olefinselektivität fällt ebenso von 66,2 % auf 42,8 %. Der α -Wert steigt demgegenüber mit der Verweilzeit etwas an von 0,41 auf 0,45.

Tabelle 11: Aktivität, Selektivitäten und α -Wert als Funktion der Verweilzeit (s. Tab. 48).

τ [g s ml ⁻¹]	0,329	0,548	0,822	1,644
r [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	28,9	25,4	25,4	19,3
$\text{CH}_4 / \sum_p \text{C}_p$ [%]	55,0	56,6	55,2	56,9
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \sum_p \text{C}_p)$ [%]	3,8	3,0	2,7	2,5
$\text{C}_4^= / \sum \text{C}_4$ [%]	66,2	59,3	52,4	42,8
α	0,41	0,41	0,44	0,45

3.5. Fischer-Tropsch-Synthese an Co/SiO₂ mit anschließender Überführung des Produktes über NaZSM5 bzw. NaY

Es ist möglich, daß die an den Metallclustern synthetisierten Produkte an den Trägern weiterreagieren. Daher sollte geprüft werden, inwieweit Folgereaktionen des FTS-Produktes am Träger das ursprüngliche FTS-Produktspektrum beeinflussen. Eine detaillierte Auswertung der Versuche steht in den Tabellen 49-53, Anhang II. Zuerst wurde die FTS an einer Mischung des unpromotierten Co-Silicakatalysators mit unbeladenem NaZSM5 (Gewichtsanteile: 1/5) durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator im Wasserstoffstrom mit 4 K/min auf 440°C aufgeheizt, dortselbst 3 Stunden belassen und anschließend auf 240°C im Wasserstoffstrom abkühlen gelassen. Der Reduktion schloß sich die FTS bei einer Temperatur von 240°C an. Das Synthesegas (H₂:CO = 2:1) wurde mit einer modifizierten Verweilzeit von 4 g s ml⁻¹ über den Kontakt geleitet. Vernachlässigt man die etwas andere Aktivierung des Kontaktes gegenüber dem unpromotierten Silicakatalysator in Abschnitt 3.4.2., so sollte ein direkter Ver-

gleich dieses Versuchs mit dem entsprechenden Versuch bei 240°C in Abschnitt 3.4.2.2. (S) Aussagen zum Einfluß des NaZSM5 auf Folgereaktionen des FTS-Produktes erlauben. In Abb. 41 wird die hier erhaltene Produktverteilung verglichen mit der, welche ohne Zugabe von NaZSM5 erreicht wird (S). Demnach bewirkt NaZSM5 eine Erhöhung des Methananteils von 43 % auf 47 %. Der C₃-Anteil reduziert sich von 15 % auf 10 %. Demgegenüber wird die C₄-Selektivität von 13,3 auf 16,4 % angehoben. Auch die C₅-Selektivität ist leicht erhöht gegenüber S. Die höheren Kohlenwasserstoffe erscheinen dagegen mit einer etwas niedrigeren Selektivität (s. Abb. 41). Insgesamt ergibt sich eine etwas engere Molekulargewichtverteilung für die Katalysatormischung. Das Selektivitätsmaximum (ohne CH₄) verschiebt sich von C₃ nach C₄. Es fällt weiterhin eine Veränderung der Isomerenverteilung auf. Während bei Co/Silica nur 29 % der C₅-Fraktion als verzweigte Kohlenwasserstoffe anfielen, sind es bei der Kombination 80 %.

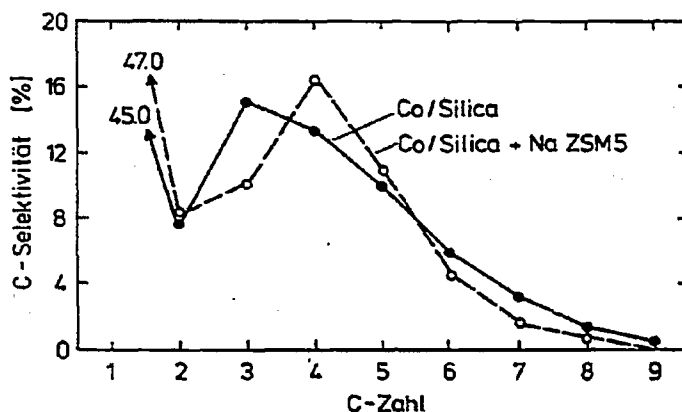


Abb. 41: Produktverteilungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 240^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an Co/Silica ($\tau = 1 \text{ g s ml}^{-1}$) und an einer Mischung von Co/Silica mit NaZSM5 (Gew.-Anteile = 1:5, $\tau = 6 \text{ g s ml}^{-1}$) (s. Tabelle 49).

Um zu überprüfen, ob die oben beschriebenen Effekte auch auftreten, wenn der FTS-Katalysator und ZSM5 nicht gemischt, sondern getrennt vorliegen, wurden die FTS und die Folgereaktionen am Zeolith in zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren durchgeführt. Um eindeutigere Aussagen zu Selektivitätsänderungen bei höheren Kohlenwasserstoffreaktionen zu erhalten, wurde im folgenden zur vermehrten Synthese langkettiger Produkte ein schwach Na-promotierter Co/Silica-Kontakt als FTS-Katalysator eingesetzt. Die Aktivierung sowohl des FTS-Katalysators als auch des nachgeschalteten NaZSM5 erfolgte wie oben beschrieben. Für die Versuche wurde abwechselnd Synthesegas über beide hintereinandergeschaltete Kontakte geleitet bzw. nur über den FTS-Katalysator. Im letzteren Fall wurde zwischenzeitlich He und/oder H₂ über NaZSM5 geleitet. Das Synthesegas wurde mit einer modifizierten Verweilzeit von 0,442 g s ml⁻¹ bezogen auf den FTS-Katalysator bzw. von 1,853 g s ml⁻¹ bezogen auf NaZSM5 über die Kontakte geleitet. Die Temperatur des 2. Reaktors betrug bei den zwei zunächst beschriebenen Versuchen 240°C und das H₂/CO-Verhältnis 2:1.

