

toelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) versehen. Außerdem enthält die Kammer ein Massenspektrometer und eine Vorrichtung zum  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß. Ein Ventilsystem ermöglicht die Zudosierung verschiedener Gase in die UHV-Kammer. Ein K-Verdampfer ist über eine Blende mit der UHV-Kammer verbunden. Eine Ionengetterpumpe ermöglicht ein Vakuum von weniger als  $10^{-7}$  Pa. Die Oberführung der Probe vom Mikroreaktor in die UHV-Kammer erfolgt durch einen beweglichen Stab über ein differentielles Pumpsystem.

Die Cobaltfolie war 0,1 mm dick und hatte eine Fläche von  $35 \times 6 \text{ mm}^2$ . Durch die Montage der Folie am Probenhalter sowie deren Reinigung vor den Versuchen (s. Abschnitt 6.3.2.) wurde allerdings nur von einer  $6 \times 7 \text{ mm}^2$  großen zu Beginn der Versuche sauberen Oberfläche ausgegangen. Die Folie wurde durch Widerstandsheizung erhitzt. Im Mikroreaktor (Volumen:  $4 \text{ cm}^3$ ) wurden bei Atmosphärendruck Synthesegase verschiedener Zusammensetzungen sowie reines  $\text{H}_2$  und reines CO an der Folie entlangströmen gelassen ( $13 \text{ ml/min}$ ). Die Analyse der CO-Hydrierprodukte erfolgte gaschromatographisch. Die CO-Hydrierung wurde in einem Temperaturbereich zwischen  $225$  und  $300^\circ\text{C}$  sowie mit Synthesegaszusammensetzungen von  $\text{H}_2:\text{CO} = 20$  bis  $1$  durchgeführt. Neben einer undotierten Cobaltfolie wurden K-promotierte Folien mit  $0,07$  bis  $1,1$  Monolagen K (MLK) untersucht. Die K-Bedeckung wurde durch die Öffnungszeit einer der K-Quelle vorgesetzten Blende eingestellt. Broden und Bonzel /134/ konnten durch Eichmessungen zeigen, daß im Submonolagen-Bereich für K auf Fe(110) ( $\theta_K \leq 0,31$ ) die relativen Höhen des Auger Peaks von K(LMM) bei  $251 \text{ eV}$  kinetischer Energie mit dem von Fe(LMM) bei  $651 \text{ eV}$  kinetischer Energie proportional der K-Bedeckung ist. Es wurde angenommen, daß nach Korrektur der Höhe des Co(LMM) Peaks bei  $775 \text{ eV}$  (bedingt durch eine um  $124 \text{ eV}$  höhere Energie und einen anderen Wirkungsquerschnitt des Co verglichen mit zum Fe) der Bedeckungsgrad des K auf polykristallinem Cobalt durch Vergleich der relativen Höhen des Auger-Peaks von K(LMM) bei  $251 \text{ eV}$  kinetischer Energie mit der von Co(LMM) bei  $775 \text{ eV}$  kinetischer Energie ermittelt werden kann.

Standardmäßig wurden zwei verschiedene Experimentreihen durchgeführt. In einem ersten Experiment wurde der Reaktionsverlauf in zweiminütigem Abstand gaschromatographisch verfolgt. Nach  $90$  Minuten erfolgte die oberflächenanalytische Untersuchung. In einer zweiten Versuchsserie wurde die CO-Hydrie-

rung in bestimmten Abständen unterbrochen, die Folie im Gasstrom abkühlen gelassen in die UHV-Kammer transferiert und oberflächenanalytisch untersucht. Dem schloß sich eine Wiederaufnahme der Reaktion an. Es zeigte sich, daß sich die reaktionstechnischen Daten der ersten Versuchsserie mit denen der zweiten decken. Offenbar ist eine durch die Syntheseunterbrechung bedingte Veränderung der Oberfläche reversibel.

Die gaschromatographisch ermittelten Methanintensitäten können nach Gleichung (12) in Methanbildungsgeschwindigkeiten ( $r_{\text{CH}_4}$ ) der Dimension  $[\text{mol CH}_4/\text{cm}^2 \text{ s}]$  umgerechnet werden.

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{\text{Peakintensität} \cdot \text{Konstante} \cdot \text{Durchfluß}}{\text{Volumen der Probenschleife} \cdot \text{Fläche der Folie}} \quad (12)$$

mit Peakintensität in willkürlichen Intensitätseinheiten,  
Konstante =  $1,1 \cdot 10^{-13}$  mol  $\text{CH}_4$ /Intensitätseinheit,  
Volumen der Probenschleife =  $0,5 \text{ cm}^3$ ,  
Fläche der Folie =  $0,42 \text{ cm}^2$ ,  
Durchfluß =  $0,217 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

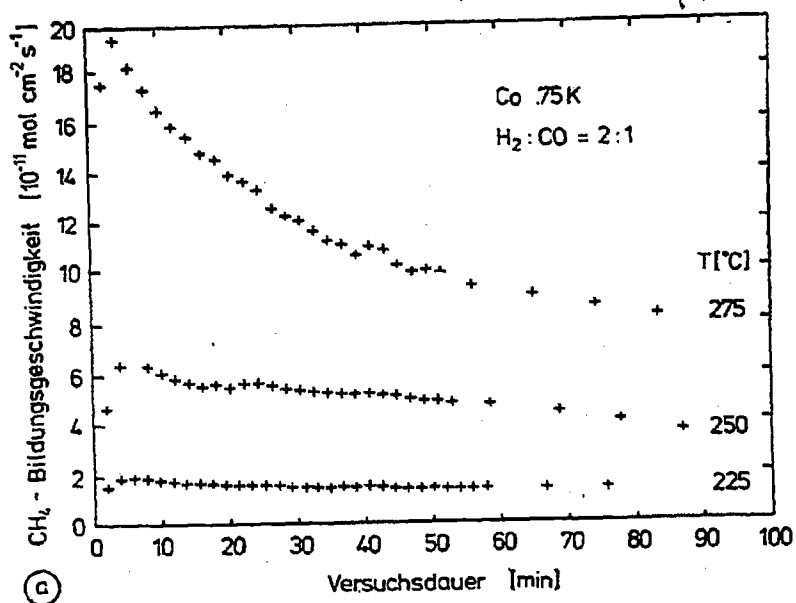
### 3.9.1. Reaktionskinetische Experimente

Die Versuche zur CO-Hydrierung an Cobaltfolien wurden mit Synthesegasen mit einem  $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnis von 20, 5, 2 und 1 durchgeführt. Es wurden Temperaturen von 225, 250, 275 und  $300^\circ\text{C}$  eingehalten. Neben der reinen Cobaltfolie (Co.0K) wurde eine mit ca.  $3/4$  Monolagen K bedeckte Cobaltfolie (Co.75K) untersucht. Außerdem wurde in verschiedenen Fällen eine mit ca.  $1/4$  Monolagen K bedeckte Cobaltfolie (Co.25K) und in jeweils einem Fall eine mit 0,075 und 0,175 Monolagen K bedeckte Cobaltfolie (Co.075K und Co.175K) untersucht.

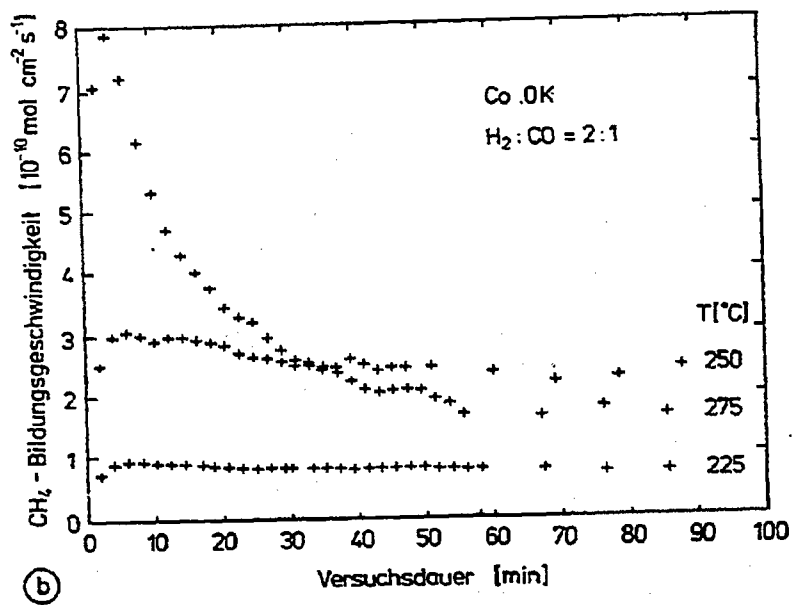
Zur Aktivitätsverfolgung als Funktion der Versuchsdauer wurde erst in zweiminütigen Abstand nur der Methan- und  $\text{C}_2$ -Anteil registriert. Nach 70 Minuten Versuchsdauer wurden auch längere gaschromatographische Trennungen vorgenommen, so daß die Kohlenwasserstoffe bis  $\text{C}_4$  erfaßt werden konnten. Bei den

Versuchsserien, wo die Reaktion zwischendurch zwecks oberflächenanalytischer Untersuchungen unterbrochen wurde, wurden auch schon zu Beginn der CO-Hydrierung längere Gaschromatogramme aufgenommen.

In allen Fällen wurde vorwiegend Methan als CO-Hydrierprodukt gefunden. Die Abhängigkeit der Aktivität der Methanbildung von der Versuchsdauer soll beispielhaft an Co.75K bei verschiedenen Temperaturen und  $H_2:CO = 2:1$  diskutiert werden (s. Abb. 53a). Für alle Temperaturen findet man zu Beginn der CO-Hydrierung einen Anstieg der Aktivität. Dieser Anstieg ist bei der niedrigsten Temperatur ( $225^{\circ}C$ ) weniger ausgeprägt als bei den höheren Temperaturen. Nach vier Minuten Versuchsdauer wurde jeweils ein Aktivitätsmaximum erreicht. Dem folgte ein Aktivitätsabfall. Die Aktivitätserniedrigung hängt von der Temperatur ab. Behält die Methanbildungsgeschwindigkeit bei  $225^{\circ}C$  nach 90 Minuten noch ungefähr 60 % des Maximalwertes, so sind es bei  $250^{\circ}C$  nur noch 54 % und bei  $275^{\circ}C$  nur noch 42 %. Betrachtet man den Abfall der Aktivität gegenüber der Zeit als Desaktivierungsgeschwindigkeit, so steigt diese mit der Reaktionstemperatur. Auch zeitlich gesehen ist sie nicht konstant. Die Desaktivierungsgeschwindigkeit erreicht direkt nach Überschreiten des Aktivitätsmaximums ihren höchsten Wert und fällt anschließend mit fortschreitender Desaktivierung ab. In dem hier besprochenen Beispiel (s. Abb. 53a) ist auch nach 70 Minuten Reaktionsdauer noch kein stationärer Zustand (d.h. unter anderem auch, daß die Methanbildungsgeschwindigkeit konstant ist) eingetreten. Über die gesamte Versuchsdauer hinweg entspricht die Reihenfolge der Methanbildungsaktivitäten derjenigen der Reaktionstemperaturen. Dies ist nicht immer der Fall. Schon die Feststellung von höheren Desaktivierungsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen schließt die Möglichkeit ein, daß die Aktivität bei höheren Reaktionstemperaturen zum Teil unterhalb derjenigen der niedrigen Temperatur liegt. Dies sei an Hand der Methanbildungsgeschwindigkeit an Co.0K bei  $H_2:CO = 2:1$  demonstriert (s. Abb. 53b). Wie bei der dotierten Folie folgt hier die Reihenfolge der Aktivitätsmaxima derjenigen der Reaktionstemperatur. Die Deaktivierungsgeschwindigkeit, welche mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt, fällt mit der Versuchsdauer ab. Bei allen Temperaturen kann nach 70 Minuten eine konstante Aktivität festgestellt werden. Bei  $275^{\circ}C$  wird der höchste Aktivitätsverlust beobachtet. Nach 30 Minuten fällt die Methanbildungsgeschwindigkeit unterhalb derjenigen von  $250^{\circ}C$ . Es wurden eine Vielzahl solcher Versuchsserien durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Maximal- und Endaktivitäten der Methanbildung ist in Tabelle 16 aufgelistet.



(a)



(b)

Abb. 53:  $\text{CH}_4$ -Bildungsgeschwindigkeit bei der CO-Hydrierung ( $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer mit 0,75 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie (a) sowie an einer undotierten Cobaltfolie (b) bei  $T = 225, 250$  und  $275^\circ\text{C}$ .

**Tabelle 16:** Geschwindigkeit der Methanbildung (in  $10^{-12}$  mol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ ) bei der CO-Hydrierung ( $P = 0,1$  MPa) an einer Cobaltfolie bei maximaler Aktivität und nach 90 Minuten Versuchsdauer (in Klammern) in Abhängigkeit von Synthesegaszusammensetzung, Temperatur und K-Dotierung.

T[°C]	Katalysator	H <sub>2</sub> :CO			
		1:1	2:1	5:1	20:1
225	Co.00K		93 (68)		785 (750)
	Co.65K				107 (96)
	Co.75K		19 (11)		
250	Co.00K	142 (85)	307 (216)	1024 (910)	3412 (3127)
	Co.075K			523 (295)	
	Co.17K			293 (193)	
	Co.25K	85 (41)			
	Co.31K			243 (189)	
	Co.65K				898 (682)
	Co.75K	48 (35)	65 (36)	193 (114)	
275	Co.00K	280 (51)	785 (159)	2957 (796)	9099 (7962)
	Co.31K		296 (102)		
	Co.65K				1990 (139)
	Co.75K	100 (37)	199 (83)	967 (284)	
300	Co.00K	523 (85)		7390 (682)	28774 (1422)
	Co.57K				11931 (2275)
	Co.67K			1945 (216)	
	Co.75K	176 (37)			
	Co.1.1K		33 (42)		

Die Aktivitäten steigen bei einem bestimmten Co.XK mit steigendem Wasserstoffpartialdruck des Synthesegases (s. Tabelle 16). Dies trifft sowohl für die maximalen Werte als auch für die Endaktivitäten zu.

Da die Aktivitäten bei den höheren Temperaturen nach 90 Minuten zum Teil noch keinen stationären Zustand erreicht haben und die Endaktivitäten der

höheren Temperaturen teilweise unterhalb derjenigen der niederen Temperaturen liegen, wurden die Aktivierungsenergien aus den maximalen Aktivitäten berechnet. Tabelle 17 faßt die Aktivierungsenergien für die Methanbildung zusammen. Es wurden jeweils die Versuche bei 250 und 275°C sowie diejenigen bei 225 und bei 300°C zu diesem Zweck ausgewertet. Die Aktivierungsenergien der Methanbildung an der reinen Cobaltfolie variieren von 68 kJ/mol bei  $H_2:CO = 1:1$  bis zu 107 kJ/mol bei  $H_2:CO = 20:1$ . Ebenso steigt die Aktivierungsenergie für die Methanbildung an Co.75K von 68 auf 129 kJ/mol. An beiden Systemen steigen die Aktivierungsenergien also von wasserstoffarmen zu wasserstoffreichem Synthesegas. Während die Aktivierungsenergie der reinen und dotierten Cobaltfolie bei dem wasserstoffarmen Synthesegas gleich sind (68 kJ/mol), sind sie bei den anderen Synthesegasen an der dotierten Folie stets größer als an der undotierten. Der Unterschied wächst mit steigendem Wasserstoffpartialdruck des Synthesegases. Offenbar steigt der Einfluß des Kaliums auf die CO-Hydrierung mit wachsendem  $H_2:CO$ -Verhältnis des Synthesegases.

Tabelle 17: Aktivierungsenergien in kJ/mol für die Methanbildung bei der CO-Hydrierung ( $P = 0,1$  MPa) an der reinen und an der mit 0,7 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie für verschiedene Synthesegase.

$H_2:CO$		1:1	2:1	5:1	20:1
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Co.0K	68	94	102	107
	Co.7K	68	102	121	129

In allen Fällen verursacht die Alkalidotierung eine Verringerung der Methanbildungsaktivität sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsserie (s. Tabelle 16). Bei 250°C,  $H_2:CO = 2:1$  bewirkt eine geringe Alkalidotierung (0,25 MLK) eine Reduzierung der Anfangsaktivität auf 30 % der entsprechenden Geschwindigkeit an Co.0K. Eine Erhöhung der Alkalidotierung auf 0,75 Monolagen verursacht eine weitere Reduzierung der Aktivität auf 21 % der Aktivi-

tät an Co.OK. Bei  $T = 275^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  führt die entsprechende Aktivitätsverminderung über 38 % an Co.31K auf 25 % an Co.75K gegenüber einer Referenzaktivität an Co.OK. Zu erwähnen bleibt auch eine erhebliche Aktivität an einer mit über 1 Monolage K bedeckten Cobaltfolie ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ).

Um den Einfluß der Alkalidotierung auf die CO-Hydrierung am Cobalt genauer zu studieren, wurden bei  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$  neben der reinen und der mit 0,65 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie Versuchsserien an Co.075K, Co.175K und Co.31K durchgeführt. Abb. 54 stellt die maximalen Methanbildungsaktivitäten in Abhängigkeit von der K-Dotierung dar. Ähnlich den oben beschriebenen Beispielen sinkt auch hier der Abfall der Methanbildungsgeschwindigkeit mit steigender Alkalidotierung.

Nach Gleichung (13) /135/ ist es mit Hilfe des  $\alpha$ -Wertes (s. weiter unten) möglich, aus der Methanbildungsgeschwindigkeit die Gesamtaktivität zu berechnen.

$$-\frac{d\text{CO}}{dt} = \frac{1}{(1-\alpha)^2} \frac{d\text{CH}_4}{dt} \quad (13)$$

Eine Auftragung der Gesamtaktivität gegenüber der Alkalidotierung bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $T = 250^{\circ}\text{C}$  ergibt qualitativ das gleiche Bild (s. Abb. 54) wie das der Methanbildungsaktivität. Auch hier ist der Abfall der Aktivität bei geringer K-Dotierung wesentlich ausgeprägter als derjenige bei höherer Alkalidotierung. Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Gesamtaktivitäten mit denen, welche man erhalten müßte, falls ein K-Atom nur 3,2 Co-Atome (entsprechend einer Sättigungsbedeckung  $\theta_K = 0,31$ ) abdeckt (s. Abb. 54, gestrichelte Linie), zeigt, daß unter diesen Bedingungen bei K-Monolagen  $\leq 0,75$  ein K-Atom zum Teil erheblich mehr Co-Atome als 3,2 blockiert; so blockiert ein K auf Co.075K mehr als 16 Co-Atome. Der nichtlineare Verlauf der Aktivität als Funktion der K-Bedeckung, entspricht bei kleiner K-Bedeckung qualitativ der Veränderung der Austrittsarbeit mit steigender K-Bedeckung, wie sie von Broden et al./136/ an Fe(100) gemessen wurde. Den Verlauf der Gesamtaktivität zur hohen Alkalidotierung hin läßt bei mehr als 0,75 Monolagen K eine größere Aktivität als die in dem linearen Modell erwarteten vermuten. Bei  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  wurde an einer mit 1,1 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie eine signifikante Aktivität festgestellt (s. Tabelle 16). Dies läßt sich durch mehrschichtig adsorbiertes Kalium erklären.

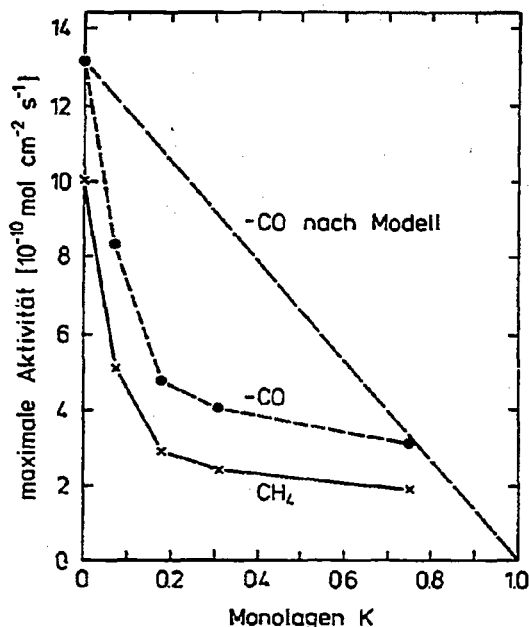


Abb. 54: Einfluß der K-Dotierung auf die Geschwindigkeit der Methanbildung und der gesamten CO-Umsetzung bei der CO-Hydrierung ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer Cobaltfolie.

Um Aussagen zur Produktverteilung zu erhalten, wurden  $\alpha$ -Werte aus den Selektivitäten von Methan,  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$  berechnet. Die  $\alpha$ -Werte berechnet auf der alleinigen Grundlage der  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Peaks sind nur geringfügig größer ( $\Delta = 0,01 - 0,02$ ) als diejenigen, die man erhält unter Einbezug des Methan-Peaks. Tabelle 18 faßt die  $\alpha$ -Werte, wie sie am Ende der jeweiligen Versuchsserien erhalten wurden, zusammen. In jedem Fall liegt die  $\text{C}_2$ -Selektivität in einer Schulz-Flory-Darstellung ähnlich den Versuchen an den Trägerkatalysatoren, beträchtlich unterhalb des durch den Kettenwachstumswahrscheinlichkeitsfaktor vorgegebenen Wert.

Um den Einfluß der Versuchsdauer auf das Syntheseprodukt zu studieren, wurden die Versuchsserien an Co.75K ( $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1, 2:1$  und  $20:1$ ) bei  $T = 275^{\circ}\text{C}$  und  $250^{\circ}\text{C}$  sowie an Co.25K mit  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  bei  $250^{\circ}\text{C}$  untersucht. In allen Fällen veränderte sich der  $\alpha$ -Wert von Beginn der Reaktion zum Endzustand kaum. Die beobachteten Veränderungen liegen innerhalb der Fehlerbreite. Die-



se gleichbleibende Produktverteilung spiegelt sich auch in einem konstanten Verhältnis  $\text{CH}_4/(\text{C}_2+\text{CH}_4)$  wider.

Mit Ausnahme der Versuche mit dem wasserstoffreichsten Synthesegas sowie mit  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$  an Co.0K liegen die  $\alpha$ -Werte zwischen 0,20 und 0,32. Die Versuche an K-dotierten Folien wiesen in jedem Fall höhere  $\alpha$ -Werte auf als die entsprechenden Versuche an Co.0K. Bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  steigerte die K-Dotierung den  $\alpha$ -Wert bei  $250^\circ\text{C}$  von 0,20 auf 0,28 und bei  $275^\circ\text{C}$  von 0,20 auf 0,26. Die Höhe der K-Dotierung schien bei den hier betrachteten Versuchen keinen Einfluß auf den  $\alpha$ -Wert zu haben (s. Tabelle 18). So steigt der  $\alpha$ -Wert bei  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$  von 0,13 bei Co.0K auf 0,22 bei Co.075K. Eine Erhöhung der K-Dotierung auf 0,75 Monolagen verursacht keine weitere Veränderung des  $\alpha$ -Wertes. Der Kettenwachstumswahrscheinlichkeitsfaktor hängt von der Synthesegaszusammensetzung ab. Für die  $250^\circ\text{C}$ -Versuche an Co.0K steigt er mit sinkendem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 0,08 bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 20:1$  über 0,13 bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$  und 0,20 bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  auf 0,23 bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ . Die obige Reihenfolge in den  $\alpha$ -Werten für die  $250^\circ\text{C}$ -Versuche an den stark dotierten Folien entspricht:  $0,14 < 0,22 < 0,28 < 0,31$ . Ein ähnlicher Trend wird bei den  $275^\circ\text{C}$ -Versuchen beobachtet. Der  $\alpha$ -Wert steigt also mit Erhöhung des  $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses.

Bei den Versuchen an den Trägerkatalysatoren führte eine Temperaturerhöhung zu einer Erniedrigung des  $\alpha$ -Wertes des Syntheseproduktes. An der Cobaltfolie lassen Veränderungen des  $\alpha$ -Wertes mit der Temperatur keinen allgemeinen und eindeutigen Trend erkennen. Beispielsweise führten die Versuche bei wasserstoffarmem Synthesegas bei Temperaturen von 250, 275 und  $300^\circ\text{C}$  an Co.0 K bzw. Co.75K zu einem  $\alpha$ -Wert von 0,23 bzw. 0,31 und 0,27 bzw. 0,32. Bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  sind die entsprechenden  $\alpha$ -Werte für 250 und  $275^\circ\text{C}$  0,20 bzw. 0,28 und 0,20 bzw. 0,26.

Tabelle 18:  $\alpha$ -Werte bei der CO-Hydrierung (P = 0,1 MPa, nach 90 Minuten) an einer Cobaltfolie in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung, der Temperatur und der K-Dotierung.