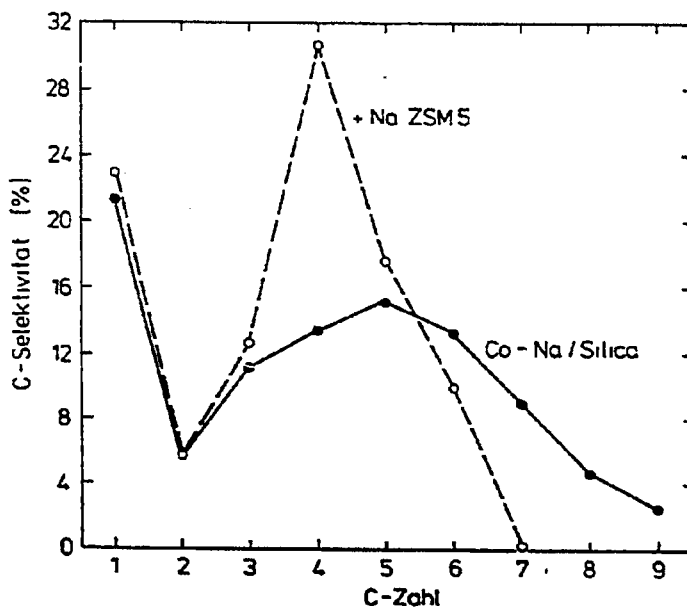


Abb. 42: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 230^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, $\tau = 0,4 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator sowie des über NaZSM5 nachbehandelten ($T = 240^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) Syntheseproduktes (s. Tabelle 50).

Abb. 42 vergleicht die Produktverteilung, die allein durch die FTS bei 230°C an SNa erhalten wurde mit derjenigen, die eine nachfolgende Überführung über NaZSM5 ergab. Man beobachtet eine durch den zweiten Reaktor leicht erhöhte Methan- und C₃-Selektivität. Die C₄-Selektivität erhöht sich drastisch von 13,4 auf 31 %. Auch der C₅-Anteil ist noch leicht erhöht. Demgegenüber fallen die Anteile der Kohlenwasserstoffe > C₆ stark ab (s. Abb. 42). Wird die FTS bei 250°C durchgeführt (s. Abb. 42), so wird im Prinzip Ähnliches beobachtet. Hier ist der Anstieg der C₄-Selektivität (von 12,4 % auf 23,4 %) und der Abfall der Selektivität höherer Kohlenwasserstoffe allerdings nicht so dramatisch (s. Abb. 43). Wie bei dem zu Beginn des Kapitels berichteten Versuch wurde auch hier eine Erniedrigung der C₃-Selektivität (von 12,4 auf 8,8 %) beobachtet.

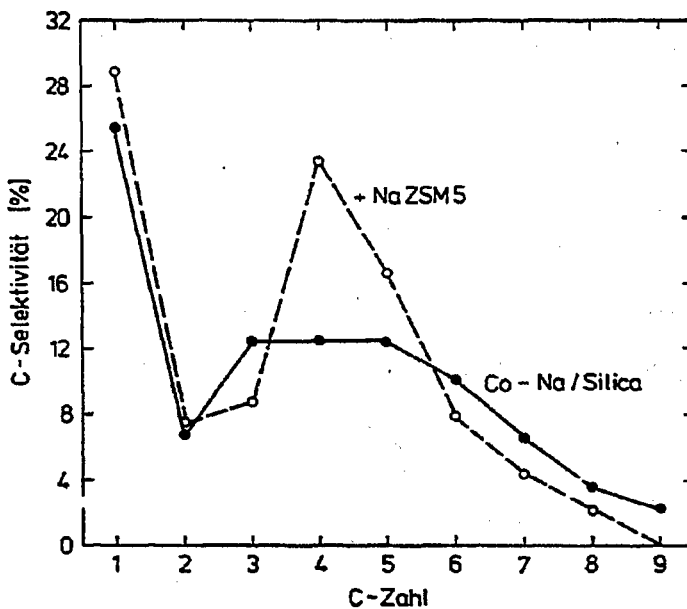


Abb. 43: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, $\tau = 0,4 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator, sowie des über NaZSM5 nachbehandelten ($T = 240^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) Syntheseproduktes (s. Tabelle 50).

Um eine weitere Selektivitätssteigerung langkettiger Produkte zu erreichen, wurde in der nun zu berichtenden Versuchsserie das Synthesegas mit einem H_2/CO -Verhältnis von 1:1 bei $250^\circ C$ über den FTS-Kontakt geleitet. Die Temperatur des zweiten Reaktors wurde in einstündigem Abstand schrittweise von $240^\circ C$ auf $400^\circ C$ angehoben (s. Abb. 44). Ein Vergleich zum wasserstoffreicheren Synthesegas (s. Abb. 43) zeigt hier (s. Abb. 44) eine noch stärkere Verengung der Molekulargewichtsverteilung durch die Nachbehandlung. Zwar bleibt der C_3 -Anteil hier gleich, doch ist der Selektivitätsanstieg bei C_3 (von 13 auf 30,5 %) und bei C_5 (von 13,6 auf 19,5 %) wesentlich ausgeprägter.