T[°C]	Katalysator	H <sub>2</sub> :CO			
		1:1	2:1	5:1	20:1
250	Co.00K	0,23	0,20	0,13	0,08
	Co.075K			0,22	
	Co.17K			0,22	
	Co.25K		0,28		
	Co.31K			0,23	
	Co.65K				0,14
	Co.75K	0,31	0,28	0,22	
275	Co.00K	0,27	0,20	0,15	0,06
	Co.25K		0,26		
	Co.65K				0,17
	Co.75K	0,30	0,26	0,21	
300	Co.00K	0,27		0,18	0,04
	Co.57K				0,08
	Co.67K			0,20	
	Co.75K	0,32			
	Co1.1K		0,28		

Um die Olefinselektivitäten zu prüfen, eignet sich die Analyse der C<sub>2</sub>-Fraktion der Experimente mit den wasserstoffreichsten Synthesegasen. Bei den anderen Versuchen wurde fast ausschließlich Ethylen gefunden. Tabelle 19 faßt die am Ende der Versuchsserien erhaltenen Selektivitäten zusammen. Bei Co.0K bzw. Co.65K fällt die Ethylenselektivität bei einem Synthesegas mit H<sub>2</sub>:CO = 20:1 von 43 % bei 225°C auf 11 % bei 300 % bzw. von 80 % bei 225°C auf 66 % bei 275°C. Ein Vergleich der Olefinselektivität zwischen der reinen und der dotierten Folie zeigt also bei 225°C einen weniger als zweifach und bei

275°C einen mehr als vierfach höheren Wert (s. Tabelle 19) bei der dotierten Folie. K-Dotierung erhöht die Ethylenselektivität: beträgt der Ethylenanteil bei 250°C und H<sub>2</sub>:CO = 5:1 am Co.0K 77 %, so steigt er an Co.075K auf 89 % stark an; eine Erhöhung der K-Dotierung führt nur zu einer geringen weiteren Steigerung der Ethylenselektivität (90 % bei Co.17K, 91 % bei Co.31K, 92 % bei Co.75K). Bei allen Versuchsserien lag die Ethylenselektivität der ersten Analyse (2 Minuten nach Reaktionsbeginn) leicht oberhalb der sich dann einstellenden und im folgenden als Anfangswert angesehenen Selektivität. Bei den meisten Versuchsserien blieb die Ethylenselektivität über die

Tabelle 19: Ethylenselektivität in % bei der CO-Hydrierung (P = 0,1 MPa) an einer Cobaltfolie in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung, der Temperatur und der K-Dotierung zu Beginn des Versuchs und nach 90 Minuten (in Klammern).

T[°C]	H <sub>2</sub> :CO = 20:1		H <sub>2</sub> :CO = 5:1				
	Co.0K	Co.65K	Co.0K	Co.075K	Co.175K	Co.31K	Co.75K
225	43 (43)	80 (80)					
250	24 (24)	49 (59)	74 (77)	87 (8)	90 (90)	91 (91)	92 (92)
275	14 (24)	47 (66)	61 (87)				82 (91)
300	11 (11)	19 (50)	45 (91)				80 (93)

Versuchsdauer hinweg konstant. Bei den Versuchen mit H<sub>2</sub>:CO = 5:1 wird sowohl an Co.0K wie auch an Co.75K bei den höheren Temperaturen ein zum Teil erhebliches Anwachsen des Olefinanteils mit der Zeit beobachtet (s. Tabelle 19). Während der Olefinanteil bei 250°C an Co.0K mit der Versuchsdauer von 74 auf 77 % steigt, erhöht er sich bei 300°C von 45 auf 91 %. An Co.75K ist diese Erhöhung nicht so ausgeprägt. Sie verläuft bei 300°C von 80 auf 93 %. Die Versuche bei 250°C zeigen keine Veränderung der Selektivität. Auch mit dem wasserstoffreichsten Synthesegas wird besonders bei Co.65K eine Erhöhung der Olefinselektivität mit der Zeit festgestellt. So steigt sie bei 250, 275 und 300°C von 49 auf 59 %, von 47 auf 66 % und von 19 auf 50 %. Bei 225°C ist

sie konstant. Veränderungen der Olefinselektivität an CoOK mit  $H_2:CO = 20:1$  verlaufen in die gleiche Richtung, liegen mit 2 - 3 % jedoch nur knapp über der Fehlergrenze.

Die Selektivitätsveränderungen scheinen mit der Temperatur anzusteigen. In diesem Sinne gleichen Sie dem Verlauf der Desaktivierung. Parallel zur Erhöhung der Olefinselektivität mit der Versuchsdauer steigt der  $\alpha$ -Wert. Bei Co.OK,  $H_2:CO = 5:1$ ,  $T = 300^\circ C$  wächst  $\alpha$  von 0,11 zu Beginn auf 0,18 nach 90 Minuten an. Bei den anderen Versuchsserien ist dieser Anstieg entsprechend der geringen Veränderung des Olefinanteils weniger ausgeprägt.

### 3.9.2 Elektronenspektroskopische Untersuchungen

Zum oberflächenanalytischen Studium der Cobaltfolie wurden elektronenspektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Dazu wurde die Oberfläche sowohl mit Auger-Elektronenspektroskopie (AES) als auch durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert. Standardmäßig wurden die AE-Spektren von K (LMM), C (KLL) und die XP-Spektren von C 1s, O 2s, K 2p und Co 2p<sub>3/2</sub> aufgenommen. Diese Untersuchungen wurden vor Beginn und nach Beendigung der katalytischen Versuche, die in Tabelle 16 aufgelistet sind, unternommen. Während die erstgenannten Untersuchungen zur Feststellung der Reinheit der Oberfläche dienen, sollen die Spektren von der gebrauchten Cobaltfolie Aufschluß geben über die Zusammensetzung der Adschicht, die in Korrelation zu den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen reaktionskinetischen Daten gesetzt werden sollten. Von besonderem Interesse sind dabei die verschiedenen Kohlenstoffarten, die sich durch ihre C 1s-Bindungsenergien voneinander unterscheiden lassen /130e/.

Im folgenden soll über die Einflüsse von Temperatur, Synthesegaszusammensetzung und Alkalidotierung auf die Cobaltoberfläche bei der Fischer-Tropsch-Synthese berichtet werden. In Abb. 55a ist das C 1s-XP-Spektrum von Co.OK nach 90 Minuten CO-Hydrierung mit  $H_2:CO = 2:1$  für  $T = 225, 250$  und  $275^\circ C$  dargestellt. Zum Vergleich wurde ein typisches Röntgenphotoelektronenspektrum des gleichen Energiebereiches von der reinen Cobaltoberfläche, wie sie vor Beginn der CO-Hydrierung vorliegt, dargestellt.

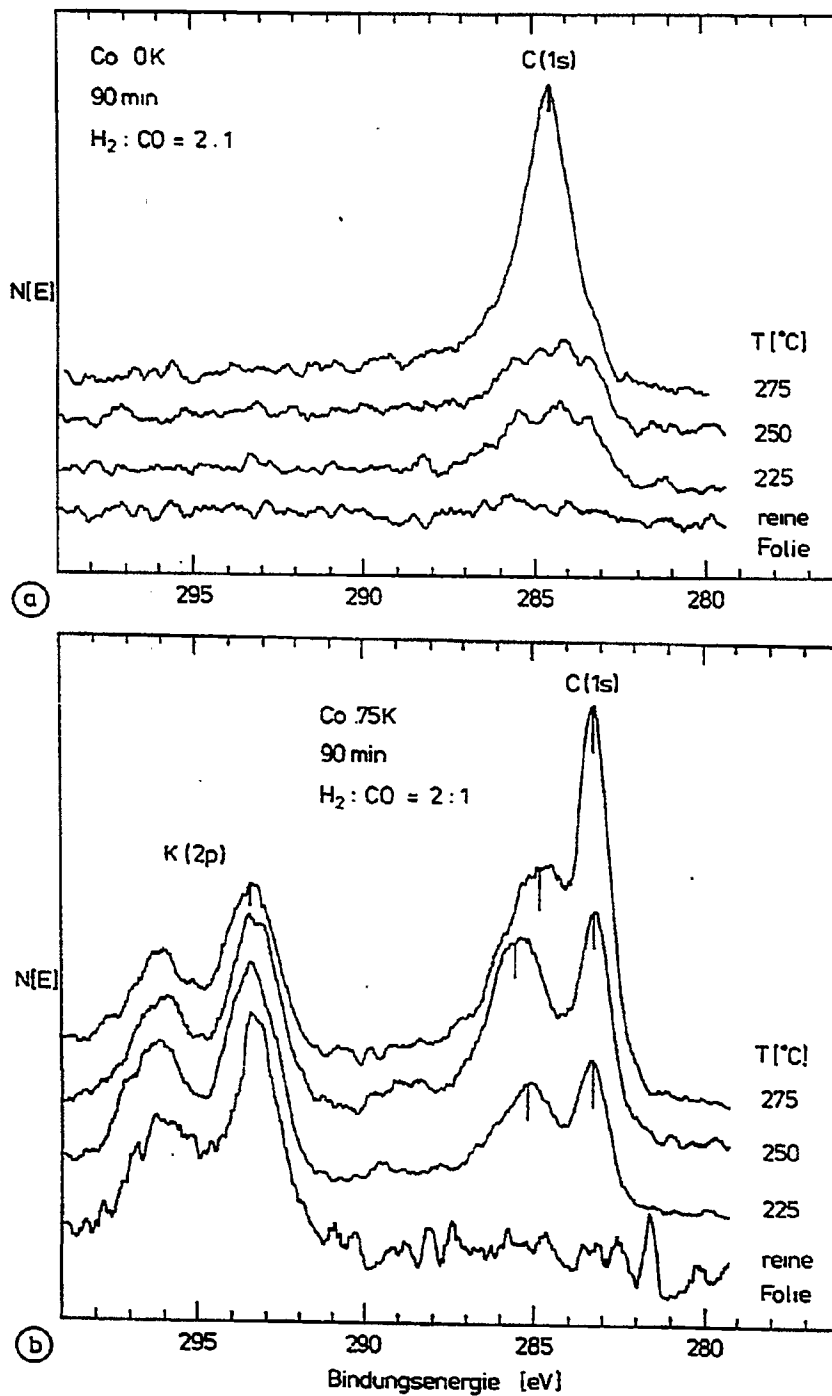
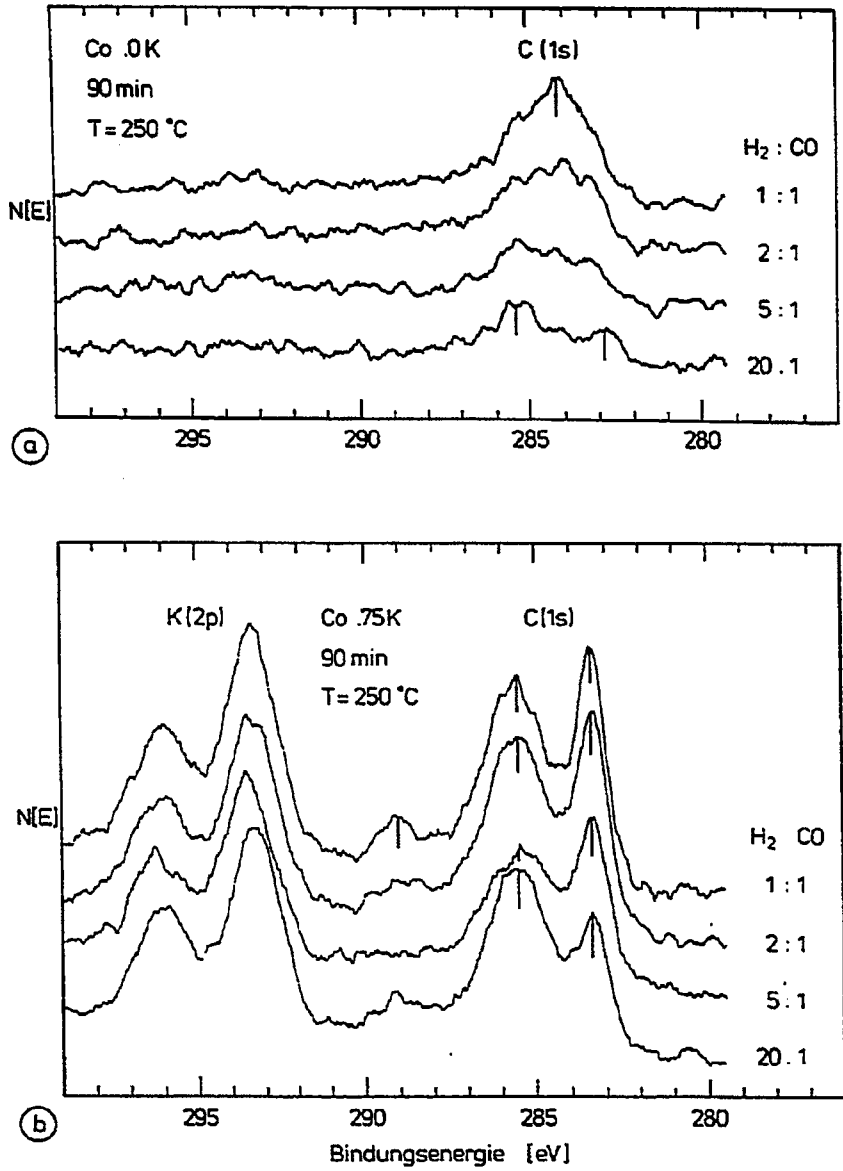


Abb. 55: K2p- und C1s-Röntgenphotoelektronenspektren der undotierten (a) sowie der mit 0,75 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie (b) vor den Katalyseversuchen und nach 90 Minuten CO-Hydrierung ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $P = 0,1$  MPa) bei  $T = 225, 250$  und  $275^\circ C$ .

Nach dem 225 und 250°C-Versuchen zeigen die C 1s-Spektren in beiden Fällen einen breiten Peak gleicher Intensität und Halbwertsbreite (3 eV). Der entsprechende Peak nach der 275°C-Versuchsserie ist wesentlich intensiver und mit einer Halbwertsbreite von 1,6 eV auch viel enger als die vorher besprochenen Peaks. Dieser C 1s-Peak bei 284,3 eV liegt nahe dem für graphitischen Kohlenstoff auf Cobalt ermittelten Wert von 284,4 eV. Die nach der FTS an Co.75K bei H<sub>2</sub>:CO = 2:1, T = 225, 250 und 275°C aufgenommenen K 2p- und C 1s-Spektren sind neben einem Vergleichsspektrum des reinen Co.75K in Abb. 55b dargestellt. Das C 1s-Spektrum zeigt zwei ausgeprägte Peaks. Das Maximum bei niedrigerer Energie zeigt für alle Temperaturen die gleiche Position: 283,3 eV. Wesner et al. /130i/ sowie Dwyer et al. /130h/ ordneten einen C 1s-Peak bei 283,5 eV nach der CO-Hydrierung an Eisen einem carbidischen Kohlenstoff zu. Weiter unten zu berichtende Versuche bestätigen für Cobalt eine Zuordnung des 283,3 eV-Peaks zu carbidischem Kohlenstoff. Der C 1s-Peak bei höheren Bindungsenergien verschiebt sich mit steigender Temperatur von 285,2 eV bei 225°C über 285,6 eV bei 250°C zu 284,8 eV bei 275°C. Die Verschiebung verläuft also erst zu höheren und dann zu niedrigeren Bindungsenergien. Mit steigender Temperatur nimmt die abgeschiedene Kohlenstoffmenge zu, die Kaliummenge (K2p - E<sub>B</sub> = 293,5 eV) verringert sich.

Der Zusammenhang zwischen der Synthesegaszusammensetzung bei der FTS (250°C) und den nachweisbaren Kohlenstoffarten soll für Co.0K bzw. Co.75K anhand der Abb. 58 diskutiert werden. Für Co.0K (s. Abb. 56a) wird mit steigendem CO-Partialdruck das Zusammenwachsen von anfänglich 2 Peaks bei H<sub>2</sub>:CO = 20:1 mit Maxima bei 285,4 und 282,9 eV zu einem breiten Peak bei H<sub>2</sub>:CO = 1:1 mit einem Maximum bei 284,2 eV beobachtet. Gleichzeitig nimmt die abgeschiedene Kohlenstoffmenge zu. An Co.75K (s. Abb. 56b) wird kein Zusammenwachsen der 2 Peaks beobachtet. Sie behalten konstante Positionen bei 283,3 bzw. 285,5 eV. Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse beider Peaks zeigt, daß von H<sub>2</sub>:CO = 20:1 zu 5:1 der Peak niedrigerer Energie relativ an Bedeutung gewinnt. Ein Wechsel zu H<sub>2</sub>:CO = 2:1 und 1:1 zeigt den umgekehrten Trend, wenn auch bei H<sub>2</sub>:CO = 20:1 erhaltene Dominanz des Peaks bei höherer Energie nicht wiedererhalten wird. Der Peak bei 289 eV ist nahe der C 1s Bindungsenergie, welche für adsorbiertes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf Fe /134,135/ und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Proben /137/ beobachtet wurde. Dieser Peak wird daher einer Carbonatspezies zugeordnet.



**Abb. 56:** K2p- und C1s-Röntgenphotoelektronenspektren einer undotierten (a) sowie einer mit 0,75 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie (b) nach 90 Minuten CO-Hydrierung ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) mit verschiedenen Synthesegasen ( $\text{H}_2:\text{CO} = 20, 5, 2, 1$ ).

Die Wirkung der Alkalidotierung auf die Oberflächenbeschaffenheit nach der CO-Hydrierung bei 250°C, H<sub>2</sub>:CO = 5:1 geht aus Abb. 57 hervor. Bei Co.0K wird ein sehr breites C 1s-Signal beobachtet. Mit zunehmender Alkalidotierung werden aus einem bei Co.075K noch einzelnen Peaks schon bei Co.31K deutlich zwei Peaks erkennbar. Während die Position des carbidischen Kohlenstoff-Peaks bei zunehmender Alkalidotierung gleich bleibt, verschiebt sich die Position des Peaks der höheren Energie von 285,0 eV bei Co.17K zu 285,5 eV bei Co.75K.

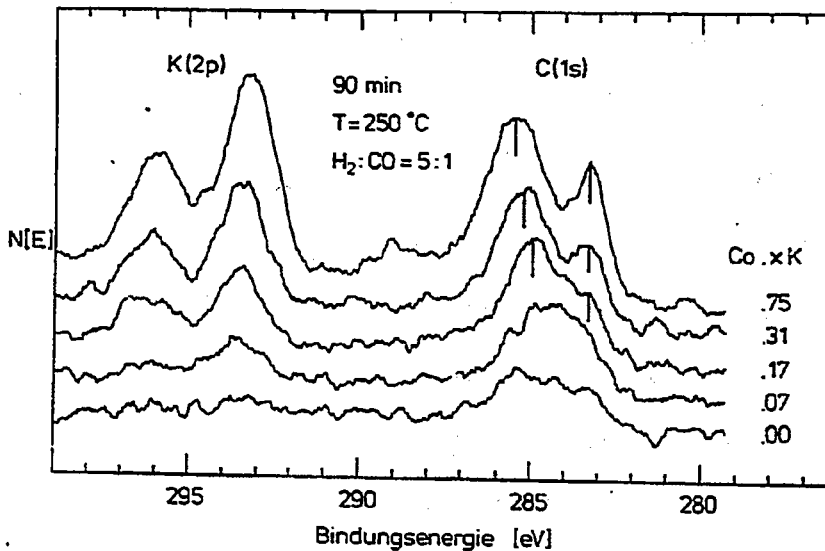
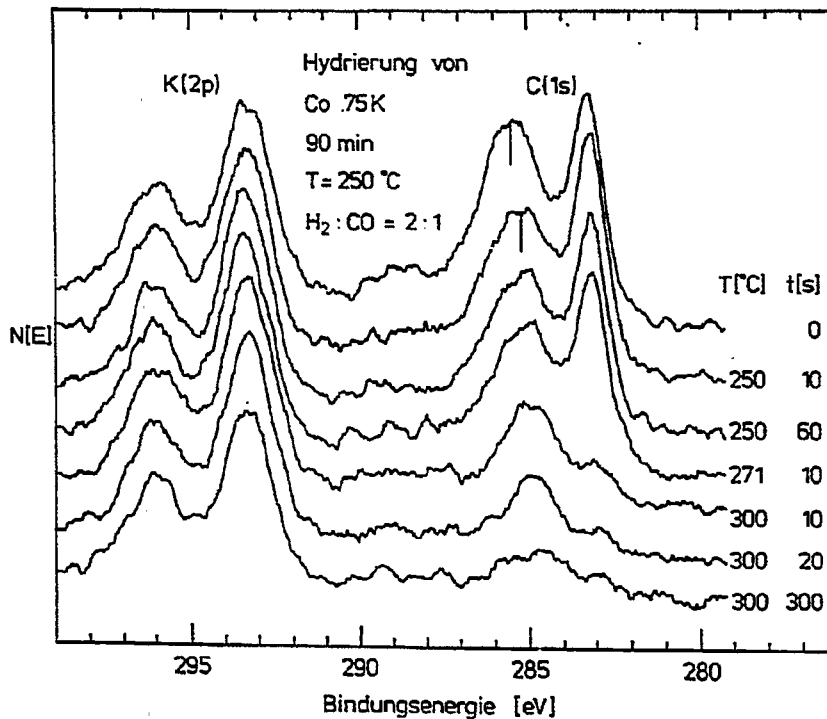


Abb. 57: K2p- und C1s-Röntgenphotoelektronenspektren einer undotierten, sowie einer mit 0,075, 0,175, 0,31 und 0,75 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie nach 90 Minuten CO-Hydrierung (T = 250°C, H<sub>2</sub>:CO = 5:1, P = 0,1 MPa).

Es wurde versucht, durch unterschiedliche Behandlung der gebrauchten Cobaltfolie einzelne Kohlenstoffarten zu isolieren. Am auffälligsten ist, daß unter hydrierenden Bedingungen der Peak des carbidischen Kohlenstoffs verschwindet. Ein AE-Spektrum von C (KLL) bestätigt dies /130e/ (s. Abb. 75, Anhang I). Dem geht eine leichte Reduzierung der Kohlenstoffart mit der höheren Bin-



dungsenergie voraus. Der graphitische Kohlenstoff wird am schwersten weghydriert. Beispielsweise führt die Hydrierung der gebrauchten Co.75K-Folie bei 250 und 271°C zu einer Intensitätsverminderung des höherenergetischen Peaks (s. Abb. 58). Damit verbunden ist eine Positionsverschiebung dieses Peaks von 285,6 eV auch 285,1 eV. Eine 10 Sekunden anhaltende Hydrierung bei 300°C führte zu einer starken Reduzierung der carbidischen Kohlenstoffmenge. Erst nach längerer Hydrierung bei 300°C wird eine weitere Reduzierung der Kohlenstoffmenge beobachtet. Die hydrierende Behandlung einer gebrauchten undotierten Folie zeigt einen ähnlichen Trend. Wegen des dominierenden graphitischen Peaks äußert sich die Weghydrierung des carbidischen Kohlenstoffs hier in einer Verkleinerung der Halbwertsbreite dieses Peaks.



**Abb. 58:** K2p- und C1s-Röntgenphotoelektronenspektren einer mit 0,7 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie, welche nach 90 Minuten CO-Hydrierung (T = 250°C, H<sub>2</sub>:CO = 2:1, P = 0,1 MPa) bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange im H<sub>2</sub>-Durchfluß behandelt wurde.

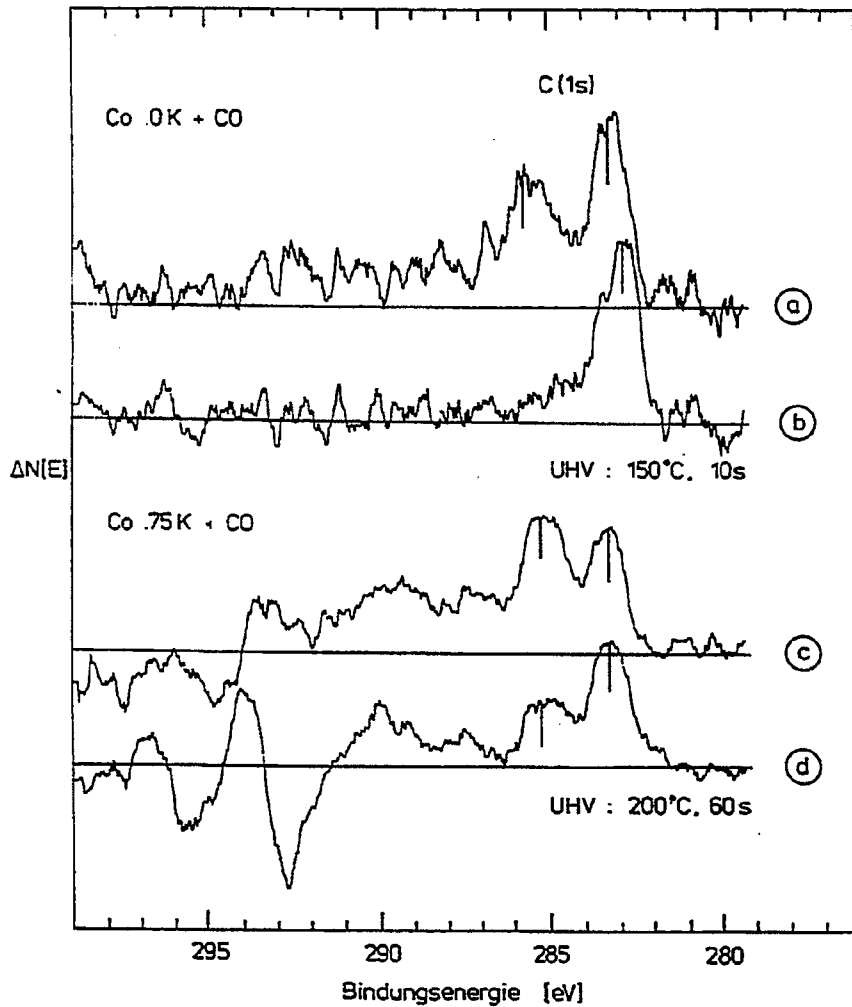
Neben der Hydrierung bietet das Heizen auf 200°C im UHV eine weitere Möglichkeit, die Kohlenstoffart mit der höheren C 1s-Energie teilweise selektiv zu entfernen. Verläuft die Intensitätsverkleinerung des K 2p-Peaks parallel zur Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs, so sieht man umgekehrt bei der Weghydrierung der Kohlenstoffspezies kein Anwachsen der K 2p-Peak-Intensität.

Oberblickend läßt sich sagen, daß an der undotierten Cobaltfolie vorwiegend graphitischer Kohlenstoff neben wenig carbidischem Kohlenstoff nachgewiesen wurde. K-Dotierung bewirkt die bevorzugte Bildung carbidischen Kohlenstoffs neben erheblichen Anteilen einer Kohlenstoffart mit einer höheren Bindungsenergie (um 285,5 eV). Eine Temperaturerhöhung der FTS bewirkt auch an der dotierten Folie eine verstärkte Graphitbildung, was den Peak bei der höheren Energie zu kleineren Werten verschiebt. Während eine Veränderung von wasserstoffreichen zu wasserstoffarmen Synthesegasen eine Vergrößerung des Carbidgehalts am gesamten nachgewiesenen Kohlenstoff zur Folge hat, kann keine Anteilsverschiebung zwischen graphitischem Kohlenstoff und demjenigen mit der höheren C 1s-Bindungsenergie nachgewiesen werden.

Wesner und Bonzel /130i/ korrelierten einen Peak bei 285,5 eV, den sie nach der CO-Hydrierung ( $T = 225^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 20:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer K-dotierten Fe-Folie beobachteten, mit dem  $\alpha$ -Wert des Syntheseprodukts. Nach Meinung der Autoren wird dieser Peak durch polymere Kohlenwasserstoffspezies verursacht. Dwyer und Hardenbergh /130j/ interpretierten das Röntgenphotoelektronenspektrum eines bei 305°C und 0,7 MPa für 16 Stunden im Synthesegasdurchfluß ( $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ) desaktivierten Eisenpulvers durch Oberlagerung der Peaks von überwiegend graphitischem Kohlenstoff (284,6 eV) mit etwas carbidischem Kohlenstoff (283,3 eV) und wenig Kohlenstoff, den sie einer Polymethylenspezies (285,3 eV) zuordneten. Eigene Messungen für Octacosan ( $\text{C}_{28}$ ) auf der Cobaltfolie ergaben eine Bindungsenergie von 285,7 eV.

Diese Bindungsenergie wurde ebenfalls für molekular adsorbiertes CO an der undotierten Cobaltfolie gefunden. Abb. 59a zeigt das C 1s-Differenzspektrum einer Cobaltfolie, die bei 275°C für 10 Sekunden in reinem CO behandelt wurde, mit einer reinen Folie. Neben dem carbidischen Kohlenstoff (Bindungsenergie = 283,3 eV) wird mit einer Bindungsenergie von 285,7 eV molekular

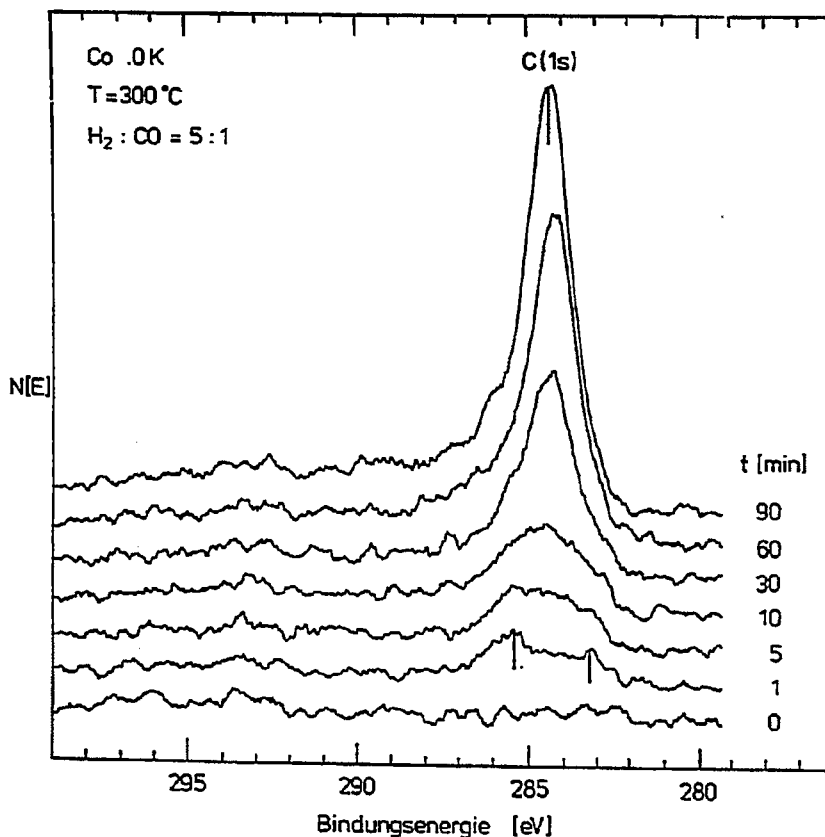
adsorbiertes CO charakterisiert. UHV-Behandlung (150°C, 10 Sekunden) bewirkt die Entfernung des molekular adsorbierten CO (s. Abb. 59b).



**Abb. 59:** Differenz-C 1s-röntgenphotoelektronenspektren der undotierten und einer mit 0,75 Monolagen K dotierten Cobaltfolie mit der jeweiligen CO-behandelten ( $T = 275^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ , 10 s) Cobaltfolie (a,c), sowie mit der jeweiligen daraufhin im UHV erhitzten ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ , 10 s bzw.  $200^{\circ}\text{C}$ , 60 s) Cobaltfolie (b,d).

Oberleiten von Kohlenmonoxid über eine mit 0,75 Monolagen K dotierte Cobaltfolie bewirkt ebenfalls die molekulare und dissoziative Adsorption von CO. Abb. 59c zeigt das Differenzspektrum einer bei 275°C für 10 Sekunden im CO-Strom behandelten K-dotierten Cobaltfolie, mit einer frischen K-dotierten Folie. Das molekular adsorbierte CO zeigt eine C 1s-Bindungsenergie von 285,3 eV. Neben diesem Peak wird ein sehr breites Signal bis zu 294,3 eV beobachtet. Eine UHV-Behandlung bewirkt selbst bei 200°C und für 60 Sekunden noch keine vollständige Entfernung des molekular adsorbierten CO (s. Abb. 59d). Ein Vergleich der adsorbierten Kohlenstoffmenge an der undotierten mit der an der dotierten Folie zeigt nur dann eine quantitative Gleichsetzung, falls an der dotierten Folie (s. Abb. 59a) das sehr breite Signal um 290 eV bis zu 293,4 eV mitintegriert wird. Während die Menge des molekular adsorbierten CO gleich ist, bildet sich an der undotierten Folie wesentlich mehr carbidischer Kohlenstoff. Ein qualitativ anderer Zustand des molekular adsorbierten CO an der undotierten sowie an der dotierten Folie zeigt sich zum einen in einer um 0,4 eV zu kleineren Werten verschobenen Bindungsenergie sowie einem Desorptionsverhalten, was auf eine wesentlich stärkere Bindung des CO schließen läßt.

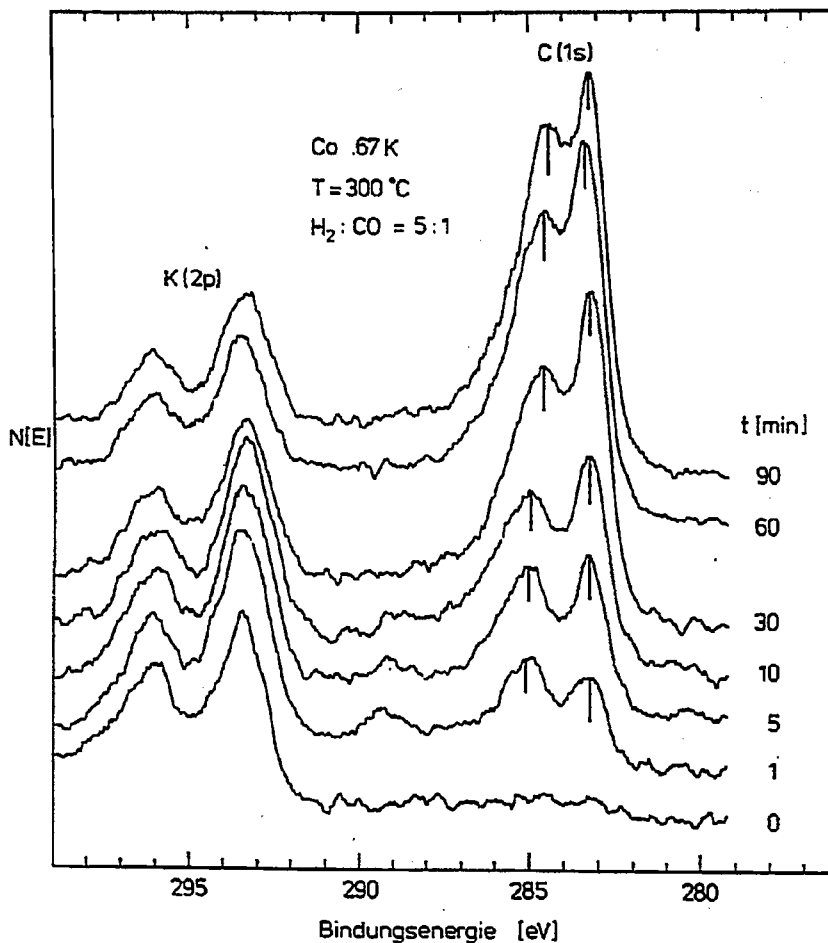
In der vorliegenden Arbeit ist kein einfacher Zusammenhang zwischen der Produktverteilung der FTS und den nachgewiesenen Kohlenstoffarten herzustellen. Sollte der C 1s-Peak nahe 285,6 eV einer polymethylenartigen Kohlenwasserstoffspezies entsprechen, müßte dieser Peak bei verstärktem Kettenwachstum intensiver werden. Da dieser mit einem graphitischen Peak bei 284,4 eV überlappt, sind genaue Aussagen zum jeweiligen Anteil beider Kohlenstoffarten nur durch Entfaltung der Spektren möglich. Es können nur qualitative Aussagen gemacht werden. Zwar verschiebt sich der höher energetische Peak am Co.75K von dem 275 zum 250°C-Versuch (s. Abb. 55b) zu höheren Energien, was auf einen höheren Anteil eines potentiellen Polymethylen-Peaks deuten würde, doch ist dieser Trend nicht beim Wechsel von wasserstoffreichen zu wasserstoffarmen Synthesegasen (s. Abb. 56b) zu beobachten. In beiden Fällen wird eine Erhöhung des  $\alpha$ -Wertes beobachtet, also die verstärkte Produktion höherer Kohlenwasserstoffe. Ein Aufheizen der Co.75K-Proben im UHV ( $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) bei  $\text{H}_2:\text{CO} = 20:1$ ,  $5:1$  und  $1:1$ , ergab jeweils eine deutliche Reduzierung des Peaks bei der höheren Energie. Gleichzeitig nahm die O1s ( $E_B = 531,75 \text{ eV}$ )-Peakintensität ab, so daß dieser Peak dem molekular adsorbierten CO zugeschrieben wird.



**Abb. 60:** C1s-Röntgenphotoelektronenspektrum einer undotierten Cobaltfolie vor den katalytischen Versuchen und nach 1, 5, 10, 30, 60 und 90 Minuten CO-Hydrierung ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

Zum Studium der zeitlichen Veränderung der Folienoberfläche während der Versuchsserien wurde die FTS in bestimmten Abständen unterbrochen, die Folie im Synthesegasdurchfluß abgekühlt und in der UHV-Kammer elektronenspektroskopisch untersucht. Es soll hier die FTS-begleitende ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) Oberflächenanalyse einer undotierten und einer mit 0,65 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie besprochen werden. An der undotierten Folie (s. Abb. 60a) wird schon kurz nach Synthesebeginn (1 Minute) eine signifikante Kohlenstoffabscheidung gesehen. Während nach 1 Minute deutlich 2 Peaks (283,3 eV und 285,4 eV) beobachtet werden können, wächst mit fortschreiten-

der Versuchsdauer immer stärker ein dritter Peak zwischen diesen beiden heraus. Daher überlagern die ursprünglichen 2 Peaks im Laufe der Versuchsdauer mit dem dritten zu einem breiten Peak, welcher mit der Zeit ständig seine Halbwertsbreite verkleinert und ein ausgeprägtes Maximum bei 284,4 eV zeigt.



**Abb. 61:** K2p- und C1s-Röntgenphotoelektronenspektrum einer mit 0,67 Monolagen K bedeckten Cobaltfolie vor den katalytischen Versuchen und nach 1, 5, 10, 30, 60 und 90 Minuten CO-Hydrierung ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

An der dotierten Folie (s. Abb. 61) sieht man, daß während der carbidische Kohlenstoffpeak (283,3 eV) über die Versuchsdauer hinaus seine Position nicht verändert, der höherenergetische Peak von 285,2 eV nach 1 Minute zu 284,5 eV nach 90 Minuten Synthesebetrieb verschoben wird. Gleichzeitig nimmt der gesamte abgeschiedene Kohlenstoff zu; die Fläche des K 2p-Peaks nimmt ab.

Vergleicht man den Verlauf der Kohlenstoffabscheidung mit dem der Methanbildungsaktivität (s. Abb 62), so sieht man in beiden Fällen einen Anstieg der Kohlenstoffabscheidung mit dem Abfall der Aktivität. Die Kohlenstoffabscheidung und der Aktivitätsabfall verlaufen jedoch nicht unbedingt proportional zueinander.

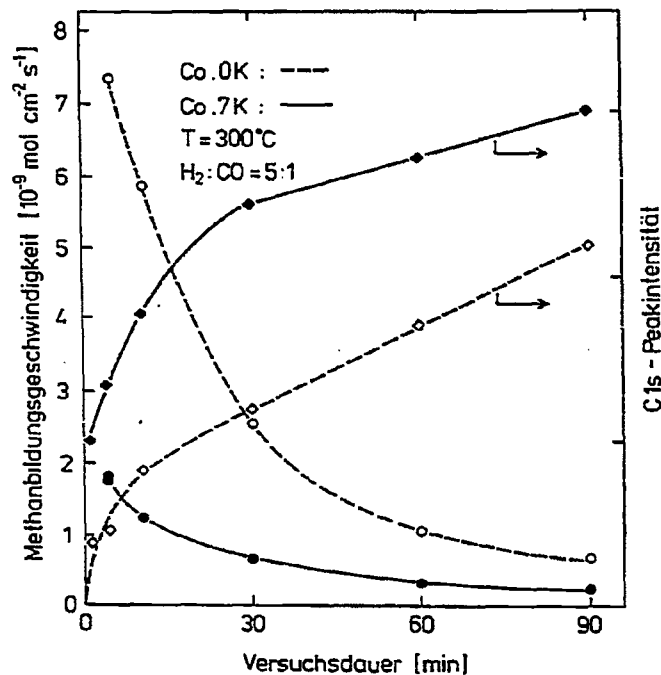
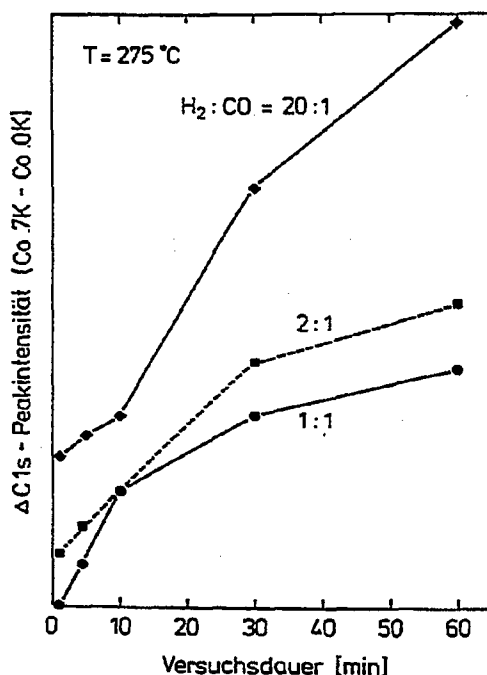


Abb. 62: Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit und der nachgewiesenen Kohlenstoffmenge von der Versuchsdauer, bei der CO-Hydrierung ( $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 5:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer undotierten (---o---) und an einer mit 0,67 Monolagen K bedeckten (-•-) Cobaltfolie.

Cobalt braucht im Gegensatz zum Eisen /130j/ nicht erst eine carbidische Phase auszubilden, um seine volle Aktivität zu haben. Die carbidische Phase scheint im Gegenteil bei Cobalt kein Katalysator zu sein. Nach Entfernen des carbidischen Kohlenstoffs durch Hydrierung zeigten die erneuten Syntheseveruche eine deutlich höhere Aktivität des Katalysators als vor der Hydrierung. Allerdings konnte hierbei die Anfangsaktivität nicht erreicht werden.

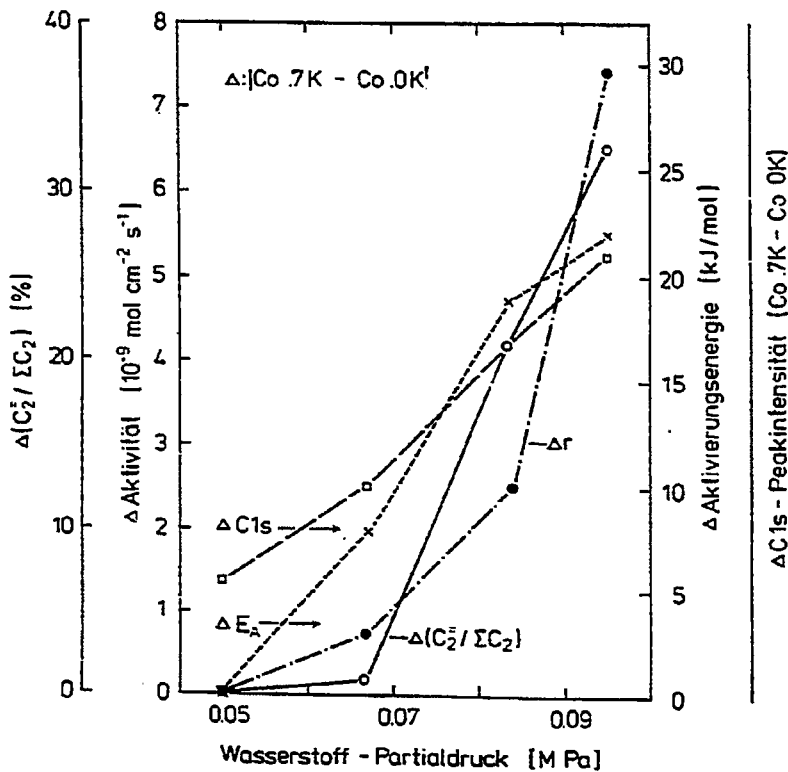
Die abgeschiedene Kohlenstoffmenge an der dotierten Folie ist ständig größer als an der undotierten (s. Abb. 62). Eine Auswertung der C 1s-Spektren bei unterbrochener CO-Hydrierung (275°C) an Co.0 K bzw. Co.75K ergibt für die verschiedenen Synthesegase die in Abb. 63 dargestellten Differenzbeträge der C 1s-Peakintensitäten als Funktion der Versuchsdauer.



**Abb. 63:** Differenz der nachgewiesenen Kohlenstoffmenge bei der CO-Hydrierung ( $T = 275^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer undotierten Cobaltfolie, mit derjenigen an einer dotierten (0,7 Monolagen K) Cobaltfolie in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.



Hier steigt bei allen Mischverhältnissen die an der dotierten Folie gegenüber der an der undotierten Folie zusätzlich adsorbierte Kohlenstoffmenge mit der Versuchsdauer. Der gleiche Trend wird beim Übergang von einem Synthesegas mit kleinem  $H_2:CO$  zu einem mit hohem  $H_2:CO$ -Verhältnis sichtbar. Dies entspricht dem oben beschriebenen Experiment, wonach in reinem  $CO$  die dotierte Folie eher weniger als gleich viel Kohlenstoff adsorbiert gegenüber der undotierten Folie. Eine die Kohlenstoffabscheidung promotierende Wirkung des  $K$  wird also umso sichtbarer je wasserstoffreicher das Synthesegas ist.



**Abb. 64:** Differenz der Aktivierungsenergie, C1s-Peakintensität, Aktivität und Ethylenselektivität (alles zur Zeit maximaler Aktivität) bei der  $CO$ -Hydrierung ( $T = 275^\circ C$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an einer undotierten Cobaltfolie mit denjenigen Werten, erhalten an einer mit 0,7 Monolagen  $K$  bedeckten Cobaltfolie, in Abhängigkeit von der Synthesegaszusammensetzung.

Dies kann man dadurch erklären, daß das CO-Adsorptionsgleichgewicht an der promotierten Folie bei niedrigen CO-Partialdrücken stärker zu adsorbierten Spezies verschoben ist, als an der unpromotierten. Mit steigendem CO-Partialdruck verschiebt sich diese Differenz zu Gunsten der unpromotierten Folie, da hier keine Adsorptionsstellen durch K blockiert sind. Abb. 64 zeigt Differenzwerte, wie sie für die Aktivierungsenergie der Methanbildung, der Aktivität, der Ethylenselektivität sowie der adsorbierten Kohlenstoffmenge zwischen der undotierten und der K-dotierten (0,7 MLK) Cobaltfolie erhalten werden (alles zur Zeit maximaler Aktivität), als Funktion des H<sub>2</sub>-Partialdruckes. Für alle Parameter wird der gleiche zu wasserstoffreichen Synthesegasen hin ansteigende Trend beobachtet. Offenbar steigt die Beeinflussung der Fischer-Tropsch-Synthese durch K mit dem Wasserstoffpartialdruck des Synthesegases.

Anhand der XPS-Daten ist es nicht möglich, eine Erklärung für die Steigerung der Aktivierungsenergie mit dem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis zu geben. Ein Vergleich des C1s-Spektrums zum Zeitpunkt maximaler Aktivität am Co.75K bei der CO-Hydrierung (T = 275°C) mit H<sub>2</sub>:CO = 20:1 mit demjenigen bei H<sub>2</sub>:CO = 2:1, zeigt keine bedeutenden Veränderungen. Ein Vergleich des C1s-Spektrums nach 5 Minuten Versuchsdauer (T = 300°C, H<sub>2</sub>:CO = 5:1) von Co.0K mit demjenigen von Co.67K (s. Abb. 60, 61) zeigt demgegenüber einen Anstieg sowohl des carbidischen Kohlenstoffanteils wie auch des molekular adsorbierten CO an der dotierten Folie. Eine mögliche Interpretation ist, daß an der dotierten Folie die CO-Dissoziation oder die Carbid-Hydrierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während an der reinen Folie dies die Hydrierung einer  $\text{CH}_x$ -Spezies ( $E_B$  an Fe(100) = 283,9 eV /130e/) ist.

## 4. Diskussion

### 4.1. Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Charakterisierung der Cobaltspezies im aktiven Katalysator wurden mehrere Methoden herangezogen: thermogravimetrische Analysen, Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie sowie H<sub>2</sub>- und CO-Chemisorption. Mittels thermogravimetrischer Analyse konnte nachgewiesen werden, daß Cobalt bei der Aktivierung nur zum Teil zum Metall reduziert wird. Die ermittelten Reduktionsgrade variieren von 2 % bei CoNaY bis zu 100 % bei den Silicaproben. Bei den imprägnierten Zeolithen liegen sie um 70 %. Die Imprägnierung oder Aktivierung führt offenbar zu einem teilweisen Ionenaustausch, der die Kationen gegenüber einer Reduktion stabilisiert.

Durch Chemisorptionsexperimente, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung wurde versucht, Aufschluß über die Größe der Metallteilchen zu erhalten. Tabelle 19 faßt die Dispersionen zusammen, die erhalten werden bei Extrapolation der H<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen (s. Abschnitt 3.2.2.) bzw. der CO-Differenzisothermen (s. Abschnitt 3.2.3.) auf 0 Pa. Für die CO-Differenzisothermen wurden auch die Werte aufgenommen, die man erhält, falls die Sättigungsbelegung bei 15 kPa angesetzt wird. Die Stöchiometrie von Adsorbat zu Oberflächenmetallatom wurde sowohl für atomar adsorbiertes H als auch für CO gleich 1:1 gesetzt. Außerdem wurde der thermogravimetrisch ermittelte Reduktionsgrad berücksichtigt, indem die chemisorbierten Gasmengen nur auf reduzierbares Co bezogen wurden.