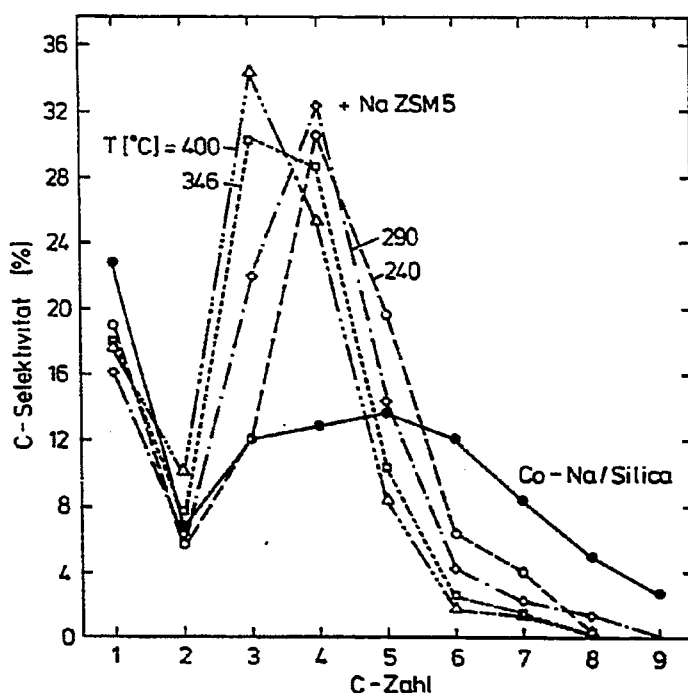


Abb. 44: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 250^\circ C$, $H_2:CO = 1:1$, $\tau = 0,4 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator, sowie des über NaZSM5 nachbehandelten ($\tau = 2 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) Syntheseproduktes bei einer Temperatur von 240, 290, 346 und $400^\circ C$ (s. Tabelle 51).

Auch ist der Selektivitätsabfall bei den höheren Kohlenwasserstoffen größer (s. Abb. 44) mit einer schrittweise Temperaturerhöhung im zweiten Reaktor von 240°C auf 400°C verringern sich die Selektivitäten von C₅ von anfänglich 20 % auf 8,5 % und von C₄ von zuerst 30,5 % auf 25,5 %. Die C₄ Selektivität erreichte zwischendurch bei einer Temperatur von 290°C im zweiten Reaktor mit 32,5 % ein Maximum. In gleicher Weise erhöhte sich die C₃-Selektivität von 12 % auf 34 %. Der Temperaturanstieg bewirkt also eine Verschiebung der Produktverteilung zu kürzeren Ketten. Die Selektivität der C₅-i-Kohlenwasserstoffe sinkt von 80 % bei 240°C auf 65 % bei 400°C. Sie liegt jedoch ständig über dem Wert des ursprünglichen FTS-Produktes von 4 %. Der Umsatz stieg in dieser Serie mit der Temperatur des zweiten Reaktors. Ausgehend von 1,7 % Umsatz nach dem FTS-Reaktor erhöhte sich der Umsatz durch die Nachbehandlung in folgender Weise, mit der Temperatur des zweiten Reaktors: 1,8 % (240°C) < 2,0 % (290°C) < 2,1 % (346°C) < 2,3 % (400°C). Eine Steigerung der Verweilzeit von 0,442 g s ml⁻¹ auf 1,326 g s ml⁻¹ bezogen auf den FTS-Katalysator (s. Abb. 45) ergibt eine geringe Veränderung der Produktverteilung; gegenüber dem Versuch mit der erhöhten Verweilzeit (s. Abb. 44) wird hier eine etwas geringere C₄- und C₅-Selektivität gefunden. Der C₂-Anteil ist dagegen höher. Er steigt weiter mit Erhöhung der Temperatur des zweiten Reaktors auf 450°C (s. Abb. 45). Die Selektivität der C₅-i-Kohlenwasserstoffe sinkt von 62 % bei 400°C auf 51 % bei 450°C.

In allen Fällen bleibt die Methaneselektivität, im Gegensatz zu den Versuchen mit wasserstoffreicherem Synthesegas, unterhalb derjenigen, die man bei der "reinen" FTS erhält (s. Abb. 44 und 45). Bei allen Versuchen, wo die Temperatur des 2. Reaktors 240°C betrug, fiel die C₃-Selektivität in einer SF-Darstellung unterhalb des durch den Kettenwachstumswahrscheinlichkeitsfaktor von C₄₋₆, vorgegebenen Wert. Die CO₂-Selektivität wird kaum beeinflusst durch die Nachbehandlung. Während sie bei den eingangs erwähnten Versuchen durch die Nachbehandlung etwas stieg, sank sie bei den zum Schluß erwähnten Versuchen etwas. Bei einer Synthesegasüberführung nur in den zweiten Reaktor, wurden bei 250°C keine Kohlenwasserstoffe und nur Spuren von CO₂ nachgewiesen.

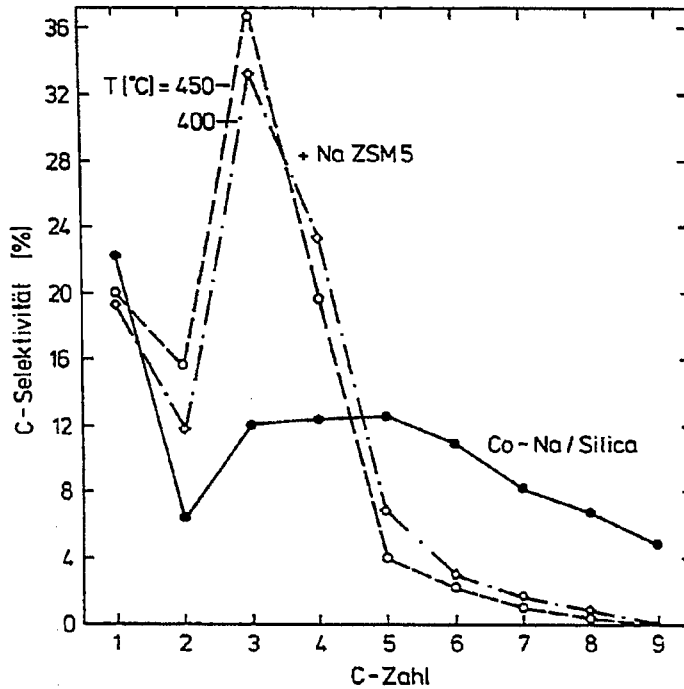


Abb. 45: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 252^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, $\tau = 1,3 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem Na-dotierten Co-Silica-Katalysator, sowie des über NaZSM5 nachbehandelten ($\tau = 6 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) bei einer Temperatur von 400°C und 450°C (s. Tabelle 52).

Eine Nachbehandlung des FTS-Produktes von Co-Na/Silica über NaY sollte zeigen, inwiefern auch andere Zeolithe das FTS-Produktspektrum durch Folgereaktionen verändern können. Die Aktivierungsbedingungen waren die gleichen wie bei der ZSM5-Serie. Das $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnis betrug 2:1. Die Temperatur beider Reaktoren war 250°C . Das Synthesegas wurde mit einer modifizierten Verweilzeit von $0,442 \text{ g s ml}^{-1}$ (bezogen auf den FTS-Kontakt) bzw. $1,822 \text{ g s ml}^{-1}$ (bezogen auf NaY) über die Katalysatoren geleitet. Abb. 46 vergleicht das "reine" FTS-Produkt mit dem nachbehandelten Produkt. Auch hier erfolgt eine Selektivitätssteigerung der kürzeren Kohlenwasserstoffe. Die C_5 -Isokohlenwasserstoff-Selektivität steigt von 4 auf 24 %. Dies ist der gleiche Wert wie er bei der FTS am Co/Y beobachtet wird. Im Vergleich zum NaZSM5 beeinflusst NaY das FTS-Produkt jedoch sehr wenig.

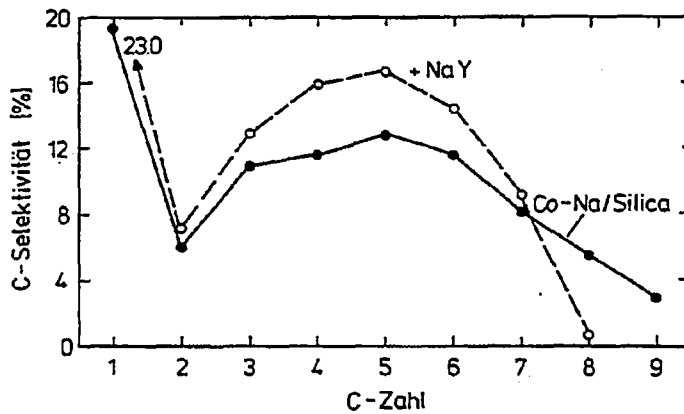


Abb. 46: Produktverteilungen der Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, $\tau = 0,4 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator, sowie des über NaY nachbehandelten ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1,8 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) Syntheseproduktes (s. Tabelle 53).

3.6. Umsetzung von C_2H_4 und H_2 an Co/SiO_2

Zur Untersuchung möglicher Folgereaktionen von primär gebildetem Ethylen wurden Versuche an einem Co-Katalysator unternommen. Es wurde der unpromotierte Silicakatalysator (S) verwendet. Um FTS-Bedingungen zu simulieren wurde die Reaktion nach vorhergehender CO-Hydrierung durchgeführt. Dazu wurde Ethylen und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 bei einer Temperatur von 278°C und einer modifizierten Verweilzeit von $0,3 \text{ g s ml}^{-1}$ über den Kontakt geleitet. Neben Ethan wurde ein beträchtlicher Anteil homologer, vorwiegend hydrierter Produkte gefunden. Die Produktverteilung verhält sich nicht nach dem SF-Muster. Tabelle 12 faßt die wesentlichen Ergebnisse dieses Versuchs zusammen.

Tabelle 12: Reaktionstechnische und -kinetische Daten der hydrierenden C₂H₄-Umsetzung an undotiertem Co/Silica (S).

T = 278°C
$\tau = 0,306 \text{ g s ml}^{-1}$
C ₂ H ₄ : H ₂ = 1:2
Umsatz = 89 %
Produktzusammensetzung [Gew.-%]:
CH ₄ = 1,50
C ₂ H ₆ = 94,70
C ₃ = 2,17
C ₄ = 1,46
C ₅ = 0,15
C ₆ = 0,01

3.7. Umsetzung von Ethylen mit CO₂ an Co/SiO₂

Zur Untersuchung von möglichen Folgereaktionen des C₂H₄ unter quasi-inerten Bedingungen, d.h. ohne H₂, wurde die Umsetzung von Ethylen mit CO₂-Trärgas unternommen. Der Versuch wurde im Anschluß an die Ethylen-Hydrierung (s. Abschnitt 3.5.) vorgenommen. Der Katalysator entspricht dem unpromotierten Silica-Kontakt. Bei einer Temperatur von 274°C wurde Ethylen und Kohlendioxid im Verh. 1:1 mit einer modifizierten Verweilzeit von 0,46 g·s·ml⁻¹ über den Kontakt geleitet. Tabelle 13 faßt die Reaktionsbedingungen und die gefundenen Selektivitäten zusammen. Bei einem Umsatz von 0,2 % wurde kaum Methan gefunden. 1-Buten bildet das fast ausschließliche Reaktionsprodukt. Daneben traten signifikante Anteile an C₆ auf; C₃ und C₅ wurden im Gegensatz zur hydrierenden Ethylenumsetzung nicht gefunden.

Tabelle 13: Reaktionstechnische und -kinetische Parameter der Umsetzung von C₂H₄ mit CO₂ am unpromotierten Co/Silica (S).

T = 274°C

$\tau = 0,46 \text{ g s ml}^{-1}$

C₂H₄/CO₂ = 1:1

Umsatz = 0,2 %

Produktzusammensetzung [Gew. %]:	C ₁ = <0,01
	C ₃ = 0,00
	C ₄ = 99,90
	C ₅ = 0,00
	C ₆ = 0,10

3.8. CO₂-Hydrierung an Co/Aerosil

Bisherige Untersuchungen zur Hydrierung von CO₂ wurden vorwiegend an Nickelkatalysatoren vorgenommen /128/. Nur wenige Arbeiten zu anderen Metallen sind bekannt /129/. Bartholomew fand folgenden Abfall in der spezifischen Aktivität an Silica-Trägerkatalysatoren: Co > Ru > Ni > Fe /128/. Zum Einfluß der Alkalidotierung auf die CO₂-Hydrierung sind keine Arbeiten bekannt. Die untersuchten Katalysatoren entsprechen den Aerosil-Trägerkatalysatoren in Tabelle 1.