Die Zusammenfassung der anderen Charakterisierungsdaten wie sie im Rahmen einer Diskussion von Aktivitäten und Selektivitäten nötig sind stehen in Tabellen 21 und 22.

Es werden beträchtliche Unterschiede zwischen den Dispersionen verschiedener Katalysatoren gefunden (s. Tabelle 19) Während die Dispersion bei Co/Y geringer als 0,1 % ist, beträgt sie bei Co/ZSM5 mehr als 15 %. Auch stimmen die nach der H<sub>2</sub>- und CO-Adsorption gefundenen Dispersionen nicht immer überein. So ist die nach der H<sub>2</sub>-Adsorption berechnete Dispersion des unpromotierten Silicakatalysators wesentlich größer als die nach der Adsorption bestimmte. Beim Chabasit-Erionit wird der umgekehrte Fall beobachtet. Da diese

Katalysatoren nach der gleichen Methode hergestellt wurden, muß bezweifelt werden, ob sich die Chemisorptionsdaten zur Ermittlung der Metalldispersionen eignen. Da die H<sub>2</sub>-Adsorption ein aktivierter Prozeß ist /115/, wurde sie bei 140°C vorgenommen. Die optimale Adsorptionstemperatur kann jedoch je nach Träger verschieden sein /116/. Die Stöchiometrie H<sub>ads</sub>:Co ist nur dann 1:1, wenn Wasserstoff bei der optimalen Temperatur adsorbiert wird.

Tabelle 19: Metalldispersion in % nach Chemisorptionsdaten:

- a) H<sub>2</sub>-Isotherme auf 0 Pa extrapoliert,
- b) CO-Isotherme auf 0 Pa extrapoliert,
- c) CO-Isotherme auf 15 KPa interpoliert.

Katalysator	S	SNa	Ae	AeK	A	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y
a	11,7	2,5	5,3	3,6	1,9	1,4	8,7	4,0	16,7	3,2	7,9	<0,1
b	2,8	2,7	4,1	1,4	*)	*)	*)	31,8	15,9	2,4	<0,1	<0,1
c	3,6	3,2	4,4	2,5	*)	*)	*)	33,3	15,6	6,2	0,3	0,2

\*) keine Chemisorptionsmessungen ausgewertet (s. Abschnitt 3.2.3.)

Wenn man von den alkalidotierten Katalysatoren sowie den Zeolithen A und Y absieht, liegen die in Tabelle 19 zusammengefaßten Dispersionen im Mittel bei etwa 8 %. Dies entspricht nach Gleichung (13) /115c/ einem mittleren Durchmesser der Metallpartikel von 12 nm.

$$d = 6,59 \times S/D \quad (13)$$

mit  $s = 14,6 \text{ Atome/nm}^2$  für kubisch dichte Packung,  
 D = Dispersion in %,   
 d = Durchmesser der Metallcluster in nm.

Im besonderen Fall des Co/ZSM5-Kontaktes führt die Dispersion von etwa 15 % mit Gleichung (13) zu einem mittleren Co-Teilchendurchmesser von 6 nm. Diese Befunde stehen mit den in Abschnitt 3.2.6. aufgeführten TEM-Untersuchungen insofern im Einklang, als im TEM die sehr kleinen Teilchen schwierig nachzuweisen sind und die Chemisorptionsdaten Minimalwerte der Dispersion liefern, da Stöchiometrie und optimale Bedingungen nicht bekannt sind. Es zeigte sich jedoch, daß die meisten Proben zu heterogen oder zu dicht sind, als daß im TEM ein eindeutiger Unterschied zwischen Co-Cluster und Träger gefunden werden könnte. Große Partikel, die sich vom Untergrund abheben, erzeugten Elektronenbeugungsmuster, die weder auf Cobaltmetall noch auf Cobaltoxid schließen lassen. Lediglich Aerosil erwies sich als so homogen und feinkörnig, daß an einer reduzierten Probe vorhandene Co-Cluster in der Größe von 1 - 8 nm erkannt werden müßten. Dies entspricht einer Dispersion von 96 - 12 %. Da in den Röntgendiffraktogrammen keine Reflexe von metallischem Cobalt zu beobachten sind, kann die Röntgenlinienverbreiterungsmethode zur Bestimmung der Metallteilchengröße nicht angewandt werden. Für die TEM-Untersuchungen wie auch für die Röntgendiffraktometrie ist allerdings zu bedenken, daß durch den Proben transfer an Luft, die Metallteilchen anoxidiert sein können, was eine Reduzierung des Kontrastes im TEM und eine Beeinflussung der Röntgenstrahlreflexe zur Folge hat.

Daß das metallische Cobalt als der hauptsächliche Katalysator anzusehen ist, geht aus kombinierten oberflächenanalytischen und reaktionskinetischen Versuchen hervor. Das selektive Entfernen des sich während der CO-Hydrierung bildenden carbidischen Kohlenstoffs (C 1s Bindungsenergie: 283,3 eV) bewirkt bei einer anschließenden Wiederaufnahme der CO-Hydrierung eine Erhöhung der Aktivität. Die teilweise Entfernung des als molekular adsorbierten CO interpretierten Kohlenstoffs (C 1s Bindungsenergie: undotierte Folie: 285,7 eV; K-dotierte Folie: 285,3 eV), führt zu keiner signifikanten Aktivitätsveränderung. Das Maximum des Co  $2p_{3/2}$ -Peaks (CO  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie der reinen Folie: 778,1 eV) verschiebt sich während der CO-Hydrierung maximal zu 0,1 - 0,2 eV höheren Werten. Auch die Halbwertsbreite bleibt konstant.

#### 4.2. Porendiffusion

Es erhebt sich die Frage, inwiefern die in Abschnitt 3.4. und 3.5. beschriebenen reaktionskinetischen Daten, alleine durch die chemischen Reaktionen zu erklären sind, oder ob die Reaktionsgeschwindigkeiten durch Porendiffusion mitbestimmt werden. Nach Weisz /138/ herrscht Diffusionskontrolle für eine Reaktion n-ter Ordnung, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \frac{r R^2}{c D_{\text{eff}}} &> 1 && \text{für } n = 1 \\ &> 0,6 && \text{für } n > 1 \end{aligned} \quad (14)$$

mit  $r$  = Reaktionsgeschwindigkeit in  $\text{mol}/\text{cm}^3$   
 $R$  = Radius des Katalysatorkorns in  $\text{cm}$   
 $c$  = Konzentration des Stoffes, auf den sich  $D_{\text{eff}}$  bezieht in  $\text{mol}/\text{cm}^3$   
 $D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient in  $\text{cm}^2/\text{s}$

In erster Näherung kann man die CO-Hydrierung als erster Ordnung in  $\text{H}_2$  und nullter Ordnung in CO ansehen, s. Tabellen 8 und 10. Weiterhin gilt nach Pollard und Present /139/

$$D_{\text{eff}} = 1 / (1/D_{\text{K,eff}} + 1/D_{12,\text{eff}}) ,$$

mit  $D_{12,\text{eff}} = \frac{D_{12} \theta}{\sigma} ,$

und  $D_{\text{K,eff}} = 19400 \frac{\theta^2}{\sigma S \rho} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} ,$

mit  $\theta$  = Porosität des Katalysators,  
 $\sigma$  = Tortuosität des Katalysators,  
 $M$  = Molekulargewicht des Stoffes, auf den sich die Diffusionskoeffizienten beziehen,  
 $\rho$  = Schüttdichte des Katalysators,  
 $S$  = Oberfläche des Katalysators,  
 $D_{12,\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient des Gases 1 diffundierend in Gas 2 in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  
 $D_{\text{K,eff}}$  = effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient in  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Im folgenden werden extreme Werte für obige Gleichungen eingesetzt. Die Angaben beziehen sich auf die nichtzeolithischen Trägerkatalysatoren mit  $H_2$  als diffundierendem Gas.

$$\begin{aligned}D_{12} &= 0,7 \text{ cm}^2/\text{s} \\ \theta &= 0,5 \\ \sigma &= 6 \\ M &= 2 \text{ g} \\ T &= 523 \text{ K} \\ S &= 10^6 \text{ cm}^2 \\ \rho &= 1 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned}D_{12,\text{eff}} &= 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} , \\ D_{K,\text{eff}} &= 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} .\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}r &= 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s}) , \\ R &= 10^{-2} \text{ cm} , \\ C &= 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3 ,\end{aligned}$$

erhält man

$$\frac{10^{-5} (10^{-2})^2}{10^{-5} 1,1 \cdot 10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-3} < 1 .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte demnach durch die Oberflächenreaktion bestimmt werden. Die gleiche Schlußfolgerung muß aus den gemessenen Werten der relativ hohen Aktivierungsenergien (s. Tabelle 9) gezogen werden, da beim Auftreten von Porendiffusionskontrolle die scheinbare Aktivierungsenergie nur die Hälfte der wahren Aktivierungsenergie beträgt.

Bei den zeolithischen Trägerkatalysatoren dürfen die hohen Aktivierungsenergien (s. Tabelle 7) nicht unbedingt als Hinweis auf eine nicht porediffusionskontrollierte Reaktion angesehen werden. Die Poren in molekularen Dimensionen bewirken eine stark aktivierte "konfigurationelle" Diffusion /140/. Für die Diffusion von Wasserstoff in Zeolith 3A wurde ein Diffusionskoeffizient von  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  mit einer Aktivierungsenergie von 41,4 kJ/mol bestimmt /141/. Dann gilt:

$$D_{\text{eff}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \exp(-41400/(8,314 \cdot 523)) = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Durch Einsetzen in Gleichung (14) erhält man:

$$\frac{10^{-7} (2,5 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-5} \cdot 3,3 \cdot 10^{-10}} = 2 > 1$$

Es wurde hierbei ein Teilchendurchmesser von 5  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 17) und eine Reaktionsgeschwindigkeit von  $10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$  angenommen. Falls die CO-Hydrierung an Metallclustern in den Zeolithen stattfindet, liegen demnach die Versuche an der Grenze zur Porendiffusionskontrolle.

#### 4.3. Versuche zur Fischer-Tropsch-Synthese

Die Diskussion der in Abschnitt 3 vorgestellten Ergebnisse umfaßt die Bewertung der reaktionskinetischen Daten sowie deren Abhängigkeit von Katalysatoreigenschaften und reaktionstechnischen Parametern.

Tabelle 20: Temperaturen gleicher Aktivität ( $r = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Katalysator	S	SNa	Ae	AeK	1A	2A	CE	Z	Si	M	Y
T [°C]	219	258	225	245	302	256	274	274	264	264	291

In einem Vergleich der Aktivitäten fällt auf, daß die zeolithischen Kontakte durchweg geringere Aktivitäten besitzen als die undotierten Kontakte aus amorphem  $\text{SiO}_2$  (s. Tabelle 20). Die äußere Oberfläche der Zeolithe macht nur etwa 5 % der Gesamtoberfläche aus. Zur Imprägnierung wurde eine konzentrierte Cobaltnitratlösung verwandt, so daß sich unter Umständen nur eine kleine Dispersion des Metalls ausgebildet hat. Dies würde sowohl die Aktivitäten als auch die Chemisorptionsdaten erklären. Dermaßen große Cluster (> 25 nm) konnten jedoch elektronenmikroskopisch nicht beobachtet werden. Eine thermogravimetrisch ermittelte nur unvollständige Reduktion des aufgetragenen Co-



balts läßt auf eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung schließen. Es ist bekannt, daß Cobalt bevorzugt Spinelle und andere Mischoxide bildet. Lapidus /142/ nimmt an, daß ein Elektronentransfer von metallischem Cobalt hin zu oxidischen Spezies eintritt.



Jacobs /94/ interpretierte eine geringere Methanisierungsaktivität von Ru/Zeolith-Kontakten gegenüber konventionellen Ru-Trägerkatalysatoren durch eine verstärkte Elektronenakzeptorfähigkeit der Zeolithe. Zudem führt die Imprägnierung zu einem teilweisen Ionenaustausch. Thermogravimetrische Analysen zeigten, daß die ionenausgetauschten Cobaltkationen im Wasserstoffstrom bei 440°C nur zum Teil reduziert werden. Bei den siliciumreichen Zeolithen ist dies jedoch in der Weise nicht möglich. Trotzdem wird auch bei Co/ZSM5 und Co/Silicalit nur eine eher geringe Aktivität festgestellt. Ralek erklärte niedrige Aktivitäten von Eisenmetallkatalysatoren auf Basis der Zeolithe X und Y durch Wasseradsorption in den Zeolith-Poren /143/. Eine Erhöhung des H<sub>2</sub>O Partialdruckes führt nach Dry zu einem Aktivitätsabfall /2/. Die CO-Adsorptionsmessungen zeigen bei Raumtemperatur eine hohe Eigenadsorption der Zeolithe im Gegensatz zum Silica. Eine höhere lokale CO-Konzentration würde ebenfalls gegenüber den Silica-Kontakten einen Aktivitätsabfall bewirken. Allerdings müßte das Produktspektrum dann allgemein zu höheren und olefinreicheren Fraktionen hin verschoben sein, ähnlich den Produktspektren, welche am Silica-Kontakt bei niedrigem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis erreicht werden. Dies ist aber nur bei Co/Silicalit der Fall. Co/ZSM5 ist relativ sogar noch hydrieraktiver als Co/Silica.

Ein Vergleich der Produktverteilungen (s. Tabelle 21b) zeigt, daß die Hydrierfähigkeit in folgender Reihe zunimmt Si < A < Y < M < CE < Z. Dies zeigt sich gleichermaßen in einer Abnahme der Olefinselektivität und einer Zunahme des Methananteils in obiger Reihe. Daß die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ebenfalls in dieser Reihe abfällt, deutet auf eine geringer werdende Bedeutung der Olefinbildung als Kettenabbruchsreaktion hin (s. Tabelle 21b). Mit Ausnahme des Silicalits korreliert die obige Reihe mit dem Alkaligehalt des Kontaktes (s. Abb. 65). Die chemische Analyse des Silicalits zeigte, daß ein Großteil des Na<sup>+</sup>-Gehalts nicht durch AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> kompensiert

**Tabelle 21:** Charakterisierungsdaten der durch Imprägnierung hergestellten zeolithischen Cobaltkatalysatoren (Co-Gewichtsanteil  $\approx 3\%$ ) (a), sowie deren reaktionskinetischen Kenngrößen zur Fischer-Tropsch-Synthese ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) (b).

(a)

Katalysator	A*	CE	Z	Si	M	Y
Porenradius ( $\text{\AA}$ )	4,0	$\leq 3,6 \times 5,2$	5,5	5,5	$6,7 \times 7,0$	7,4
Kristallgröße [ $\mu\text{m}$ ]	2	1-10	5,7 (breite Verteilg.)	5,5	0,5-10 (Nadeln)	0,5
Spezif. Porenvolumen [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]**	0,02	0,24	0,15	0,17	0,02	0,32
$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	10	288	288	263	25	596
H/Co [%]	2,2	2,2	12,2	2,6	6,5	0,0
CO/Co [%]		17,5	10,5	1,9	0,0	0,0
Reduktionsgrad [%]	95	55	68	84	81	73
Si/Al	1,0	3,3	61,5	1300	5,5	2,4
Na-Konz. [Gew.%]	15,1	1,9	0,7	0,9	4,8	9,4

(b)

Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	7,4	3,3	3,3	4,1	5,2	2,6
$\alpha$	0,63	0,39	0,34	0,71	0,56	0,56
Selektivität [C-Atom %]						
$\text{CH}_4$	35	56	66	19	49	40
$\text{C}_2^{\equiv}/\Sigma\text{C}_2$	29	10	8	49	16	20
$\text{C}_3^{\equiv}/\Sigma\text{C}_3$	82	51	42	89	62	66
$\text{C}_4^{\equiv}/\Sigma\text{C}_4$	81	54	62	82	69	79
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \Sigma\text{C}_p)$	11	4	3	17	4	8

\*  $T = 260^\circ\text{C}$

\*\* Das hier angegebene spezifische Porenvolumen wurde der  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme entnommen. Es entspricht dem spezifischen Volumen des kondensierten  $\text{N}_2$  bei einem relativen Druck von 0,95 und 77 K

**Tabelle 22:** Charakterisierungsdaten der undotierten und Na- bzw. K-dotierten Co/Silica (S, SNa)- und Co/Aerosil (Ae, AeK)-Katalysatoren (Co-Gewichtsanteil = 3 %) (a), sowie deren reaktionskinetischen Kenngrößen zur Fischer-Tropsch-Synthese ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 0,3 - 1,0 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) (b).

(a)

Katalysator	S	SNa	Ae	AeK
Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	0,1-10	0,1-10	0,1	0,1
Spezif. Porenvolumen [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]*	0,37	0,28	0,24	0,24
$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	131	96	162	162
H/Co [%]	11,7	2,5	4,2	1,9
CO/Co [%]	2,8	2,7	3,2	1,1
Na-Konz. [Gew. %]	0,0	0,4	0,0	0,15

(b)

Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	30	6	19	11
$\alpha$	0,53	0,76	0,43	0,67
Selektivität [C-Atom %]				
$\text{CH}_4$	43	18	58	34
$\text{C}_2^{\equiv}/\Sigma \text{C}_2$	7	89	1	51
$\text{C}_4^{\equiv}/\Sigma \text{C}_4$	63	99	58	89
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \Sigma \text{C}_p)$	18	4	2	9

\* s. Fußnote Tabelle 21

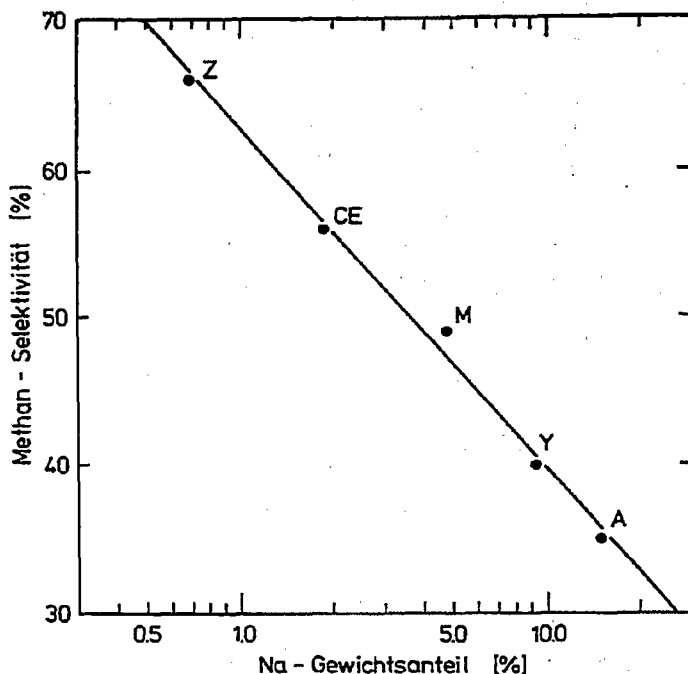


Abb. 65: Methanselectivität der Fischer-Tropsch-Synthese ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 3 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  imprägnierten und anschließend aktivierten Zeolith-Katalysatoren, als Funktion der Na-Konzentration.

wird. Es liegt also  $\text{Na}_2\text{O}$  im Silicalit vor. Versuche zur Alkalidotierung von Cobalt auf amorphem Silica ergaben eine FTS-Produktverteilung, wie sie bei Silicalit beobachtet wird. Eine hohe scheinbare Aktivierungsenergie bei Co/Silicalit ist ein weiteres Indiz für eine starke Alkalipromotion. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien zwischen Alkali-dotierten und nicht dotierten Silica-Katalysatoren zeigt durchweg höhere Werte bei den ersteren. Die Produktverteilungen bei den übrigen Zeolithen lassen den Schluß zu, daß nur ein geringer Teil der Alkalikationen im aktiven Katalysator, als der die Olefinbildung promotierende Spezies ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ) vorliegt. Der Großteil der Alkalikationen hat demnach diesbezüglich keinen Einfluß. Ein teilweiser Ionenaustausch der Cobaltkationen mit den Natriumkationen führt zur Bildung von  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NaOH}$ . Die Alkalikonzentration steigt mit fallendem Si/Al-Verhältnis. Der Chabasit-Erionit bildet hier eine Ausnahme, da  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  als Gegenionen vorliegen. Da  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{Mg}^{2+}$  weniger leicht austauschbar ist

als  $\text{Na}^+$  und außerdem das entstehende  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  weniger basisch als  $\text{NaOH}$  ist, wirkt es weniger promotierend.

Bei den Silica-Katalysatoren konnte mit der Alkalidotierung eine Aktivitätsminderung festgestellt werden. Eine entsprechende Aktivitätsabnahme bei den Zeolithen ist jedoch nicht festzustellen. Selbst  $\text{Co/Silicalit}$  mit dem wahrscheinlich höchsten Anteil an promotierendem  $\text{Na}_2\text{O}$ , hat keine niedrigere Aktivität als die anderen Zeolithe.

Neben der Hydrieraktivität bestimmt die Isomerisierungsaktivität des Katalysatorsystems das Syntheseprodukt. Die Selektivität der Isokohlenwasserstoffe innerhalb der  $\text{C}_5$ -Fraktion nimmt bei den imprägnierten Zeolithen in der Reihe  $\text{Si} < \text{A} < \text{CE} < \text{M} < \text{Z}$  zu. Mit Ausnahme des  $\text{Co/Silicalits}$  korreliert dies mit dem  $\text{Si/Al}$ -Verhältnis (s. Abb. 66).

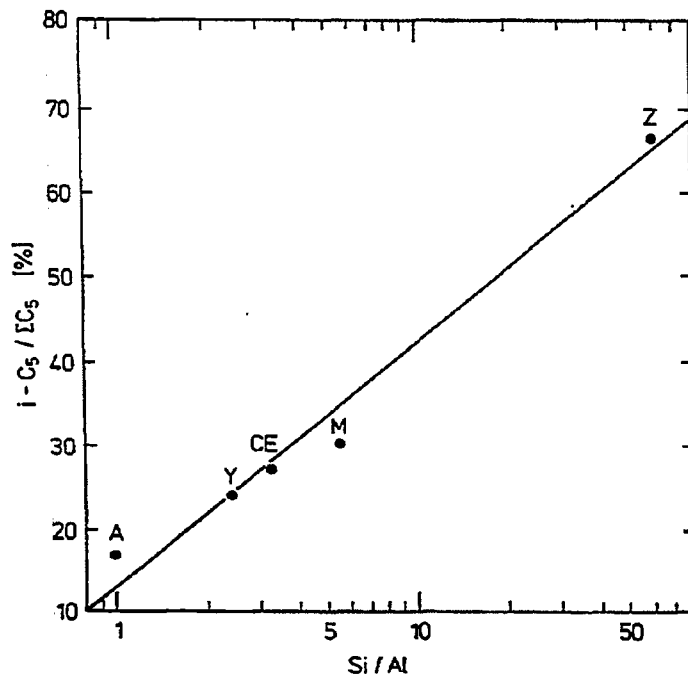
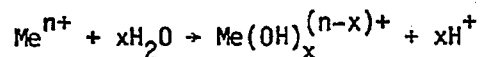


Abb. 66: Anteil der verzweigten Kohlenwasserstoffe in der  $\text{C}_5$ -Fraktion bei der Fischer-Tropsch-Synthese ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 3 \text{ g s m}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) an mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  imprägnierten und anschließend aktivierten Zeolith-Katalysatoren, als Funktion des  $\text{Si/Al}$ -Verhältnisses.

Die Bildung der verzweigten Kohlenwasserstoffe entspricht einer Isomerisierung primär gebildeter linearer  $\alpha$ -Olefine. Diese Umlagerung kann durch die klassische Chemie der Carboniumionen beschrieben werden; Säurezentren katalysieren sowohl Doppelbindungsverschiebung als auch Gerüstumlagerung.

Obschon die Na-Form der Zeolithe vorliegt, ist ein teilweiser Ionenaustausch mit  $\text{Co}^{2+}$  möglich. Die Bildung von Brönstedt-Säuren ist durch Dissoziation von an  $\text{Co}^{2+}$  koordiniertem  $\text{H}_2\text{O}$  zu erklären.



Aufgrund des  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalts des Chabasit-Erionit mußte dieser wesentlich acider sein als Mordenit. Es scheint jedoch, daß diese Kationen in ihren Positionen in einem hexagonalen Prisma bzw.  $\epsilon$ -Käfig dermaßen abgeschirmt sind, daß sie wenig oder gar nicht zu einer Wasserdissoziation beitragen. Ein ähnlicher Effekt wird bei  $\text{CaNaY}$  beobachtet /144/. Die energetisch günstigste Position ist auch hier das hexagonale Prisma. Erst wenn  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen die Positionen besetzt, die es von den Poren aus zugänglich machen, erhöht sich die Acidität und somit die Aktivität der Säurezentren-katalysierten Reaktionen.