Zur Aktivierung wurden die Kontakte im Wasserstoffstrom temperaturprogrammiert (6 K/min) auf 440°C geheizt, dortselbst eine halbe Stunde belassen und anschließend im Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur abkühlen gelassen. Des weiteren wurde ähnlich vorgegangen wie bei den Versuchen zur FTS. Nach Erreichen eines stationären Zustands (1 Stunde) wurde erst die Abhängigkeit der Aktivitäten und Selektivitäten von der Temperatur und anschließend von Eingangszusammensetzung des CO₂-H₂-Gases untersucht. Für den schwach promotierten Katalysator (AeK) wurde zudem der Einfluß der Verweilzeit studiert, außerdem wurde hier die Teilordnung für ein Geschwindigkeitsgesetz nach der Isolationsmethode ermittelt.

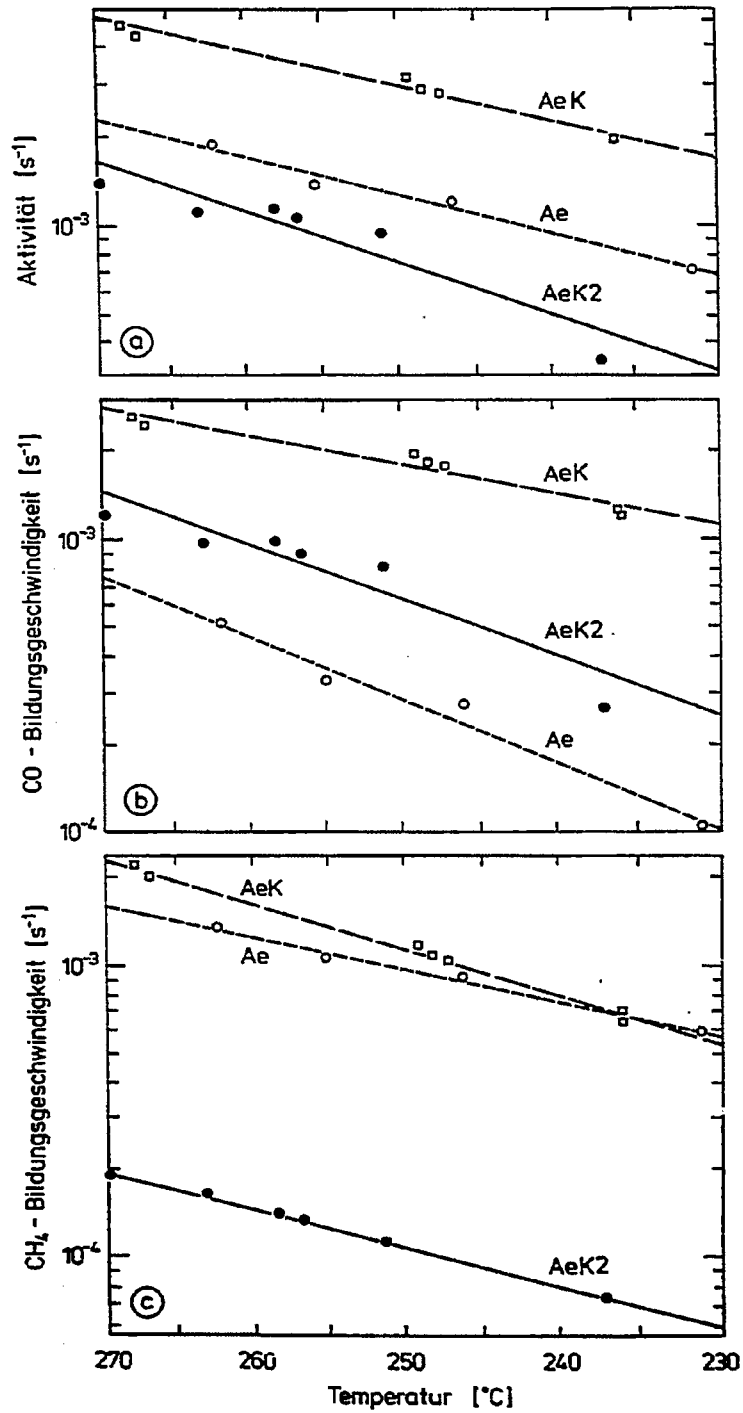


Abb. 47: Arrheniusdiagramme von der CO₂-Umsetzung (a), CO-Bildung (b) und Methan-Bildung (c) bei der CO₂-Hydrierung (H₂:CO₂ = 2:1, P = 0,1 MPa) an einem undotierten (Ae: $\tau = 0,2 \text{ g s ml}^{-1}$), schwach K-dotierten (AeK: $\tau = 0,5 \text{ g s ml}^{-1}$) und stark K-dotierten (AeK2: $\tau = 0,5 \text{ g s ml}^{-1}$) Co/Aerosil-Katalysator.

Bei den Versuchsserien zum Temperatureinfluß wurde eine modifizierte Verweilzeit von $0,49 \text{ g s ml}^{-1}$ (Ae, AeK) bzw. $0,98 \text{ g s ml}^{-1}$ (AeK2) eingehalten. Das H_2/CO_2 -Verhältnis betrug ständig 2:1. Die Arrheniusdiagramme (s. Abb. 47) vergleichen jeweils die Temperaturabhängigkeit der Teilreaktionen der CO- und CH_4 -Bildung für drei unterschiedlich stark mit K_2CO_3 dotierte CO-Katalysatoren (K-Gewichtsanteil: Ae: 0,0 %, AeK: 0,15 %, AeK2: 1,5 %). Während die Aktivitäten von dem unpromotierten zum wenig promotierten Kontakt zunehmen, fielen sie stark ab bei dem hochdotierten Katalysator (s. Abb. 47). Die Temperaturen gleicher Reaktionsgeschwindigkeit ($r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) betragen 243°C für Ae, 212°C für AeK und 272°C für AeK2. Veränderungen sind ebenfalls in der Produktzusammensetzung zu finden. Die CO-Selektivität steigt mit zunehmendem Alkaligehalt. Wenig K (bei AeK) erhöht den Umsatz zu CO bei fast konstanter Methanbildungsgeschwindigkeit, während viel K (bei AeK2) beide Reaktionen unterdrückt, wobei sich dieser Effekt auf das CH_4 stärker als auf CO auswirkt; die CO-Bildung an dem stark dotierten Katalysator (AeK2) ist in etwa gleich der des Katalysators ohne K (Ae).

Tabelle 14: Scheinbare Aktivierungsenergien (in kJ/mol) der gesamten CO_2 -Umsetzung sowie für die Bildung von Methan und CO.

Katalysator	Ae	AeK	AeK2
$-\text{CO}_2$	70	63	92
CH_4	59	81	68
CO	112	51	98

Bei den Versuchsserien zum Einfluß des H_2/CO_2 -Verhältnisses wurde eine modifizierte Verweilzeit von $0,49 \text{ g s ml}^{-1}$ eingehalten. Die Temperaturen betragen 252°C (Ae), 255°C (AeK) und 253°C (AeK2). Die Eingangsgaszusammensetzung wurde in einstündigem Abstand von wasserstoffreichen hin zu wasserstoffarmen Gasen verändert. Der oben angesprochene Selektivitätsunterschied wird auch mit Veränderung des H_2/CO_2 -Verhältnisses deutlich (s. Abb. 48). So verschiebt sich die Produktgaszusammensetzung des schwach promotierten Kataly-

sators erst bei sehr hohen H_2/CO_2 -Verhältnissen zu höheren Methanselektivitäten. Bei dem stark promotierten Katalysator wird fast ausschließlich CO gefunden.

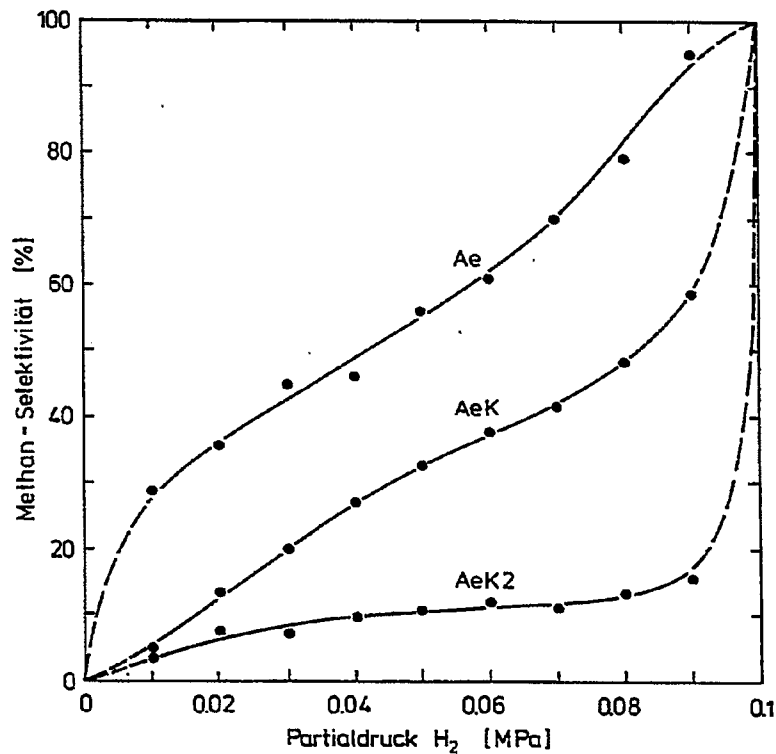


Abb. 48: Methanselectivität bei der CO_2 -Hydrierung ($\tau = 0,5 \text{ g s ml}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$) an einem undotierten (Ae, $T = 252^\circ\text{C}$), schwach K-dotierten (AeK, $T = 225^\circ\text{C}$) und stark K-dotierten (AeK2, $T = 253^\circ\text{C}$) Co/Aerosil-Katalysator in Abhängigkeit von der Eingangsgaszusammensetzung.

Ähnlich zu den FTS-Versuchen wurden auch hier die Reaktionsgeschwindigkeiten über ein Zeitgesetz

$$r = k p_{H_2}^x p_{CO_2}^y$$

ausgedrückt. Dies geschah bei allen drei hier untersuchten Katalysatoren durch lineare Regression der logarithmierten Form obiger Geschwindigkeits-

gleichung. Bei AeK wurden zudem innerhalb eines H_2/CO_2 -Verhältnisses von 5 - 2 Teilordnungen nach der Isolationsmethode ermittelt. Hier betrug die modifizierte Verweilzeit $0,46 \text{ g s ml}^{-1}$ und die Temperatur 251°C . Die Gaszusammensetzung wurde in einstündigem Wechsel von einem hohen H_2/CO_2 -Verhältnis zu einem niedrigen H_2/CO_2 -Verhältnis verändert. Die ermittelten Teilordnungen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Die für AeK nach den zwei verschiedenen Methoden ermittelten Teilordnungen stimmen nur qualitativ miteinander überein. So erhält man in beiden Fällen für den CO_2 -Gesamtumsatz ähnliche Teilordnungen für H_2 (0,46 bzw. 0,33) und CO_2 (0,48 bzw. 0,35). Für die Methanbildungsgeschwindigkeit wird in beiden Fällen eine höhere H_2 -Teilordnung als CO_2 -Teilordnung gefunden. Jedoch sind beide Teilordnungen, die nach der Isolationsmethode gewonnen wurden, zu niedrigeren Werten hin verschoben (s. Tabelle 15). Die Exponenten für die CO-Bildung stimmen besser überein (0,35 bzw. 0,11 für H_2 und 0,75 bzw. 0,67 für CO_2). In allen Fällen gelten für die CO-Bildung höhere CO_2 -Teilordnungen als H_2 -Teilordnungen. Dies ist beim stark dotierten Katalysator am schwächsten ausgeprägt ($x = 0,27$; $y = 0,35$) und beim undotierten am stärksten ($x = 0,50$; $y = 2,08$). Findet man bei den dotierten Katalysatoren ungefähr gleiche Teilordnungen in H_2 und CO_2 für die Gesamtreaktion, so ist bei dem undotierten die CO_2 -Teilordnung wesentlich größer als die H_2 -Teilordnung (s. Tabelle 15). Umgekehrt findet man für die Methanbildungsgeschwindigkeit bei den dotierten Katalysatoren wesentlich höhere H_2 -Teilordnungen als CO_2 -Teilordnungen, bei dem undotierten Katalysator dagegen fast gleiche Werte ($x = 0,48$; $y = 0,43$).