Gemäß obigem Schema ist die Konzentration der Säurezentren proportional der Aluminiumkonzentration. Die Säurestärke dieser Zentren nimmt aber mit steigendem Aluminiumgehalt ab. Streng genommen gilt dies nur innerhalb eines Zeolith-Typs /145/. Es wird dies jedoch auch beobachtet, wenn sich mit dem Si/Al-Verhältnis der Zeolith-Typ ändert /110,146/. Die Vorstellung, die dem zugrunde liegt, besagt, daß die Säurestärke, welche mit einer  $\text{AlO}_4$ -Gruppe verbunden ist, umso größer ist, je weniger  $\text{AlO}_4$ -Einheiten sich in der Nachbarschaft des betrachteten Säurezentrums befinden /145/  $^{29}\text{Si}$ -NMR und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen, die die Identifizierung verschiedener  $\text{AlO}_4$ -Gruppen je nach Umgebung erlauben, bestätigen diese Theorie /145/. Mit sinkender Aluminiumkonzentration strebt die Säurestärke des Silicalits einem Grenzwert zu. Das Herausfallen des Co/Silicalit kann durch eine zu geringe Konzentration von Säurezentren erklärt werden.

Außer der Alkali-Konzentration und dem Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren, konnten keine der, in den Tabellen 21a und 22a aufgeführten Charakterisie-

rungsparameter, in einen Zusammenhang zu den reaktionskinetischen Daten gebracht werden.

Versuche, bei denen das FTS-Produkt in einem zweiten Reaktor über NaZSM5 oder NaY geleitet wurden, zeigten, daß die Na-Form der Zeolithe an sich auch schon genügend acide zur Katalyse der Isomerisierung ist. Während die Iso-kohlenwasserstoff-Selektivität der C<sub>5</sub>-Fraktion des FTS-Produktes eines dotierten Co-Katalysators 4 % beträgt, erhöht sie sich auf 24 bzw. 75 % nach Oberleitung über NaY bzw. NaZSM5. Wird die Hydrieraktivität des Cobalts von der Basizität der Zusätze bestimmt, so steigt die Fähigkeit zur Gerüstisomerisierung mit der Acidität der Träger.

Höhere Kohlenwasserstoffe werden an aciden Trägern gespalten. Dies kann zu einer starken Beeinflussung des ursprünglichen FTS-Produktspektrums führen. Beispielsweise beträgt die nach der SF-Verteilung maximal erhältliche C<sub>4</sub>-Selektivität 13,8 %; Oberleitung eines FTS-Produktstroms über ZSM5 bei 240°C erhöhte die C<sub>4</sub>-Selektivität von 13 % (FTS-Produkt) auf 31 %. Ein Erhöhen der Temperatur des Spaltreaktors verschiebt das Selektivitätsmaximum von C<sub>4</sub> nach C<sub>3</sub> (s. Abb. 46). Es wurde so eine Veränderung der C<sub>3</sub>-Selektivität von 12 auf 37 % erzielt bei einer nach Gleichung (11) maximal erreichbaren C<sub>3</sub>-Selektivität bei der FTS von 14 %.

Neben Isomerisierung und Spaltung katalysieren die Träger und hier insbesondere ZSM5 noch andere Folgereaktionen. Bei den Zweistufen-Versuchen wurde das ursprünglich mit einer Selektivität von 0,8 % vorhandene Ethanol vollständig umgesetzt. Möglich ist eine säurekatalysierte Dehydratisierung zum Ethylen. Bei einigen Versuchen der oben angeführten Versuchsreihe wurde ein Abfall der C<sub>3</sub>-Selektivität von der ursprünglich vorhandenen (s. Abb. 41 und 42) gefunden. Van den Berg et al. /147/ und Derouane et al. /148/ berichteten von einer großen Reaktivität niederer Olefine in HZSM5. <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen zeigten, daß bei Raumtemperatur auch beim Einsatz verzweigter Olefine nur lineare Oligomere gebildet werden /147a/. Die höhere Adsorptionsenergie linearer Paraffine im Vergleich zu verzweigten gilt als Erklärung für eine Umlagerung der verzweigten aktivierten Kohlenwasserstoffe /147a/. Propen und Isobuten oligomerisieren schneller als Ethen /147a/. Reaktionen an der äußeren Oberfläche werden für einen steigenden Anteil verzweigter

Oligomere bei höherer Temperatur verantwortlich gemacht /147b/. Ab 500 K verläuft die Spaltung der Oligomeren schneller als deren Bildung /147b/.

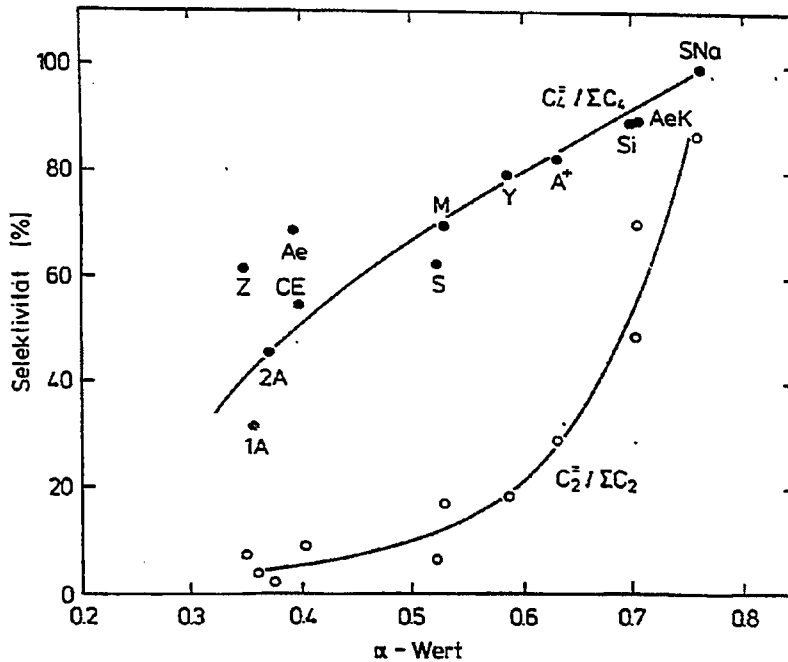
Die Oligomerisierung niederer Olefine sowie deren Aromatisierung bilden Reaktionsstufen in der Umsetzung von Methanol zu Benzin über HZSM5. In dieser Arbeit konnte die Bildung nennenswerter Mengen an Aromaten nicht beobachtet werden. Bei den Zweistufen-Versuchen (s. Abschnitt 3.5.) an ZSM5 fällt auf, daß die Spaltstufe zu einer signifikanten Umsatzsteigerung führt. Dies ist nicht auf eine verstärkte Kohlenstoffabscheidung via Boudouard-Reaktion zurückzuführen, da die CO<sub>2</sub>-Selektivität niedriger ist als bei der Einstufen-Reaktion. Die Nachbehandlung des FTS-Produktes führt wahrsch inlich zu einem hydrierenden CO-Einbau in aktivierte Kohlenwasserstoffspezies. Aus den in den drei letzten Absätzen hervorgegangenen Argumenten wird daher empfohlen, dieses integrierte Fischer-Tropsch-Synthese-Konzept auf seine technische Durchführung hin zu überprüfen.

Die oben angesprochene unvollständige Reduktion des Cobalts fällt insbesondere bei den ionenausgetauschten Zeolithen auf. Der Zeolith Y stabilisierte die Cobaltkationen in der bevorzugten Koordinierung der Position I dermaßen, daß unter den angewandten Aktivierungsbedingungen nur ein minimaler Reduktionsgrad (2 %) festzustellen ist. So ist die Inaktivität dieses Kontaktes (1Y) selbst bei Versuchstemperaturen um 300°C zu erklären. Aber auch der Zeolith A erlaubt nur eine 30 %ige Reduktion. Interessanterweise wird hier beobachtet, daß der weniger beladene Katalysator aktiver als der höher beladene ist. Die H<sub>2</sub>-Chemisorptionsisothermen deuten ebenfalls auf eine größere Metalloberfläche des weniger beladenen Zeoliths hin. Trägerkatalysatoren mit Ni, Ru und Fe zeigen einen umgekehrten Trend in der spezifischen Aktivität bei der CO-Hydrierung: sie nimmt zu mit der Clustergröße /77/. Es wird angenommen, daß eine Wechselwirkung zwischen Träger und Metall, welche diesen Aktivitätsverlust verursacht mit steigender Dispersion des Metalls an Bedeutung gewinnt. Dieser Effekt kann nur bei kleinen Clustern (< 5 nm für Ni, < 18 nm für Fe) beobachtet werden.

Es scheint fraglich, inwiefern die FTS an Cobalt durch Zusätze oder Träger zu hohen Selektivitäten niederer Olefine gelenkt werden kann. Bei dem dazu benötigten  $\alpha$ -Wert (0,45) wurden bei den untersuchten Katalysatoren vornehm-



lich gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet. Offenbar begünstigt eine wenig ausgeprägte Hydrieraktivität relativ das Kettenwachstum (s. Abb. 67).



**Abb. 67:** Abhängigkeit der C<sub>2</sub>- und der C<sub>4</sub>-Olefinselektivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese (H<sub>2</sub>:CO = 2:1, T = 250°C, P = 0,1 MPa) an den untersuchten Cobalt-Trägerkatalysatoren von dem α-Wert des Syntheseproduktes.

Zudem wird C<sub>2</sub> nur mit einer erheblich geringeren Selektivität gebildet als durch den α-Wert vorgegeben ist. Olivé und Henrici-Olivé berichten von Cobalt eine erhebliche Aktivität zur Ethylen-Hydrospaltung zu Methan [31]. Dies kann nicht bestätigt werden. Versuche, bei denen die Verweilzeit verändert wurde (s. Abschnitt 3.4.1.4. und 3.4.2.4.), ergaben zwar bei kürzeren Verweilzeiten einen Rückgang des Methanüberschusses, jedoch keinen entsprechenden Rückgang des C<sub>2</sub>-Unterschusses. Bei der Umsetzung von Ethylen mit Wasserstoff über einen unpromotierten Silicakatalysator (S) bei 278°C wurde Methan nur mit einer Selektivität von 1,5 % gebildet (s. Abschnitt 3.6.). Auch die FTS mit einem stark unterstöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis führt

zu einem ausgeprägten C<sub>2</sub>-Unterschuß. Dies alles deutet eher auf eine größere Kettenwachstumsgeschwindigkeit der aktivierten C<sub>2</sub>-Spezies denn auf eine bevorzugte Spaltung zum Methan hin. Die gleichzeitige Veränderung der Olefinselektivität mit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit unterstützt die Vorstellung, daß es sich um Veränderungen der Primärreaktion handelt.

Tabelle 23: Literaturübersicht zur Fischer-Tropsch-Synthese an Co/SiO<sub>2</sub> (T = 250°C, P = 0,1 MPa); die Katalysatoren wurden durch Imprägnierung wässriger Cobaltnitratlösungen oder von Cobaltcarbonylen auf den Träger hergestellt (A = Anfangsaktivität, S = stationärer Zustand).

Katlyikator- vorläufer	Co-Beladung [Gew.-%]	Aktivität [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> /CO	Umsatz [%] α-Wert	Ref.
Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	1,6	A:20	3		/149/
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,0	A:85	3	U < 3	/15b/
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0	A:13	2	U < 15	/76/
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,0	A:16	2	U < 15	
Fällungskat.	3,0	A: 6	2	U < 15	
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,0	S:24	2	U = 44	/150/
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	S:30	3	U = 2 α = 0,46	/151/
SIL-N/HCo(CO) <sub>4</sub>	7,0	S: 3	1	U = 7 α = 0,6	/73b/
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	S: 3	2	U < 5 α = 0,83	/152/
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	4,1	S: 5	2	U < 5 α = 0,74	
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,4	S: 4	2	U < 5 α = 0,69	
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	S:40	3	U = 35 α = 0,55	/153/

Cobalt-Trägerkatalysatoren wurden in neuerer Zeit auch in anderen Laboratorien auf ihre Fähigkeit zur CO-Hydrierung untersucht. Tabelle 23 faßt Daten zur FTS an Cobalt-Trägerkatalysatoren zusammen, wie sie von anderen Autoren gewonnen wurden. Diese Versuche wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie die eigenen ( $P = 0,1$  MPa, geringer Umsatz). Falls nicht anders angegeben, wurden die Katalysatoren nach der Feuchtpunktmethode durch Imprägnierung mit wässriger Cobaltnitratlösungen hergestellt. Die Aktivitäten beziehen sich auf das gesamte aufgetragene Cobalt, da die Bestimmung der Dispersion und des Reduktionsgrades fehlt oder sie nach verschiedenen Methoden erhalten wurde. Falls keine Angaben zu Versuchen nahe 523 K und bei einem  $H_2/CO$ -Verhältnis nahe 2:1 gemacht wurden, wurden von den angegebenen reaktionskinetischen Daten die Aktivitäten auf die genannten Bedingungen extrapoliert. Es wird übereinstimmend von einer sehr geringen Ausbeute sauerstoffhaltiger Produkte berichtet. Den Großteil der Kohlenwasserstoffe bildet fast immer Methan. Die Aktivitäten der eigenen Kontakte (s. Tabelle 22) stimmen gut überein mit den aus der Literatur zitierten. Obwohl einige der Aktivitäten sich auf den frischen Katalysator beziehen, liegen sie relativ dicht beieinander. Die von Vannice /15b/ festgestellte hohe Aktivität von  $Co/SiO_2$  konnten die anderen Arbeitsgruppen nicht bestätigen. Auf Alumina-Trägern wird allgemein eine geringere Aktivität des Cobalt berichtet. Hier fällt auf, daß eine Aktivitätserhöhung mit der Metallbeladung eintritt /76/. Eine Reduktion der Dispersion führt zu einer weniger ausgeprägten Wechselwirkung des Metalls mit dem Träger. Bartholomew /76/ korreliert hohe Selektivitäten zu  $CO_2$  und zu niedrigen Kohlenwasserstoffen mit der Dispersion des Metalls. Demnach ist eine hohe Methan- und  $CO_2$ -Selektivität Indiz für eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung, welche beispielsweise durch einen geringen Reduktionsgrad nachgewiesen werden kann. Es ist fraglich, ob dieses Konzept allgemeine Gültigkeit besitzt. Versuche aus demselben Labor an  $Co/TiO_2$  zeigen keine überhöhte Methan-Selektivität und eine vernachlässigbare  $CO_2$ -Selektivität /76/. Die Aktivität dieses Kontaktes ist noch höher als diejenige von  $Co/SiO_2$ , obwohl nur ein geringer Reduktionsgrad festgestellt wird. In diesem Fall unterdrückt der Träger also einerseits in erheblichem Maße die Bildung metallischen Cobalts, andererseits aktiviert er das reduzierte Co außerordentlich.

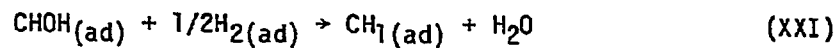
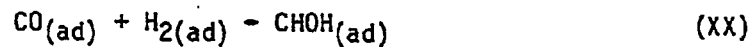
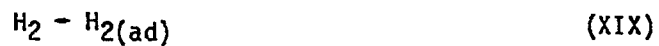
Die eigenen Versuche bezüglich des Alkali-Einflusses stehen im Widerspruch zu Bartholomews Beobachtung, wonach eine hohe  $CO_2$ -Konzentration einhergeht

mit einer Kettenlängenverkürzung. Die Wassergaskonvertierung erhöht nach Bartholomew /76/ die  $H_2$ -Konzentration an der Metalloberfläche und führt über die Hydrierung zu einem beschleunigten Kettenwachstumsabbruch. Eigene Versuche zur Alkalidotierung am Co/Silica (s. Abschnitt 3.4.2.) zeigen ebenfalls einen Aktivitätsabfall und eine Erhöhung der  $CO_2$ -Selektivität mit steigendem Alkaligehalt, jedoch erhöht sich erheblich die durchschnittliche Kettenlänge. Auch wird das Produkt olefinreicher. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Verschiebung des FTS-Produktes zu leichteren, weniger olefinischen Kohlenwasserstoffen. Eine Temperatursteigerung beschleunigt den Kettenabbruch also stärker als das Kettenwachstum. Dieser Effekt ist ausgeprägter bei den promotierten Katalysatoren als bei den unpromotierten. Dementsprechend ist der Abfall der scheinbaren Aktivierungsenergien mit steigender Kohlenwasserstofffraktion stärker bei den promotierten als bei den unpromotierten Kontakten. Trotz der kleineren Aktivierungsenergien der Olefinbildung gegenüber der Paraffinbildung liegen die Aktivierungsenergien bei den promotierten Katalysatoren oberhalb derer bei den alkalifreien Katalysatoren.

Mit steigender Alkalidotierung nimmt der  $CO_2$ -Anteil des FTS-Produktes zu. IR-Untersuchungen der gebrauchten Katalysatoren zeigen keine Adsorptionsbande bei  $1585\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Koksablagerungen /154/. Eine verstärkte  $CO_2$ -Produktion via Boudouard-Reaktion sollte daher ausgeschlossen werden. Untersuchungen, bei denen die Verweilzeit des Synthesegases an dem Silicalit-Katalysator (welcher  $Na_2O$  enthält) variiert wurde, ergaben allerdings, daß ein beträchtlicher Anteil des Kohlendioxids in einer Primärreaktion gebildet wird (s. Abschnitt 3.4.1.4.). Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß  $CO_2$  über die Boudouard-Reaktion gebildet wird, der gleichzeitig gebildete Kohlenstoff aber reaktiv ist und hydriert wird. Bei Vergrößerung der Verweilzeit nimmt die  $CO_2$ -Selektivität zu. Dies ist wahrscheinlich auf eine sich der Wasserbildung anschließende Wassergaskonvertierung zurückzuführen.  $CO_2$  entsteht dann also als FTS-Koppelprodukt. Bei einem unpromotierten Aerosilkatalysator konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden (s. Abschnitt 3.4.2.4.). Dies führte zur Vermutung, daß Alkali die Wassergaskonvertierung beschleunigt. Um dies zu prüfen wurden Versuche zur umgekehrten Wassergasshift-Reaktion unternommen (s. Abschnitt 3.8.), da Katalysatoren die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beeinflussen. Nimmt die Geschwindigkeit der CO-Bildung mit geringer Alkalidotierung des Kontaktes stark zu, so bleibt die Methanbildungsgeschwindigkeit fast gleich. Eine Erhöhung der Al-

kalidotierung führte zuvor zu einer weiteren Selektivitätssteigerung des CO, insgesamt sank die Aktivität jedoch. Durch Variation der Verweilzeit konnte gezeigt werden, daß Methan größtenteils in einer Folgereaktion aus primär gebildetem CO entsteht.

Wertet man die in Abschnitt 3.4.1.3. und 3.4.2.3. erhaltenen Teilordnungen  $x(\text{H}_2)$  und  $y(\text{CO})$  für die Methanbildung nach dem reaktionskinetischen Modell von Vannice /155/ aus

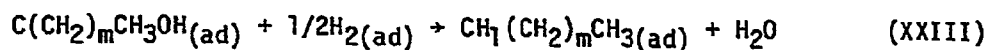


nach dem in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (XXI) 1 die Anzahl der Wasserstoffatome angibt, welche für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nötig sind, so erhält man mit  $x = 1,7$  und  $y = -0,2$  nach

$$l = (x-y) 2 \quad /155/$$

einen durchschnittlichen Wert von 4 (Co/Silicalit: 5, Co/Y: 3, die anderen Katalysatoren: 4).

Erweitert man dieses Modell für die Bildung der anderen Kohlenwasserstoffe und nimmt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (XXIII) an



ermittelt man eine durchschnittliche Anzahl von 2 oder 3 (rechnerisch: 2,5) Wasserstoffatomen, welche im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Bildung sämtlicher Kohlenwasserstoffe (inkl.  $\text{CH}_4$ ) nötig sind. Dies ent-

spricht dem qualitativen Verständnis der Reaktion, bei der man für die Methanbildung die Rolle des Wasserstoffs höher einschätzt als für die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe. Eine Auswertung der Teilordnungen zur CO<sub>2</sub>-Bildung ergibt einen l-Wert von 0. Dies bestätigt die formale Richtigkeit des obigen Ansatzes.

In diesem Abschnitt soll ein Vergleich der CO-Hydrierexperimente an den Trägerkatalysatoren mit denen an der Cobaltfolie unternommen werden. Zur Umrechnung der in Tabelle 16 angegebenen Methanbildungsgeschwindigkeiten von der Dimension [mol CH<sub>4</sub> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>] in [mol CH<sub>4</sub> (mol Co)<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>] wurden die Geschwindigkeiten mit einer Co-Oberflächendichte von 2,42·10<sup>-9</sup> mol cm<sup>-2</sup> multipliziert. Diese Dichte errechnet sich nach Bartholomew /115c/ aus den dichtesten Ebenen der kubisch dichten Packung von Co im Verhältnis wie sie in der Einheitszelle vorkommen; d.h. 1x100, 1x110, 1x111. Aus der Methanbildungsgeschwindigkeit läßt sich mit  $\alpha$  nach Gleichung (13) die Aktivität der CO-Hydrierung berechnen. Es ergibt sich für H<sub>2</sub>:CO = 2:1 bei 250°C an Co.0K als quasistationäre Endaktivität: 1,4·10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Verglichen mit den an Co/Silica bzw. Aerosil gewonnenen Aktivitäten (2,4 bzw. 2,8 Co<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) zeigt die Cobaltfolie also eine um den Faktor 50-60 größere Aktivität. An einer mit 1/4 Monolage K bedeckten Cobaltfolie ist die Aktivität bei o.g. Bedingungen (3,2 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) 30 mal größer als an einem schwach dotierten Co/Aerosil-Kontakt. Falls die spezifischen Aktivitäten an beiden Systemen gleich sind, muß von einer Metalldispersion auf der Träger < 1 % ausgegangen werden. Nach dem in Abschnitt 4.1. Gesagten scheint dies unwahrscheinlich. Bei einer in Abschnitt 4.1. geschätzten Dispersion von 8 % verringert sich die Diskrepanz in der Methanbildungsaktivität zwischen Folie und Trägerkatalysator auf deutlich weniger als eine Größenordnung. Nach Boudart /77/ sinkt die spezifische CO-Hydrieraktivität an Co mit sinkender Teilchengröße der Metallpartikel; man kann also nicht von gleichen spezifischen Aktivitäten auf der Folie und an Metallclustern ausgehen.

Die Aktivierungsenergien zur Methanbildung (H<sub>2</sub>:CO = 2:1) unterscheiden sich mit 108 bzw. 98 kJ/mol an den Silica- bzw. Aerosilkatalysator nicht sehr von dem an der Folie ermittelten Wert (94kJ/mol). Wie bei den Trägerkatalysatoren führt die Alkalidotierung auch bei der Folie zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie. Dieser Anstieg (8kJ/mol) ist jedoch geringer als bei den

Trägerkatalysatoren (30 bzw. 50 kJ/mol). Ein Vergleich der Aktivierungsenergien für die Ethylen- und Ethanbildung zeigt für beide Systeme ebenfalls ähnliche Werte und den gleichen Trend. Steigt die Aktivierungsenergie von der Ethylen- zur Ethanbildung bei der Folie ( $H_2:CO = 20:1$ ) von 19 auf 94 kJ/mol, so steigt sie an Co/Silica ( $H_2:CO = 2:1$ ) von 13 auf 92 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie zur Bildung der  $C_2$ -Fraktion liegt in jedem Fall unterhalb der Methanbildungsaktivierungsenergie. Die weitgehende Konsistenz der Aktivierungsenergien an der Folie mit denen an den Trägerkatalysatoren bestärkt die in Abschnitt 4.2. vertretene Ansicht des Fehlens einer Porendiffusionskontrolle bei den FTS-Versuchen an den Trägerkatalysatoren.

Die Alkalidotierung der Cobaltfolie führt ebenso wie die der Silica- und Aerosilkatalysatoren zu einer Aktivitätsverminderung. Im Abschnitt 3.9.1. konnte gezeigt werden, daß dies auch für die spezifischen Aktivitäten gilt. K ist also kein Promotor der CO-Hydrierung an Cobalt. In einem Vergleich der Selektivitäten fällt auf, daß an der reinen Cobaltfolie wesentlich höhere Ethylenanteile gefunden wurden als an den Trägerkatalysatoren. Bei einem Synthesegas mit einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1 wurde bei 250°C an der reinen Folie bzw. Co/Silica eine Ethylenselektivität von 90 bzw. 7 % gefunden. Der  $\alpha$ -Wert steigt bei den genannten Versuchen von 0,23 auf 0,46. Bei den Versuchen an den Trägerkatalysatoren konnte mit Erhöhung der Raumgeschwindigkeit eine Erniedrigung des  $\alpha$ -Wertes festgestellt werden. Der geringe  $\alpha$ -Wert und die hohe Olefinselektivität bei den Folienexperimenten kann ebenfalls durch eine Unterdrückung von Folgereaktionen erklärt werden. Man kann eine modifizierte "Verweilzeit" definieren, die den Gasdurchfluß in Relation zur Cobaltoberfläche setzt. Demnach gilt für den Folienreaktor:

$$\frac{0,42 \text{ cm}^2}{13 \text{ ml/min}} = 1,9 \text{ cm}^2 \text{ s ml}^{-1} ,$$

und für den Pulverreaktor (Co/Aerosil) mit einer angenommenen Metalldispersion von 8 %:

$$\frac{1,28 \cdot 10^4 \text{ cm}^2}{60 \text{ ml/min}} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s ml}^{-1} .$$

Diese aussagefähige Verweilzeit ist also selbst bei einer so niedrig angesetzten Dispersion im Pulverreaktor mehr als 7000 mal so hoch wie im Folienreaktor.