Tabelle 15: Teilordnungen, die durch Anpassen an einen reaktionskinetischen Ansatz $r = k p_{H_2}^x p_{CO_2}^y$ erhalten wurden.

Katalysator	SAe		AeK				AeK2	
	x	y	x	y	x nach Isola- tionsmethode	y	x	y
-CO ₂	0,15	0,65	0,46	0,48	0,33	0,35	0,30	0,33
CH ₄	0,48	0,43	1,66	0,61	0,57	0,02	0,86	0,30
CO	0,50	2,08	0,35	0,75	0,11	0,67	0,27	0,35

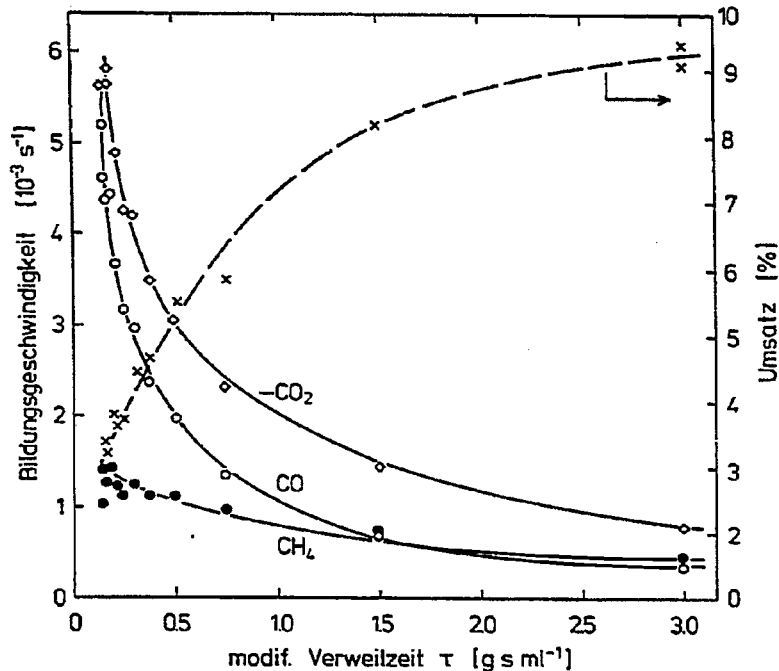


Abb. 49: Umsatz, und Geschwindigkeit der CO₂-Umsetzung sowie der Bildung von CO und CH₄, bei der CO₂-Hydrierung (T = 253°C, H₂:CO₂:He = 2:1:1, P = 0,1 MPa) an einem schwach K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator, als Funktion der modifizierten Verweilzeit (τ).

Ein Vergleich der gefundenen CO₂-Umsätze mit denen nach der 1. Ullrichschen Näherung auf der Grundlage des Wassergasgleichgewichts berechneten zeigt, daß die CO-Gleichgewichtskonzentration nicht erreicht wird. Eine Interpretierung der reaktionskinetischen Daten im Sinne einer Reaktion, welche weit ab von deren Gleichgewicht abläuft, ist allerdings nicht möglich. Aktivierungsenergien und Teilordnungen lassen also nur bedingt einen mikrokinetischen Schluß zu. Stets müßte die Rückreaktion mitberücksichtigt werden. Dies äußert sich auch in Versuchen, in denen der Einfluß der Verweilzeit auf die CO₂-Hydrierung an dem schwach promotierten Katalysator untersucht wurde. Bei einer Temperatur von 250°C wurde der Gasdurchfluß in Abständen von einer Stunde so verringert, daß die modifizierte Verweilzeit von anfangs 0,2 g s ml⁻¹ auf 4,0 g s ml⁻¹ zum Schluß erhöht wurde. Die Eingangszusammensetzung des Gases entsprach H₂:CO₂:He = 2:1:1. Abb. 49 zeigt die mit steigen-

der Verweilzeit abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Gesamtreaktion als auch der Teilreaktionen. Der Umsatz zu CO nähert sich dabei dem für die umgekehrte Wassergasshift-Reaktion thermodynamisch erwarteten Wert von 13 %.

Es stellt sich die Frage, ob die Methanbildung primär geschieht oder als Folgereaktion aus gebildetem CO. Wegen der sich verändernden Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Hydrierung mit der Verweilzeit, ist dies nicht ganz schlüssig zu beantworten. Aus einer Auftragung der Gaskonzentrationen im Produkt als Funktion der Verweilzeit (s. Abb. 50) kann nicht geklärt werden, ob die Methan-Konzentrationsveränderung bei verschwindender Verweilzeit nach 0 strebt oder einen endlichen Wert besitzt, d.h. ob Methan in einer Folgereaktion oder in einer Primärreaktion entsteht.

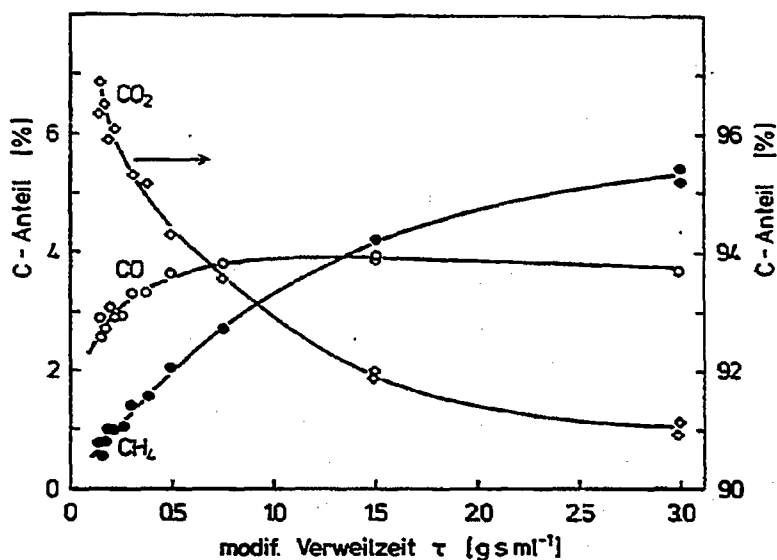


Abb. 50: C-Anteil von CO₂, CO und CH₄ bei der CO₂-Hydrierung (T = 253°C, H₂:CO₂:He = 2:1:1, P = 0,1 MPa) an einem schwach K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator als Funktion der modifizierten Verweilzeit (τ).

Eine Normierung der CO- und Methanbildungsgeschwindigkeit auf die CO₂-Hydrierungsgeschwindigkeit weist aber auf einen nur geringen Anteil von primär gebildetem Methan hin (s. Abb. 51). Eine Extrapolation auf $\tau = 0$ führt zu einem Verhältnis von sekundär zu primär gebildetem Methan, das größer als 4:1 ist.

Entstünde Methan hauptsächlich in einer Primärreaktion parallel zu CO, so müßte ein Abfall der Methanbildungsgeschwindigkeit mit steigender CO-Konzentration festgestellt werden, da das stark adsorbierende CO potentielle Methanbildungskatalysezentren blockiert. Eine Auswertung der Versuche zum Einfluß der Verweilzeit ergab, daß die Methanbildungsgeschwindigkeit kaum von der CO-Konzentration beeinflusst wird, im Gegensatz zur CO-Bildungsgeschwindigkeit selbst.

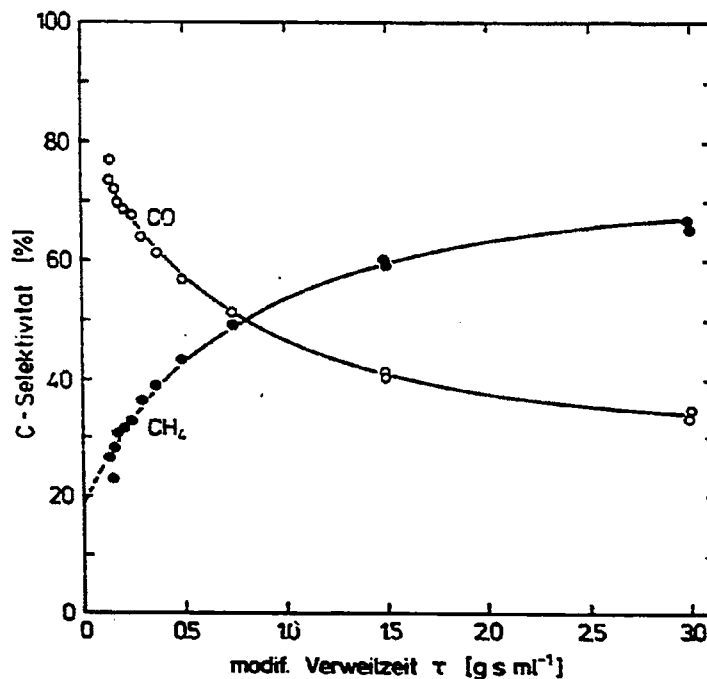


Abb. 51: Selektivitäten von CO und CH₄ bei der CO₂-Hydrierung (T = 253°C, H₂:CO₂:He = 2:1:1, P = 0,1 MPa) an einem schwach K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator als Funktion der modifizierten Verweilzeit (τ).

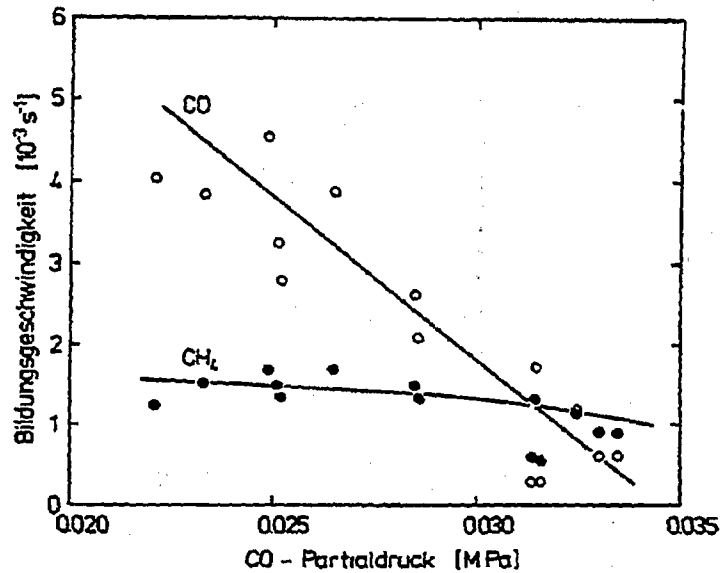


Abb. 52: Abhängigkeit der CO- und Methanbildungsgeschwindigkeit bei der CO₂-Hydrierung (T = 253°C, H₂:CO₂:He = 2:1:1, P = 0,1 MPa) an einem schwach K-dotierten Co/Aerosil-Katalysator in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck im Produktstrom.

In Abb. 52 wird für die Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der CO Produktkonzentration keine direkte Beziehung festgestellt, wohingegen die CO-Bildungsgeschwindigkeit stark mit zunehmender CO-Konzentration abnimmt.

3.9. CO-Hydrierung an einer polykristallinen Cobaltfolie: reaktionskinetische und oberflächenanalytische Studien

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese von der Beschaffenheit der Oberfläche des Cobalts wurde die CO-Hydrierung an einer polykristallinen Cobaltfolie in einer Apparatur durchgeführt, bei der ein Mikroreaktor mit einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer verbunden ist. Solche Studien wurden bislang nur an Fe /130/, Ni /131/, Rh /132/ und Ru /133/ vorgenommen. Der Aufbau der Apparatur (s. Abschnitt 6.3.2.) wurde von Bonzel et al. beschrieben /130c/. Die UHV-Kammer ist mit Möglichkeiten zur Röntgenpho-