Aus den aufgeführten Untersuchungen wurde der Schluß gezogen, daß der Unterschied im FTS-Produktspektrum im Folienreaktor und im Pulverreaktor auf Folgereaktionen zurückzuführen ist. Andere Autoren /130j/ erklärten den wesentlich höheren  $\alpha$ -Wert, der für das FTS-Produkt an Trägerkatalysatoren gefunden wird gegenüber dem Folienexperiment durch Alkaliverunreinigung des Trägerkatalysators. Dies wird hier nicht beobachtet, wie im folgenden begründet wird. Der  $\alpha$ -Wert (berechnet aus den relativen  $C_3$ - und  $C_4$ -Selektivitäten) für die FTS ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ) an einer mit 0,75 MLK dotierten Cobaltfolie beträgt 0,30, wohingegen an dem schwach K-dotierten Co/Aerosil-Kontakt ( $\text{Co:K} = 100:6$ ) bei gleichen Reaktionsbedingungen ein  $\alpha$ -Wert von 0,69 beobachtet wird. Offensichtlich spielen Folgereaktionen der primär entstehenden  $\alpha$ -Olefine eine wesentlich stärkere Rolle, als bisher angenommen wurde. Demnach beteiligen sich die  $\alpha$ -Olefine mit steigender Kettenlänge in abnehmendem Maße am Kettenaufbau. Dies würde die Veränderung des  $\alpha$ -Wertes erklären. Die Methanselektivität dürfte sich demgegenüber nicht verändern. Eine Abschätzung von

$$\sum_{p>2} m_p$$

mit Hilfe des  $\alpha$ -Wertes (aus  $C_3$ - und  $C_4$  berechnet), ergibt für die dotierte Folie mit Gleichung (13) 21,6 %. Addiert man zu diesem die über die  $C_3$ - oder  $C_4$ -Selektivität zu berechnende  $C_2$ -Selektivität (10,4 %), so ergibt sich eine Methanselektivität von 68 %. Sie unterscheidet sich somit erheblich von der an Co-K/Aerosil gefundenen: 34 %. Es muß daher noch eine weitere, bisher in der Literatur nicht erwähnte Folgereaktion ablaufen, wonach Olefine mit aktivierten  $C_1$ -Spezies, welche potentielle Methanvorläufer bilden, zu höheren Produkten abreagieren. So kann auch die Bildung von  $C_3$  und  $C_5$  bei der hydrierenden Umsetzung von Ethylen an Co/Silica (s. Abschnitt 3.6.) erklärt werden. Der auch bei den Folienexperimenten gefundene Selektivitätseinbruch der  $C_2$ -Fraktion, sowie die Tatsache, daß dieser Sachverhalt auch festgestellt wird, falls Methan nicht im Oberschuß vorliegt, schränkt die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen einer Ethylenhydrospaltung sehr stark ein. Die bei den Folienexperimenten gemachten Beobachtung, daß die Verweilzeit so gering ist, daß bei  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  an der undotierten Folie nur 5 % des Ethylens hydriert wird, scheint Folgereaktionen der oben ausgeführten Art im Folienexperiment auszuschließen. Eine Erklärung der niedrigen  $C_2$ -Selektivität, die darauf abzielt, daß Ethylen das kleinste Olefin ist, welches Folge-



reaktionen eingehen kann, und die  $C_2$ -Fraktion selber nicht von solcher Folgereaktionen profitiert, kann daher nicht akzeptiert werden. Es scheint vielmehr so, als ob die aktivierte  $C_2$ -Spezies eine erhöhte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit gegenüber den anderen aktivierten  $C_x$ -Spezies besitzt.

#### 4.4. Kompensationseffekt

Eine Analyse der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien der CO-Hydrierung für die verschiedenen Katalysatoren läßt eine gleichzeitige Steigung beider Größen erkennen. In Abb. 68a ist ein entsprechendes Diagramm für die Methanbildung bei den untersuchten Katalysatorsystemen aufgetragen. Offensichtlich gehört die CO-Hydrierung zu der Vielzahl heterogen katalysierter Reaktionen, bei denen ein Kompensationseffekt beobachtet wird. Bei einer vorgegebenen Reaktion wird eine Veränderung der Aktivierungsenergie von einem Katalysator zum anderen teilweise durch eine Veränderung des präexponentiellen Faktors (A) kompensiert. Dieser Zusammenhang läßt sich formal mit

$$\ln A = \text{const } 1 + \text{const } 2 \cdot E_A$$

ausdrücken, wobei const 1 und const 2 hier für Konstanten stehen, welche charakteristisch sind für diese Reaktion. Eine allgemeine Interpretation des Kompensationseffektes steht bislang noch aus. Für eine einzelne Reaktion ("single reaction" nach Boudart /156/) erhält const 2 die Bedeutung:

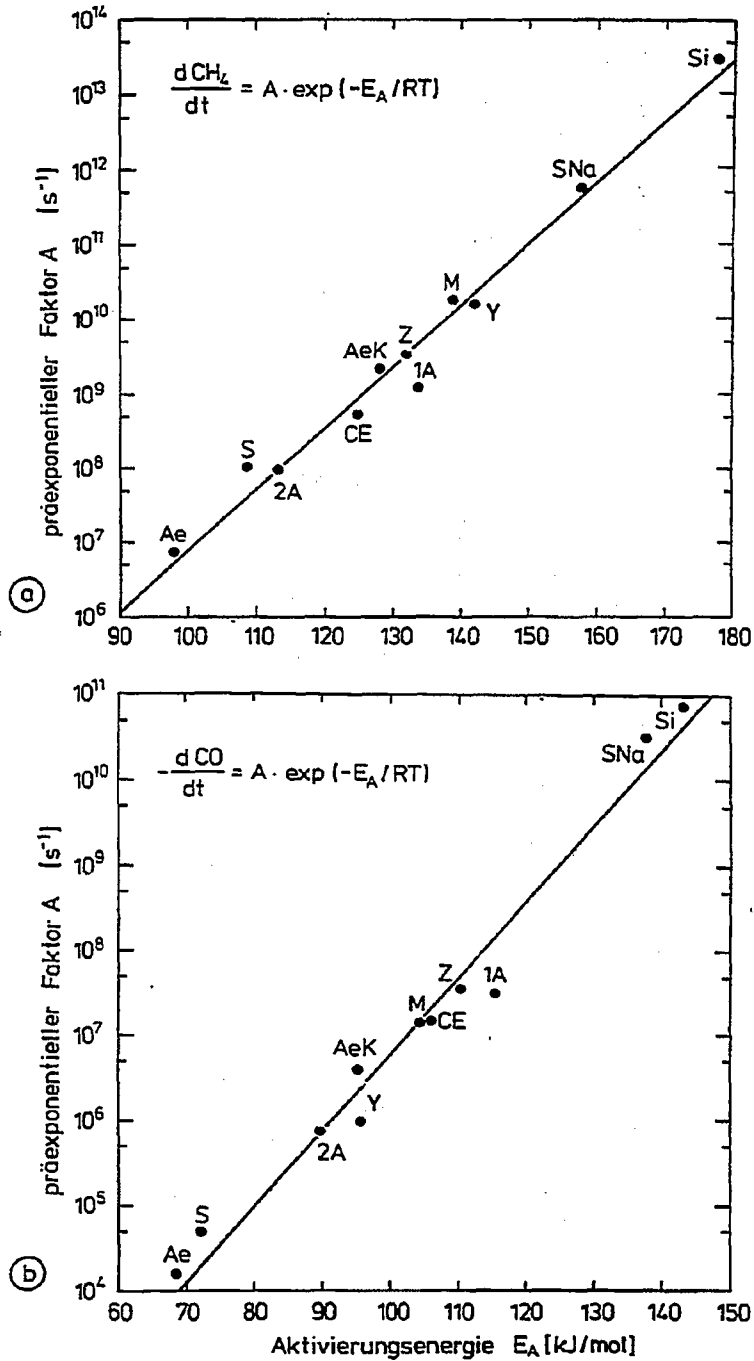
$$\text{const } 2 = \frac{1}{R \cdot \theta}$$

mit

$R =$  universelle Gastkonstante .

$\theta$  ist die sogenannte isokinetische Temperatur, bei der die betrachtete Reaktion an allen Katalysatoren gleich schnell abläuft. Es gilt dann

$$k = A' \cdot \exp \left[ -\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) \right] .$$



**Abb. 68:** Kompensationseffekt für die Methanbildung (a) und für den gesamten CO-Umsatz (b) bei der Fischer-Tropsch-Synthese ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $P = 0,1$  MPa) an den untersuchten Cobalt-Trägerkatalysatoren.

Der gleiche Kompensationseffekt wurde auch für die gesamte CO-Umsetzung (s. Abb. 68b) sowie für die Bildung aller Kohlenwasserstoffe gefunden.

Tabelle 24 enthält die beiden Konstanten und  $\theta$  für die Gesamtreaktion sowie für die Methanisierung und für die Kohlenwasserstoffbildung. Es kann festgestellt werden, daß  $\theta$  die Werte von 309°C für die Gesamtreaktion, 321°C für die Kohlenwasserstoffbildung und 359°C für die Methanbildung beträchtlich außerhalb des bei den Katalyseversuchen eingehaltenen Temperaturbereichs (230°C-275°C) liegen. Die beobachteten Aktivierungsenergien decken einen Bereich von 98-158 kJ/mol für die Methanisierung, 69-138 kJ/mol für die Kohlenwasserstoffbildung und 69-143 kJ/mol für die gesamte CO-Umsetzung ab. Nach Boudart /155/ sind sowohl eine beträchtlich außerhalb des Meßbereichs liegende isokinetische Temperatur, als auch einen weiten Bereich abdeckende Aktivierungsenergien Hinweis darauf, daß die gefundene Korrelation nicht durch experimentelle Fehler zustande gekommen ist. Korrelationskoeffizienten um 0,97 sind zudem Bestätigung für die Konsistenz der gewonnenen Daten.

Tabelle 24: Charakteristische Konstanten zum Kompensationseffekt bei der Methanbildung, der Bildung aller Kohlenwasserstoffe sowie der gesamten CO-Umsetzung.

	const 1	const 2	$\theta$ [°C]
CH <sub>4</sub>	-3,18	0,19	359
$\sum_p C_p$	-4,80	0,20	321
-CO	-5,09	0,21	309

Aus Abb. 68b ergibt sich kein Hinweis auf verschiedene Mechanismen der CO-Hydrierung an Cobalt auf dotierten, undotierten, zeolithischen und nichtzeolithischen Kontakten.

Auch andere Autoren wiesen auf den Kompensationseffekt bei der Methanisierung hin. Vannice /155/ fand für die Methanisierung an verschiedenen Metal-

ten der Gruppe VIII eine isokinetische Temperatur von 163°C. An Ru-Trägerkatalysatoren wurde eine isokinetische Temperatur von 364°C gebunden /157/. Eine eigene Auswertung der FTS-Versuche von Bartholomew et al. /76/ an Cobalt-Trägerkatalysatoren ergibt eine isokinetische Temperatur von 190°C. Ein Vergleich dieser Werte mit den eigenen Ergebnissen zeigt Unterschiede, die wohl nur zum Teil auf das Katalysatorsystem zurückgeführt werden können. Eine unterschiedliche Ermittlung der reaktionskinetischen Daten (z. T. Anfangsaktivitäten) mag ebenfalls zu den abweichenden Ergebnissen führen.

## 5. Zusammenfassung

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Zusammenwirken von metallischem Katalysator mit Zeolithträgern und Alkalipromotoren am Beispiel der Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Molekularsiebträger der Typen Zeolith 4A, Chabasit/Erionit, ZSM5, Silicalit, Mordenit und Zeolith Y (Faujasit) sowie zum Vergleich zwei  $\text{SiO}_2$ -Träger (Silicagel und Aerosil) mit Cobaltnitratlösung imprägniert und reduziert. Die erhaltenen Katalysatoren wurden mittels CO- und  $\text{H}_2$ -Chemisorption, thermogravimetrischer Oxidation und Reduktion, Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Danach lag das reduzierte Cobalt in Teilchengrößen von kleiner als 3 nm bis etwa 12 nm vor. Bei den Co-Zeolithkatalysatoren muß zwischen ausgetauschtem nichtreduziertem Cobalt in Kationengitterpositionen, metallischen Co-Clustern innerhalb der Zeolithkäfige und größeren Metallteilchen auf der äußeren Oberfläche der Trägerkörner unterschieden werden.

Die katalytische Aktivität der Co-Zeolithe in der CO-Hydrierung ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ) war mit etwa  $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  umgesetztes CO pro reduziertem Co eine halbe Größenordnung kleiner als bei den Co/ $\text{SiO}_2$ -Systemen. Modellrechnungen zur Bestimmung der Stärke und räumlichen Verteilung elektrostatischer Felder innerhalb des Molekularsiebgerüsts von Faujasit zeigten, daß ein möglicher Feldeffekt nur einen sehr geringen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften haben kann.

Die Zusammensetzung der Fischer-Tropsch-Produkte entsprach der statistischen Schulz-Flory-Verteilung. Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, Olefin/Paraffin-Verhältnis und der  $\text{CO}_2$ -Anteil im Koppelprodukt nahmen in der Reihe ZSM5 < Chabasit/Erionit < Mordenit < Zeolith Y < Zeolith 4A < Silicalit zu und korrelierten damit am besten mit der in dieser Reihe zunehmenden Basizität der Träger; ein direkter Zusammenhang mit anderen Parametern konnte dagegen nicht beobachtet werden. Der Silicalitkontakt nahm insofern eine Sonderstellung ein, als er nicht zu entfernende Na-Verunreinigungen enthielt. Diese Ergebnisse führten zur Untersuchung des Einflusses der Alkalidotierung (Na,K) auf Co/ $\text{SiO}_2$ -Kontakten sowie auf einer reinen Cobaltfolie. Danach senkt Alkali die spezifische CO-Hydrieraktivität des Cobalts und wirkt als Inhibitor für alle hydrierenden Reaktionsschritte.

|(orig) / EF

Das Verhältnis von verzweigten zu linearen FT-Kohlenwasserstoffen nahm mit dem Si/Al-Verhältnis der Zeolithe in der Reihe A < Y < Chabasit/Erionit < Mordenit < ZSM5 zu. Durch Versuche, bei denen ein langkettiges FTS-Produkt über NaZSM5 bzw. NaY geleitet wurde, konnte gezeigt werden, daß die verzweigten Kohlenwasserstoffe in einer Folgereaktion an den Trägern durch Isomerisierung der linearen Olefine entstehen. Oligomerisierung niedriger Olefine sowie Spalt- und andere Folgereaktionen führen insbesondere bei ZSM5 zu einer drastischen Verengung der ursprünglich breiten Molekulargewichtsverteilung mit einem ausgeprägten Selektivitätsmaximum bei C<sub>4</sub>.

Kinetische Untersuchungen ergaben, daß lineare  $\alpha$ -Olefine Primärprodukte der FT-Synthese an Cobalt sind; CO<sub>2</sub> entsteht sowohl als Primär- als auch als Sekundärprodukt. Zudem wurde eine Sekundärreaktion von Olefinen mit adsorbierten C<sub>1</sub>-Spezies sowie beschleunigtes Kettenwachstum aktivierter C<sub>2</sub>-Spezies zu höheren Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen.

Durch photoelektronenspektroskopische Charakterisierung der Oberfläche einer Cobaltfolie, die von einem Mikroreaktor direkt ins Ultrahochvakuum eines XPS-Spektrometers geschleust werden konnte, war es möglich, den Zustand eines Co-Katalysators ohne Träger während der FT-Reaktion zu verfolgen. Die Menge der unter Synthesebedingungen abgeschiedenen Kohlenstoffspezies stieg mit zunehmender Temperatur, dem CO-Partialdruck und der Versuchsdauer an; Alkalidotierung verstärkte ebenfalls die Kohlenstoffabscheidung, besonders bei H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas. Während auf einer nicht promotierten Co-Folie graphitischer Kohlenstoff vorherrscht (C 1s Elektronenbindungsenergie 284,4 eV), liegt auf einer K-dotierten Oberfläche vorwiegend carbidischer Kohlenstoff (C1s-E<sub>B</sub> = 283,3 eV) vor sowie eine Spezies mit einer C1s-Bindungsenergie von 285,3 - 285,7 eV die man molekular adsorbiertem CO zurechnen kann. Die carbidische Phase hat eine geringere Aktivität als die metallische.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Analytik

#### 6.1.1. Gaschromatographische Analysen

CO-Hydrierung an Trägerkatalysatoren:  
Es erfolgte eine zweimalige Injektion.

Gerät: HP 5880 A

Säulen: : Porapak Q (3 m x 1/8")      OV 101 (50 m - Kapillare)

Detektoren: Wärmeleitfähigkeitsdetektor      Flammenionisationsdetektor

Trärgase: He: 30 ml/min (50 Psi)      He: 2 ml/min (100 kPa)

Purgestrom: 0,5-6 ml/min

Splitstrom: 50-100 ml/min

Hilfsgase: Schaltgas: He: 45ml/min      Kappillarnachbeschleuniger-  
(30 Psi)      gas: 30 ml/min

FID: H<sub>2</sub>: 30 ml/min (30 Psi)

Luft: 400 ml/min (40 Psi)

Für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung wurde H<sub>2</sub> als Trägergas verwendet.

Säulentemperaturprogramm:

Nach 1. Injektion: 35°C; 2 min isotherm, 10°/min temp.-program. auf 110°C

Nach 2. Injektion: 35°C; 5 min isotherm, 8°/min temp.-program. auf 230°C,  
230°C; 30 min isotherm

Aus Kalibrierversuchen wurden folgende Eichfaktoren ermittelt; für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor:

CO: 0,96, CH<sub>4</sub>: 0,64, CO<sub>2</sub>: 1,31, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 0,84, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: 0,84

andere Kohlenwasserstoffe: 1,00

für den Flammenionisationsdetektor: CH<sub>4</sub>: 1,12

andere Kohlenwasserstoffe: 1,00.

CO-Hydrierung an der Cobaltfolie:

Gerät: HP 5840A

Säule: Molsieb

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Trägergas: He (30 ml/min)

Säulentemperatur: 150°C

6.1.2. Röntgendiffraktometrie

Gerät: Philips

Strahlungsquelle: Cu-K $\alpha$  (Ni-Filter)

Beschleunigungsspannung: 50 kV

Emissionsstärke: 32 mA

Signalregistrierung: Proportionalzählrohr

Impulszählrate:  $2 \cdot 10^3$  cps

Aufnahmerichtung: zu kleinen  $2\theta$

Winkelgeschwindigkeit: 1°/min bzw. 1/8° min

Papiervorschub: 1 cm/min bzw. 1/4 cm/min

6.1.3. Infrarotspektren

Gerät: SP 2000 Doppelstrahlspektrometer

Registrierdauer: 12 min

Aufnahmebereich: 400 cm $^{-1}$  - 4000 cm $^{-1}$

Probenherstellung: KBr-Presslingmethode

6.1.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Gerät: JEOL JSM-35C

Elektronenquelle: W-Filament

Probenvorbehandlung: Goldbedampfung



#### 6.1.5. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

Gerät: JEOL JEM 200 CX

Spannung: 200 kV

#### 6.1.6. ESCA-Spektren

Gerät: Leybold Heraeus

Strahlungsquelle: MgK $\alpha$  (1253,6 eV)

Spannung: 10 kV

Emissionsstärke: 30 mA

Analysator: Leybold-Heraeus (LHS-10), hemisphärisch; Radius: 100 mm

Bindungsenergie ab Fermikante

Beschleunigungsspannung der Ar<sup>+</sup>-Ionen: 4,5 kV

#### 6.1.7. Auger-Elektronen-Spektren

Elektronenkanone: Perkin Elmer 04/015

Spannung: 3 kV

Analysator: s.o.

#### 6.1.8. H<sub>2</sub>-Chemisorptionsmessungen

Die Adsorptionsmessungen wurden an den in Abb. 69 dargestellten Adsorptionsapparaturen vorgenommen. Es wurden typischerweise 300 mg Katalysatorprobe unter ähnlichen Bedingungen reduziert wie vor den katalytischen Versuchen. Daraufhin wurde das Probenrohr bei 440°C evakuiert bis ein Vakuum von weniger als 10<sup>-3</sup> Pa erreicht wurde. Anschließend wurde die Probe auf 140°C abkühlen gelassen. Das Vakuum erreichte vor der Adsorption einen Wert nahe 1·10<sup>-4</sup> Pa. Die zweite H<sub>2</sub>-Adsorptionsmessung wurde meist 20 Minuten nach der ersten vorgenommen. Die restlichen Adsorptionsmessungen wurden jeweils im Abstand von 10 Minuten vorgenommen. In jedem Fall wurde darauf geachtet, daß der Druck sich nicht mehr veränderte.

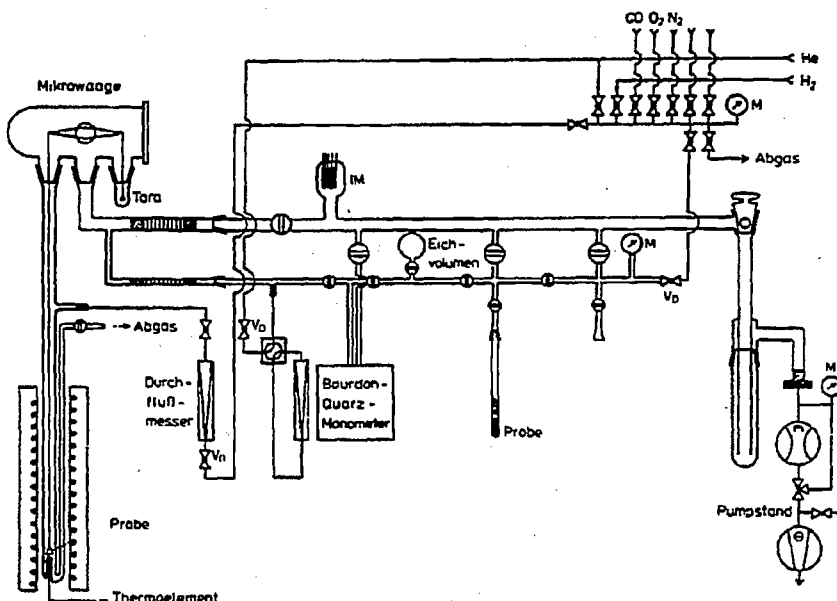


Abb. 69: Adsorptionsapparatur.

### 6.1.9. BET-Messungen

Die  $N_2$ -Adsorptionsmessungen bei 77 K folgten den  $H_2$ -Chemisorptionsmessungen an derselben Probe. Das anfängliche Vakuum betrug weniger als  $10^{-3}$  Pa.

### 6.1.10. Chemisorptionsmessungen

Die CO-Adsorption folgte der BET-Oberflächenbestimmung an derselben Probe. Dazu wurde die Probe abermals im Wasserstoff-Durchfluß auf  $440^{\circ}C$  erhitzt, dort eine halbe Stunde belassen und dann bei  $440^{\circ}C$  evakuiert bis ein Vakuum von weniger als  $10^{-3}$  Pa erreicht wurde. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Vakuum erreichte dabei  $1-4 \cdot 10^{-4}$  Pa. Die zweite Adsorptionsmessung folgte der ersten nach 30 Minuten. Die restlichen Adsorptionsmessungen wurden im Abstand von 10 Minuten vorgenommen. Der Aufnahme der ersten Adsorptionsisotherme folgte ein 3-10 Minuten andauerndes Evakuieren auf  $1-2 \cdot 10^{-3}$  Pa. Dem schloß sich eine weitere Serie von Adsorptionsmessungen an.

#### 6.1.11. Thermogravimetrische Analysen

Zur thermogravimetrischen Analyse wurden typischerweise 100 mg Proben auf einen Probenhalter gegeben, der über einen Stahldraht mit einer Mikrowaage (Cahn Mikrowaage 200) verbunden ist (s. Abb. 69). Mittels eines Thermoelements, welches in einer Glasführung unmittelbar unterhalb der Probe sitzt, läßt sich die Probentemperatur ermitteln. Nach ausgiebigem Spülen des Wägereums mit He und H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurde die Probe im Wasserstoffdurchfluß (60 ml/min) mit 7 K/min auf 150<sup>o</sup> geheizt, dortselbst drei Stunden belassen, und anschließend mit 1 K/min auf 440<sup>o</sup>C hochgeheizt. Nach weiteren 10 Stunden wurde der H<sub>2</sub>-Durchfluß abgestellt und ein He-Durchfluß von 480 ml/min eingestellt. Nach einer Stunde wurde diesem Helium O<sub>2</sub> zudosiert (100 ml/min). Nach Erreichen eines konstanten Gewichts wurde der Sauerstoffdurchfluß abgestellt. Nach einer weiteren Stunde wurde dem Helium wieder Wasserstoff zudosiert (100 ml/min).

#### 6.1.12. Chemische Analysen

Der Schmelzaufschluß erfolgte in einer Mischung LiBO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Probe mit dem Gewichtsverhältnis: 9/1/1. Es wurden jeweils 25 mg der Probe entnommen. Das Schmelzprodukt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Die so präparierte Probe wurde mittels ICP (inductively coupled plasma) emissionsspektroskopisch analysiert.  
Gerät: ARL 34000

## 6.2. Darstellung der Trägerkatalysatoren

### 6.2.1. Benötigte Chemikalien

Für die Zeolithsynthesen und die Katalysatorherstellung wurden folgende Chemikalien verwendet:

Chemikalie	Spezifikation	Katalognummer	Bezugsfirma
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	p.A.	2536	Merck
NaBr	wasserfrei	6363	Merck
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	wasserfrei	6649	Merck
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	p.A.	1102	Merck
KOH	p.A.	5033	Merck
NaOH	p.A.	6495	Merck
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$	25 %ig in Wasser	11361	Eastman Kodak Co.
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	98 %ig	3594	Serva Fein- biochemica
Ludox AS-40	$\text{NH}_4^+$ stabilisiert 40 %iges wässriges $\text{SiO}_2$ -Kolloid		Du Pont de Nemours
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	suprapur	4926	Merck

### 6.2.2. Darstellung des NaZSM5 /108/

Unter Erwärmung und Rühren werden in einem teflonbekleideten Autoklaven zu 115 ml Ludox AS-40 der Reihe nach folgende Lösungen gegeben:

- 35 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (heiss),
- 10 g NaBr in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 102 g Tetrapropylammoniumhydroxid (20 %ig),
- 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (heiss),
- 4,9 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  in 70 ml Wasser,
- 40 ml Wasser.

Die Lösung wird bis fast zum Kochen erhitzt. Anschließend wird der Autoklav verschlossen und 7 Tage in ein Ölbad (110°C) gestellt. Es wird nicht gerührt. Nach Abkühlung der Produktmischung wird der Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser (2 l) gewaschen. Der Trocknung folgt eine Calciniierung bei 550°C (15 Stunden). IR-Spektrum, Röntgendiffraktionsmuster und REM-Aufnahmen lassen auf ein sehr reines und hochkristallines Produkt schließen. Die Kristallitgrößenverteilung ist sehr breit. Der mittlere Kristallitdurchmesser beträgt 5,7 µm.

### 6.2.3. Darstellung des Silicalits /109/

Zu einer Lösung von 14 g NaOH und 100 ml H<sub>2</sub>O im Teflonbecher wird unter Rühren eine Lösung von 330 ml Ludox AS-40 und 110 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird leicht erwärmt. Zum Schluß wird eine Lösung von 24 g Tetrapropylammoniumbromid und 150 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird bis fast zum Sieden erhitzt. Der Autoklav wird geschlossen. Es wird noch solange gerührt, bis eine Temperatur von 120°C erreicht ist. Die Mischung wird 85 Stunden auf 200°C erhitzt. Das abgekühlte Produkt wird filtriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Anschließend wird es 10 Stunden bei 105°C getrocknet und 2 Stunden bei 600°C calciniert. Röntgendiffraktionsmuster und REM-Aufnahmen lassen auf ein hochkristallines Produkt schließen. Das Silicalit ist verunreinigt durch α-Quarz. Die Kristallitgrößenverteilung ist eng. Der mittlere Kristallitdurchmesser beträgt 5,5 µm.

#### 6.2.4. Beladung der Träger

Tabelle 25 ist die Bezeichnung und die Bezugsart der verwendeten Träger zu entnehmen.

Tabelle 25: Markenname und Bezugsart der verwendeten Träger

Markenname	Bezugsart
Sylosiv A4	Grace
Zeolon 500 (60 % Chabasit, 40 % Erionit)	Norton
NaZSM5	eigene Herstellung
Silicalit	eigene Herstellung
Zeolon 900 (88 % Mordenit)	Norton
Silica T 1571	United Catalysts Inc.
Aerosil 200	Degussa

##### 6.2.4.1. Imprägnierung

Nach einer 1-2 stündigen Calciniierung bei 500-600°C wurden die in Tabelle 25 zusammengefaßten Träger, mit Ausnahme des Aerosils, mit 2,5 m wässrigen Cobaltnitratlösung bis zum Feuchtpunkt imprägniert. In der Regel wurden 2 ml Lösung auf 7 g Träger gegeben. Das verschlossene Becherglas wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden stehengelassen und anschließend bei 50°C im Ofen 64 Stunden lang getrocknet.

Zur Herstellung von 2 unterschiedlich stark Na-dotierten Co/Silica-Katalysatoren, wurden jeweils 3 g Co/Silica mit 1,8 ml einer 0,3 m bzw. 0,8 m NaOH-Lösung imprägniert (SNa: 0,4 % Na, SNa1: 1,1 % Na).

Der Aerosil-Kontakt (Ae) wurde folgendermaßen hergestellt: 60 g Aerosil 200 wurden nach der Feuchtpunktmethode mit 1,67 ml einer 0,3 m wässrigen Cobalt-

nitratlösung pro Gramm Aerosil imprägniert. Das verschlossene Becherglas wurde bei Raumtemperatur 64 Stunden stengelassen. 24 Stunden wurde das Pulver bei 50°C im Ofen getrocknet. In 15 Chargen à ca. 5,3 g wurde das getrocknete Pulver im Wasserstoff-Durchfluß (100 ml/min) reduziert. Das Temperaturprogramm sah zwei Aufheizphasen vor; von Raumtemperatur bis 130°C und von 130 bis 440°C à 3 K/Minute. Die Temperatur von 130 und 440°C wurde 2 bzw. 10 Stunden lang gehalten. Es erfolgte ein Abkühlen im H<sub>2</sub>-Durchfluß.

Die Dotierung des Co/Aerosil zu 0,16 Gew.-% K(AeK) erfolgte durch Imprägnierung nach der Feuchtpunktmethode von 3,0 g Co/Aerosil mit 4,3 ml einer 0,017 m wässrigen Cobaltnitratlösung. Dieses Pulver wurde 16 Stunden bei 80°C getrocknet. Die Dotierung des Co/Aerosil zu 1,6 Gew.-% K(AeK<sub>2</sub>) erfolgte durch Imprägnierung nach der Feuchtpunktmethode von 2,6 g Co/Aerosil mit 3,7 ml einer 0,17 m wässrigen Cobaltnitratlösung. Dieses Pulver wurde 18 Stunden bei 80°C getrocknet.

#### 6.2.4.2. Ionenaustausch

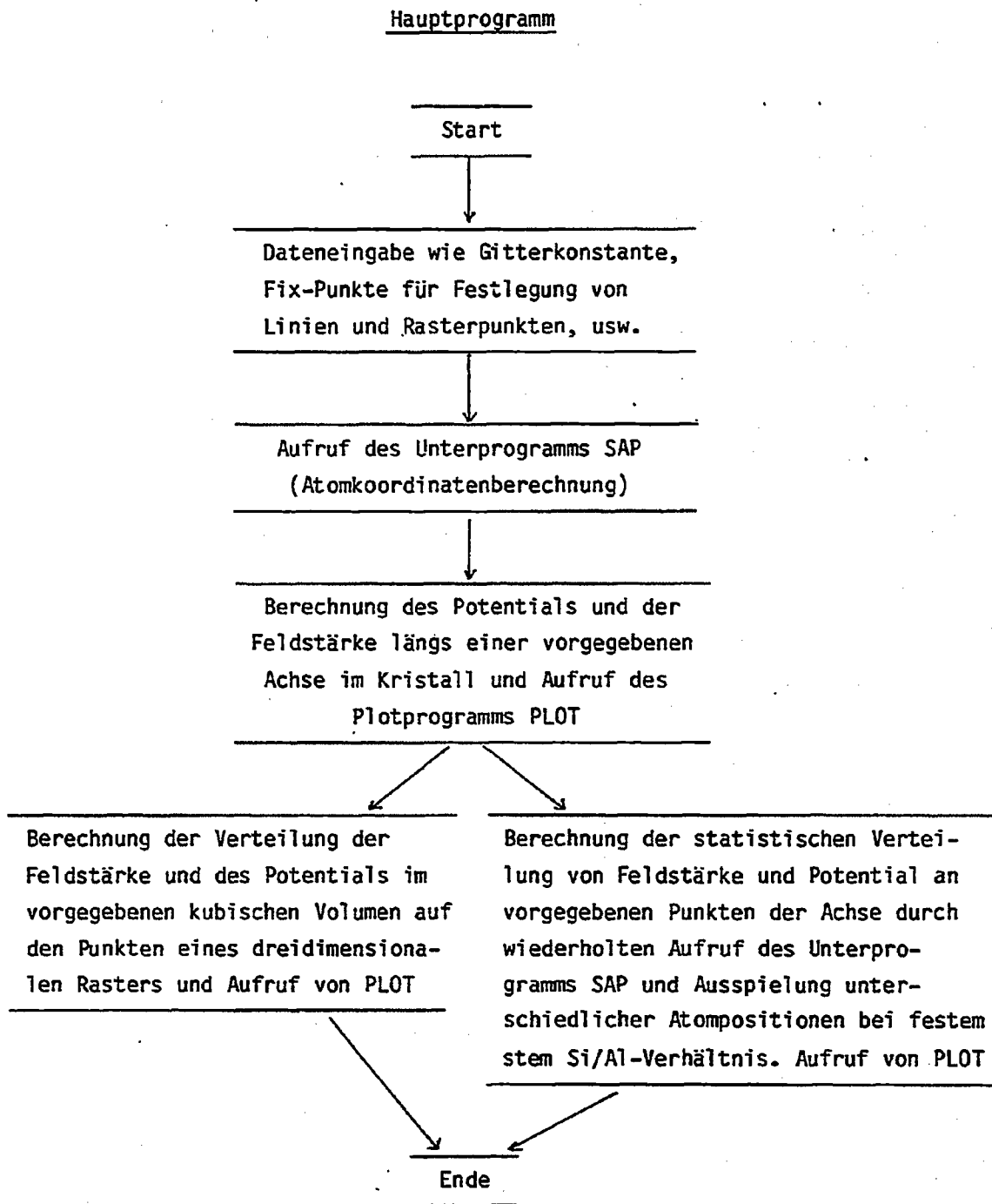
Es wurde jeweils eine Probe NaA mit einer wässrigen Cobaltnitratlösung zu 55 und zu 8 % mit Co<sup>2+</sup> ionenausgetauscht (1 A bzw. 2 A) und eine Probe NaY zu 60 % ionenausgetauscht (1 Y).

1 A: 20,4 g NaA wurden bei Raumtemperatur 72 Stunden lang in einer 0,1 m wässrigen Cobaltnitratlösung gerührt. Anschließend wurde der ausgetauschte Zeolith abfiltriert und viermal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Die Probe wurde 16 Stunden bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

2 A: 19,7 g NaA wurden mit einer 0,025 m Austauschlösung wie oben behandelt.

1 Y: 19,1 g NaY wurden bei Raumtemperatur 72 Stunden lang in einer 0,1 m wässrigen Cobaltnitratlösung gerührt. Anschließend wurde der ausgetauschte Zeolith abfiltriert und viermal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Die Probe wurde 24 Stunden bei 80°C und 24 Stunden bei 200°C im Trockenschrank getrocknet.

6.3. Flußdiagramm zum Programm der Modellrechnungen





---

Unterprogramm SAP

1. Berechnung der Atompositionen bei den verschiedenen, vorgegebenen Atommodellgrößen durch Rotation und Translation von Einheitszellen. Diese unterscheiden sich durch vertauschte Si und Al Positionen ( $\text{Si/Al} = 1$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{La}^{3+}$  auf Positionen II und I,  $\text{O}^{2-}$  fix), wobei Löwensteins Regel beachtet wird für die Position von Si und Al.
  2. Austausch von Al- durch Si-Atome, wenn  $\text{Si/Al} > 1$  ist durch Monte Carlo Rechnung.
  3. Berechnung der Wichtung der Positionen II und Verteilung der Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{La}^{3+}$  darauf, wobei besetzte vorgegebene II-Plätze im zentralen  $\alpha$ -Käfig möglich sind.
- 

---

Plot Unterprogramm

1. Plot von Feldstärke und Potential in vorgegebenen Ebenen des räumlichen Rastergitters.
  2. Plot von Feldstärke und Potential längs vorgegebener Achse.
  3. Plot der statistischen Verteilung der Feldstärke und des Potentials an vorgegebenen Punkten der Achse.
-

## 6.4. Durchführung der katalytischen Versuche

### 6.4.1. Experimente an Trägerkatalysatoren

Die Versuche wurden an der in Abb. 70 dargestellten Reaktionsdurchflußapparatur durchgeführt. Der Kontakt wurde in einen Glasreaktor (Inhalt: 15 ml) gegeben. Nach ausgiebigem Spülen des Reaktors im  $H_2$ -Durchfluß (1 Stunde), wurde der Kontakt im  $H_2$ -Strom (60 ml/min) in einem Temperaturprogramm aktiviert. Nach drei Stunden bei  $150^\circ C$  wurde die Temperatur mit  $1\text{ K/min}$  auf  $440^\circ C$  angehoben, dortselbst 8 Stunden belassen und auf Reaktionstemperatur abkühlen gelassen. Die verwendeten Gase  $H_2$  (99,999 %),  $CO$  (99,997 %),  $C_2H_4$  (99,95 %),  $He$  (99,9996 %),  $CO_2$  (99,995 %) wurden über Molsieb weiter gereinigt, bevor sie über thermische Massendurchflußregler dem Reaktor zudosiert wurden. Die Rohrleitungen bestehen aus VA-Stahl. Die Produktgasleitung zum Gaschromatographen wurde auf  $140^\circ C$  erhitzt. Für die Versuche, bei denen das FTS-Produkt weiterbehandelt wurde, wurden 2 Reaktoren miteinander verbunden, wobei die Verbindungsleitung auf  $150^\circ C$  erhitzt wurde.

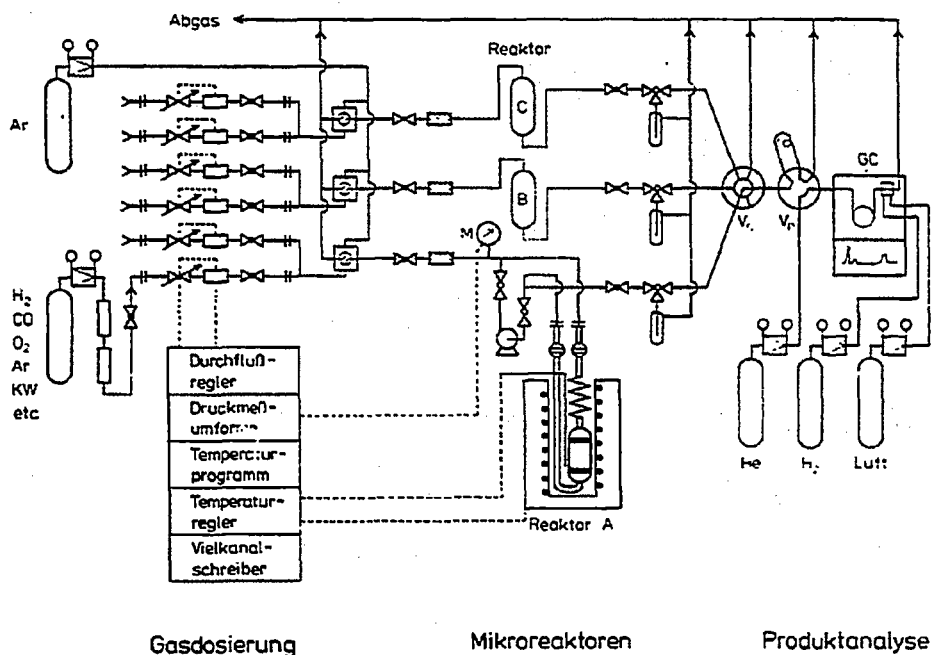


Abb. 70: Reaktionsdurchflußapparatur.

### 6.4.2. CO-Hydrierung an der Cobaltfolie

Diese Versuche wurden an einer Apparatur durchgeführt, bei der ein Mikroreaktor mit einer UHV-Kammer verbunden ist (s. Abb. 71). Die Cobaltfolie ist 0,1 mm dick und hat eine Fläche von  $35 \times 6 \text{ mm}^2$ . Sie ist über einen Probenhalter mit einem Stab verbunden, der den Transfer zwischen Ladeposition, Mikroreaktor und UHV-Kammer über ein differentielles Pumpsystem ermöglicht. Zudem führt der Stab die Zuleitung für Heizstrom, Thermoelemente und Wasserkühlung. Die Folie wird über eine Widerstandsheizung erhitzt. Ein an der Unterseite der Folie gepreßtes Thermoelement (Chromel-Alumel) erlaubt die Überwachung der Temperatur. Die Cobaltfolie wurde nach folgendem Verfahren gereinigt: Einer einminütigen Heizperiode bei  $700^\circ\text{C}$  im UHV folgte  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß während die Probe so unter der Ionenquelle hin- und herschoben wurde, daß eine möglichst große Fläche gereinigt wurde. Nach 2 Minuten Ionenbeschuß, erfolgte bei andauerndem Ionenbeschuß eine zweiminütige Heizperiode ( $700^\circ\text{C}$ ), während der, nach einer Minute, der Ionenbeschuß eingestellt wurde. Dem folgte eine Begasung mit  $\text{O}_2$  ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ) und anschließend in dieser Sauerstoffatmosphäre ein einminütiges Erhitzen auf  $625^\circ\text{C}$ . Nach Abkühlen wurden wieder UHV-Bedingungen erstellt. Es folgten im UHV zwei Heizperioden, die erste bis 10 Sekunden bei  $810^\circ\text{C}$  und anschließend für 30 Sekunden bei  $700^\circ\text{C}$ .

Mit einer so gereinigten Folie wurden die Katalyseversuche unternommen. Synthesegase wurden in wechselnder Zusammensetzung durch den Reaktor (Inhalt: 4 ml) fließen gelassen ( $13 \text{ ml/min}$ ). Die Gase  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  waren 99,997 % bzw. 99,999 % rein und wurden zudem durch Oxisorb-Patronen weiter gereinigt. Ihr Durchfluß wurde über thermische Massendurchflußmesser (Brooks) geregelt. Die Produktleitung vom Mikroreaktor zum Gaschromatographen wurde auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt.

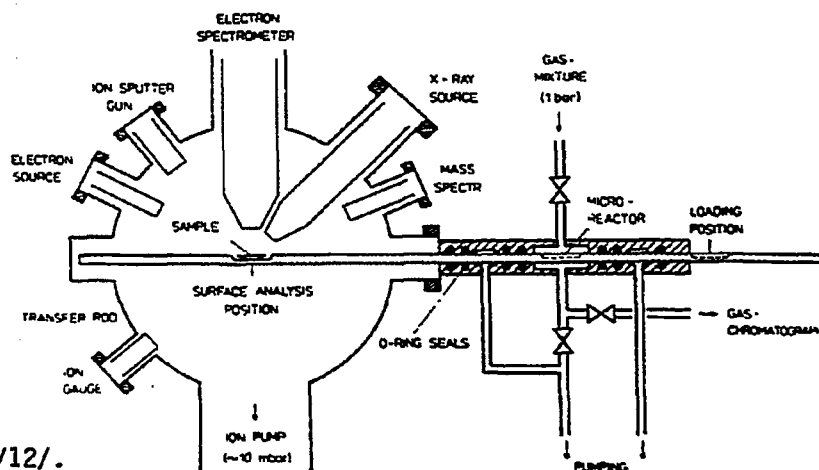
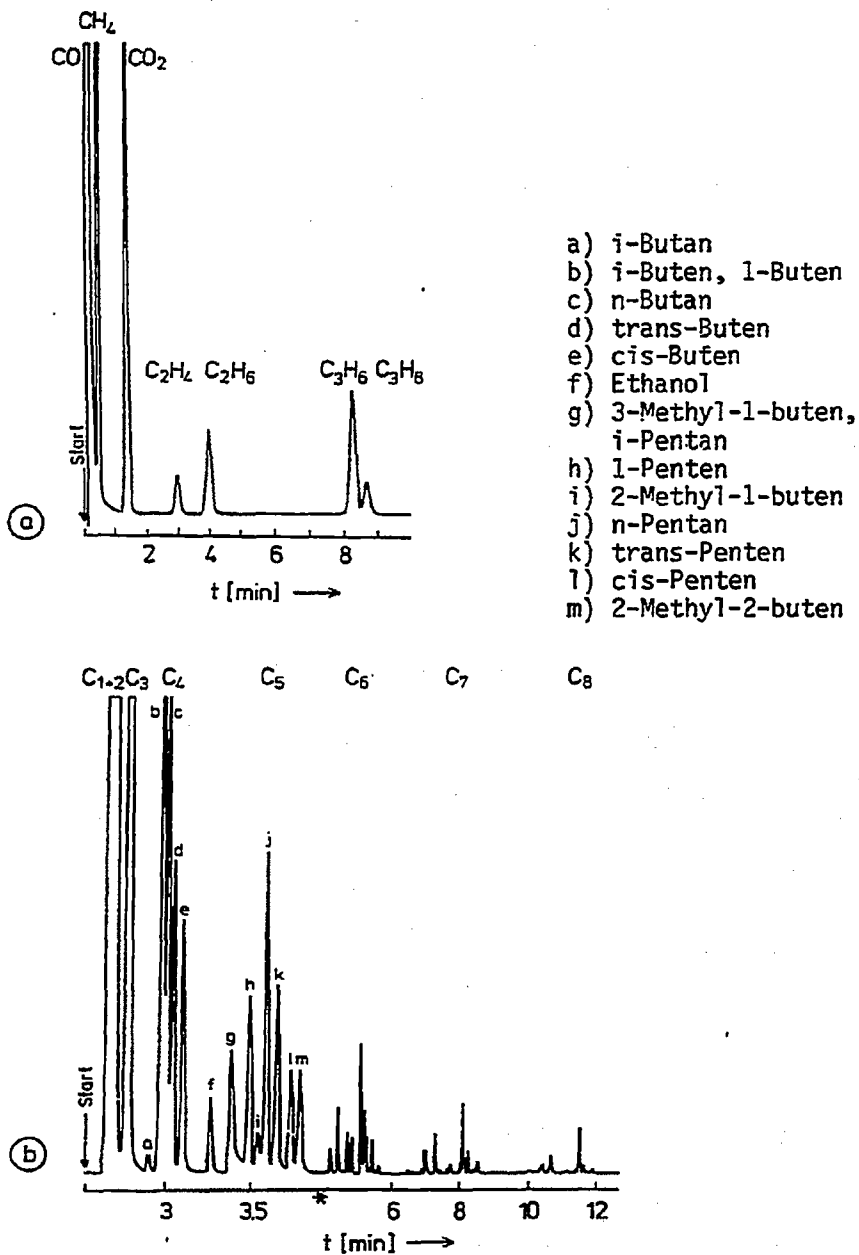


Abb. 71:  
Kombiniertes UHV-  
Mikroreaktor-System /12/.

7. Anhang I: Gaschromatogramme, Spektren und chemische Analyse



**Abb. 72:** Gaschromatographische Analysen über eine Poropak Q-Säule (a) und über eine OV-101-Säule (b).

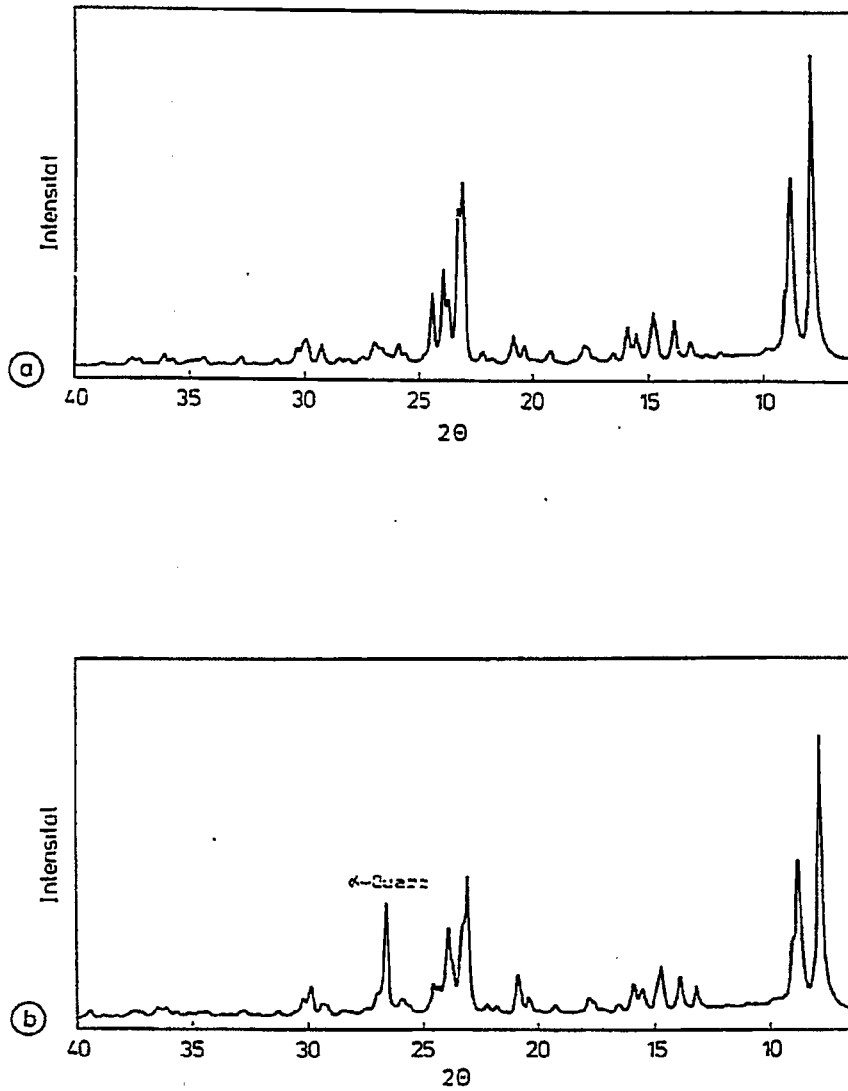


Abb. 73: Röntgendiffraktogramme des ZSM5 (a) und des Silicalit (b).

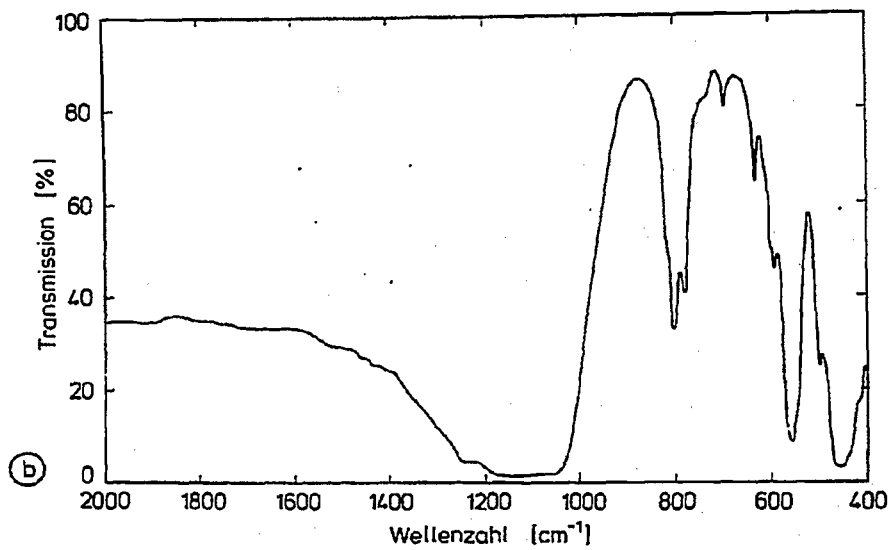
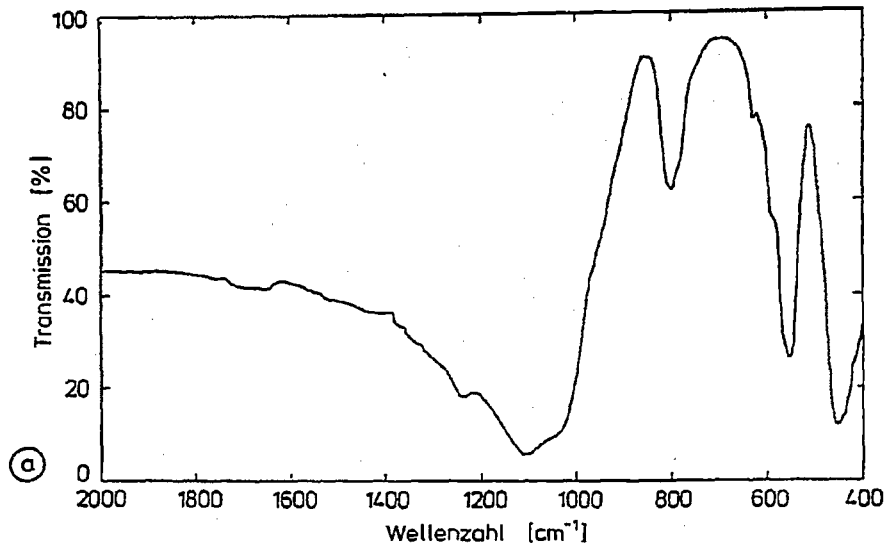


Abb. 74: IR-Spektren des ZSM5 (a) und des Silicalit (b).

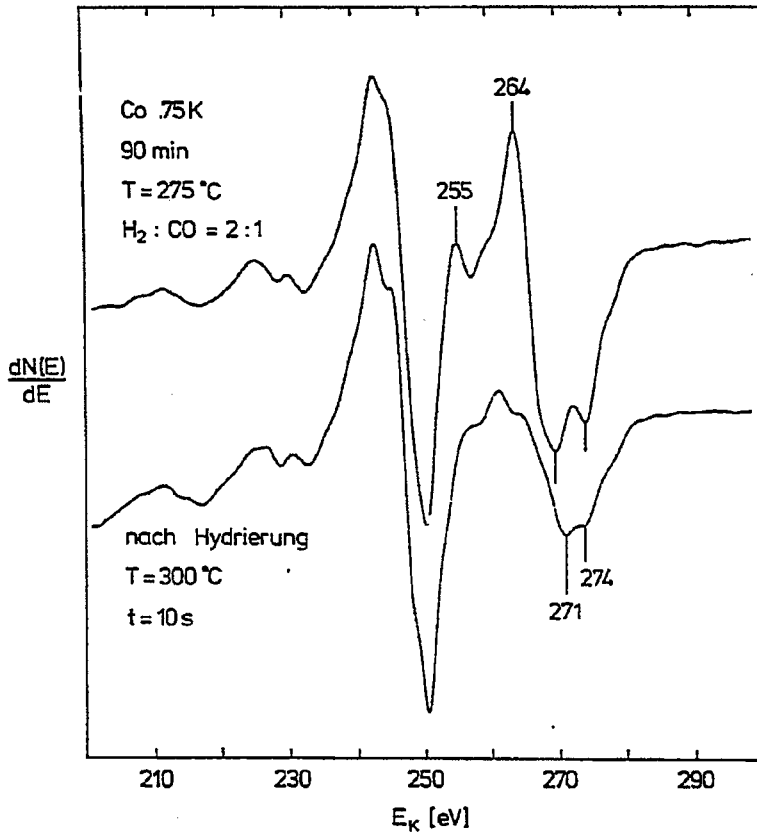


Abb. 75: AE-Spektren einer mit 0,75 Monolagen K bedeckten polykristallinen Cobaltfolie nach der CO-Hydrierung (a) und nach sich dem anschließender Hydrierung (b).

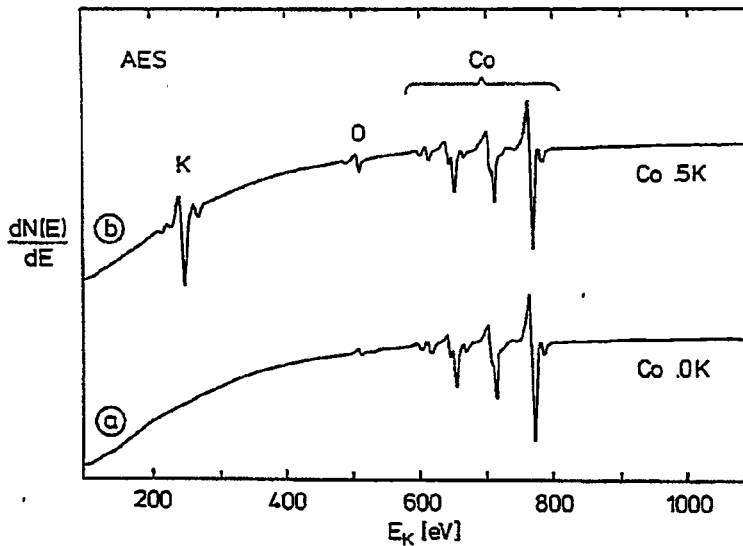


Abb. 76: AE-Spektren der Ausgangsoberflächen einer reinen (a) und einer mit 0,5 Monolagen K bedeckten (b) polykristallinen Cobaltfolie.

**Tabelle 26: Chemische Analyse der verwendeten Katalysatoren: Metalloxid-  
Anteil in Gew.-%.**

Katalysator	A	IA	2A	CE	Z	Si	M	Y	1Y
Metalloxid									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,2	26,0	28,4	13,4	1,1	0,0	9,1	15,2	15,6
SiO <sub>2</sub>	32,7	32,2	34,2	53,5	80,8	62,8	60,8	44,8	38,8
CoO	3,7	9,3	3,3	4,1	4,2	3,4	4,3	4,0	6,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Na <sub>2</sub> O	16,2	7,2	14,4	1,0	0,8	0,8	5,2	9,3	3,7
K <sub>2</sub> O	0,1	0,3	0,0	0,9	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1
CaO	0,0	0,0	0,0	3,6	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2
MgO	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Katalysator	S	SNa	SNa2	Ae	AeK	AeK2
Metalloxid						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0
SiO <sub>2</sub>	90,5	87,9	85,4	93,4	92,4	90,3
CoO	4,4	4,4	4,3	3,4	3,0	3,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,5	1,4	0,0	0,0	0,0
K <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,8
CaO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0



8. Anhang II: Katalyseversuche (Tabellen)

Tabelle 27: Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an dem stark  $\text{Co}^{2+}$  ausgetauschten Zeolith A (1A) ( $\text{H}_2:\text{Co} = 2:1$ ,  $\tau = 1,3$  g s ml<sup>-1</sup>, P = 0,1 MPa).

T [°C]	242	253	265	273	284
Umsatz [%]	0,6	1,4	2,2	3,0	5,0
Aktivität [ $10^{-4}$ s <sup>-1</sup> ]	0,5	1,3	2,0	2,7	4,6
$\alpha$	0,38	0,34	0,35	0,33	0,31
Selektivität [C-Atom %]					
C <sub>1</sub>	56,7	60,5	64,9	71,4	75,6
C <sub>2</sub>	16,0	15,1	14,3	13,2	12,3
C <sub>3</sub>	15,6	13,4	11,4	8,9	7,4
C <sub>4</sub>	8,9	6,9	5,6	4,0	2,9
C <sub>5</sub>	2,9	2,6	2,7	1,6	1,2
C <sub>6+</sub>	0,0	1,5	1,0	0,8	0,5
$\bar{C}_2/\Sigma C_2$	7,6	3,3	2,4	1,7	0,0
$\bar{C}_4/\Sigma C_4$	35,8	29,0	22,4	17,2	11,8
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \Sigma C_p)$	11,4	7,0	6,7	7,4	8,4

**Tabelle 28:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an dem schwach  $\text{Co}^{2+}$  ausgetauschten Zeolith A (2A) ( $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 3,018 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	238	246	252	255	257	264
Umsatz [%]	4,3	6,5	7,7	8,8	9,2	12,2
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	4,8	7,2	8,6	9,8	10,3	13,7
$\alpha$	0,48	0,43	0,41	0,40	0,38	0,35
Selektivität [C-Atom %]						
C <sub>1</sub>	53,0	61,3	62,7	65,7	70,4	74,1
C <sub>2</sub>	10,9	11,0	11,0	11,1	10,7	10,4
C <sub>3</sub>	14,3	12,3	11,9	11,1	9,4	8,2
C <sub>4</sub>	10,1	7,7	7,3	6,4	5,0	4,0
C <sub>5</sub>	7,1	5,1	4,8	4,0	3,1	2,4
C <sub>6</sub>	3,1	1,8	1,6	1,3	0,9	0,7
C <sub>7</sub>	1,2	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2
C <sub>8+</sub>	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
$C_2 = \sum C_2$	4,3	3,1	2,6	2,2	2,0	1,5
$C_4 = \sum C_4$	50,9	45,1	45,4	41,9	38,1	35,1
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \sum C_p)$	4,8	5,6	6,5	7,5	8,5	10,6

Tabelle 29: Versuche zum Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Chabasit-Erionit (CE) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 2,988$  g s ml<sup>-1</sup>, P = 0,1 MPa).

T [°C]	237	237	250	256	264
Umsatz [%]	1,9	1,9	3,7	4,8	6,8
Aktivität [ $10^{-4}s^{-1}$ ]	1,7	1,8	3,3	4,4	6,2
$\alpha$	0,41	0,42	0,40	0,39	0,36
Selektivität [C-Atom %]					
C <sub>1</sub>	50,3	50,5	56,4	58,7	63,3
C <sub>2</sub>	11,0	11,0	11,4	11,4	11,5
C <sub>3</sub>	17,0	17,0	15,2	14,5	12,9
C <sub>4</sub>	11,9	11,8	9,6	8,9	7,4
C <sub>5</sub>	6,7	6,6	4,8	4,3	3,3
C <sub>6</sub>	2,4	2,4	2,0	1,7	1,2
C <sub>7</sub>	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
C <sub>8+</sub>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
$C_2 = / \Sigma C_2$	14,6	14,6	9,4	8,0	6,4
$C_4 = / \Sigma C_4$	61,2	54,4	53,8	51,8	48,9
$CO_2 / (CO_2 + \Sigma C_p)$	3,9	3,9	4,3	4,6	5,4

**Tabelle 30:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/ZSM5 (Z) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 3,05 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [°C]	234	240	242	252	252	261	266
Umsatz [%]	1,9	2,3	2,6	3,9	4,1	5,1	10,7
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	1,6	2,0	2,3	3,4	3,6	4,4	9,3
$\alpha$	0,41	0,39	0,38	0,34	0,33	0,30	0,27
Selektivität [C-Atom %]							
C <sub>1</sub>	56,2	59,6	61,6	66,3	66,2	74,7	76,8
C <sub>2</sub>	9,8	10,2	10,1	10,4	10,3	9,9	9,7
C <sub>3</sub>	14,7	13,7	13,3	11,7	11,7	8,5	7,6
C <sub>4</sub>	11,3	9,8	9,1	7,3	7,3	4,5	3,8
C <sub>5</sub>	6,2	5,1	4,6	3,5	3,5	2,5	1,8
C <sub>6+</sub>	1,9	1,6	1,4	0,9	1,0	0,4	0,3
$C_2 = \sum C_2$	13,6	10,9	10,2	7,2	6,9	5,8	4,4
$C_4 = \sum C_4$	71,3	67,4	66,1	61,5	61,5	52,9	50,4
$CO_2 / (CO_2 + \sum C_p)$	2,3	2,7	2,5	3,3	3,3	3,7	2,8

**Tabelle 31:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Silicalit (Si) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 3,17 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [°C]	241	243	251	260	261	268
Umsatz [%]	2,5	2,5	3,8	8,5	8,3	11,4
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	2,5	2,6	3,9	8,7	8,5	11,7
$\alpha$	0,73	0,72	0,69	0,67	0,67	0,64
Selektivität [C-Atom %]						
C <sub>1</sub>	14,6	15,0	18,8	21,7	21,9	25,0
C <sub>2</sub>	7,4	7,5	7,4	6,9	6,9	7,9
C <sub>3</sub>	14,2	14,3	15,7	15,4	15,5	16,2
C <sub>4</sub>	14,3	14,3	14,4	13,7	13,8	13,7
C <sub>5</sub>	13,8	14,9	14,7	13,3	13,4	12,4
C <sub>6</sub>	11,0	10,1	9,9	9,0	9,1	8,4
C <sub>7</sub>	7,3	7,1	6,8	6,6	6,6	5,7
C <sub>8</sub>	5,7	5,7	4,5	4,1	4,2	3,8
C <sub>9</sub>	4,3	4,1	3,5	3,1	3,1	2,5
C <sub>10+</sub>	7,4	7,0	4,3	6,2	5,5	4,4
C <sub>2</sub> =/ $\Sigma C_2$	62,3	61,4	46,7	34,8	36,3	28,7
C <sub>3</sub> =/ $\Sigma C_3$	93,2	67,4	90,5	98,4	86,5	90,7
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma C_4$	90,0	89,5	86,6	84,9	85,4	83,4
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\Sigma C_p$ )	13,2	13,9	18,7	20,9	20,2	25,7

Tabelle 32: Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an  
Co/Mordenit (M) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 3,246 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [°C]	238	246	249	251	262	262
Umsatz [%]	3,7	5,9	6,4	6,9	11,4	11,3
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	2,9	4,7	5,1	5,5	9,1	9,0
$\alpha$	0,61	0,56	0,54	0,51	0,47	0,47
Selektivität [C-Atom %]						
C <sub>1</sub>	39,0	44,4	47,7	50,5	58,3	57,9
C <sub>2</sub>	6,9	7,6	7,9	8,1	8,9	8,9
C <sub>3</sub>	15,8	15,7	15,3	15,2	13,1	13,6
C <sub>4</sub>	13,4	12,4	11,7	11,2	9,2	9,6
C <sub>5</sub>	11,1	9,6	8,7	7,9	5,7	6,1
C <sub>6</sub>	7,2	9,5	9,7	4,1	2,7	2,8
C <sub>7</sub>	3,7	2,8	2,3	1,8	1,0	1,1
C <sub>8</sub>	1,8	1,3	1,0	0,7	0,4	0,0
C <sub>9+</sub>	1,0	0,7	0,5	0,4	0,2	0,0
C <sub>2</sub> =/ $\Sigma C_2$	24,0	18,2	16,2	16,5	11,0	10,8
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma C_4$	72,9	70,4	69,3	69,4	67,3	67,6
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\Sigma C_p$ )	3,4	3,6	4,4	4,5	6,3	6,6

**Tabelle 33:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Zeolith Y (Y) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 2,622 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

$T [^{\circ}C]$	236	240	249	261
Umsatz [%]	1,9	2,4	3,0	5,6
Aktivität [ $CO^{-4} s^{-1}$ ]	1,6	2,0	2,6	4,7
$\alpha$	0,70	0,65	0,59	0,47
Selektivität [C-Atom %]				
$C_1$	31,6	31,4	40,5	41,1
$C_2$	8,0	8,1	7,7	8,9
$C_3$	16,9	16,9	17,2	16,2
$C_4$	16,7	16,6	14,8	12,1
$C_5$	15,2	15,4	11,8	8,2
$C_6$	11,5	9,3	6,9	3,3
$C_{7+}$	0,0	2,2	1,2	1,5
$C_2 = / \Sigma C_2$	37,2	34,4	18,8	15,3
$C_4 = / \Sigma C_4$	82,6	82,3	80,1	74,9
$CO_2 / (CO_2 + \Sigma C_p)$	8,3	8,0	7,6	8,2

**Tabelle 34:** Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an dem schwach  $\text{Co}^{2+}$  ausgetauschten Zeolith A (2A),  
( $T = 249^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3,018 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

$\text{H}_2:\text{CO}$	20:10	28:2	26:4	22:8	19:11	16:14	10:20	13:17	8:22	6:24	4:26	2:28
Umsatz [%]	7,7	46,7	23,5	9,5	5,8	4,1	1,8	2,4	1,1	0,7	0,3	0,2
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	8,6	10,4	10,0	8,4	7,2	6,5	4,1	4,7	2,6	2,0	0,9	0,5
$\alpha$	0,41			0,37	0,46	0,51	0,59	0,56	0,61	0,62	0,64	0,72
Selektivität [C-Atom %]												
$\text{C}_1$	62,7	93,6	85,7	71,0	55,9	47,9	32,9	38,6	29,2	21,3	17,5	9,7
$\text{C}_2$	11,0	4,5	7,7	10,6	10,9	10,4	8,2	9,2	7,5	9,6	10,1	9,8
$\text{C}_3$	11,9	1,4	4,3	9,4	13,8	15,9	18,7	17,5	19,2	19,9	21,1	19,1
$\text{C}_4$	7,3	0,5	1,4	5,0	9,3	11,9	15,9	14,2	16,9	19,1	20,7	20,8
$\text{C}_5$	4,8		0,9	2,8	6,3	7,5	12,3	10,7	13,2	15,5	16,6	17,3
$\text{C}_6$	1,6			0,9	2,6	4,3	7,8	6,2	8,7	9,6	11,2	15,1
$\text{C}_7$	0,6			0,1	0,9	1,7	3,3	2,8	4,2	3,9	2,9	7,0
$\text{C}_{8+}$	0,1			0,3	0,3	0,4	1,0	0,8	1,2	1,0	0,0	1,2
$\text{C}_2 = / \Sigma \text{C}_2$	2,6			1,7	3,9	7,3	26,2	15,3	41,5	64,1	87,6	100,0
$\text{C}_4 = / \Sigma \text{C}_4$	45,4			33,0	52,3	64,5	84,6	76,0	88,9	93,8	100,0	100,0
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \Sigma \text{C}_p)$	6,5	10,6	8,4	6,5	6,1	6,4	9,3	8,0	12,9	15,8	28,8	35,1



Tabelle 35: Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Chabasit-Erionit (CE) (T = 250°C,  $\tau = 2,988$  g s ml<sup>-1</sup>, P = 0,1 MPa).

H <sub>2</sub> :CO	20:10	27:3	25:5	22,5:7,5	17:13	14:16	11:19	8:22	5:25	2,5:27,5
Umsatz [%]	3,7	19,0	9,6	5,9	2,4	1,4	1,0	0,6	0,3	0,1
Aktivität [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]	3,4	5,2	4,4	3,8	2,9	2,0	1,7	1,2	6,1	3,0
$\alpha$	0,40	0,30	0,36	0,39	0,44	0,46	0,47	0,48	0,47	0,36
Selektivität [C-Atom %]										
C <sub>1</sub>	56,4	76,4	67,7	61,6	46,7	41,8	36,8	31,0	21,6	10,8
C <sub>2</sub>	11,4	10,7	9,3	9,5	11,2	11,2	11,3	11,8	14,1	18,2
C <sub>3</sub>	15,2	7,6	11,9	14,0	17,9	19,3	20,9	22,5	25,5	30,7
C <sub>4</sub>	9,6	3,3	6,6	8,6	12,9	14,4	16,0	17,9	20,3	24,0
C <sub>5</sub>	4,8	1,3	3,1	4,0	6,5	7,7	8,6	9,8	11,2	12,8
C <sub>6</sub>	2,0	0,4	1,1	1,7	3,2	3,8	4,6	5,3	5,7	2,9
C <sub>7</sub>	0,5	0,1	0,3	0,5	1,0	1,3	1,4	1,4	1,4	0,7
C <sub>8</sub> <sup>+</sup>	0,2	0,0	0,1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,0
C <sub>2</sub> =/ΣC <sub>2</sub>	9,4	1,3	3,1	5,8	19,2	32,6	47,2	63,3	84,2	95,0
C <sub>4</sub> =/ΣC <sub>4</sub>	53,8	12,8	32,9	43,2	68,2	78,0	86,1	91,9	100,0	100,0
CO <sub>2</sub> / (CO <sub>2</sub> +ΣC <sub>p</sub> )	4,3	3,0	3,2	3,8	5,6	7,2	9,3	12,4	21,7	34,0

Tabelle 36: Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/ZSM5 (Z) ( $T = 251^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3,05 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

H <sub>2</sub> :CO	27:3	25:5	23:7	23:7	21:9	18:12	13:17	10:20	7:23	5:25
Umsatz [%]	25,2	12,9	8,5	6,6	4,2	2,7	1,5	0,7	0,4	0,3
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	6,6	5,6	5,2	4,0	3,3	2,8	2,2	1,3	0,9	0,6
$\alpha$	0,25	0,31	0,38	0,39	0,44	0,48	0,51	0,50	0,50	0,53
Selektivität [C-Atom %]										
C <sub>1</sub>	85,8	78,5	73,4	70,3	64,5	58,0	49,9	45,1	36,9	30,1
C <sub>2</sub>	8,5	10,2	10,1	10,5	10,2	9,7	8,4	10,3	12,1	12,5
C <sub>3</sub>	4,0	6,9	8,8	10,1	12,0	14,2	17,6	19,0	21,7	24,2
C <sub>4</sub>	1,3	3,1	4,9	5,9	7,9	10,5	14,1	15,5	18,3	20,1
C <sub>5</sub>	0,4	1,1	2,1	2,6	4,0	5,4	7,6	8,1	9,1	11,5
C <sub>6+</sub>	0,0	0,0	0,7	0,7	1,4	2,2	2,4	1,9	1,8	0,0
C <sub>2</sub> =/ΣC <sub>2</sub>	0,6	1,7	4,1	4,7	8,6	14,9	32,7	50,2	67,8	11,5
C <sub>4</sub> =/ΣC <sub>4</sub>	20,7	36,5	52,2	55,7	65,6	77,0	90,0	93,5	96,3	100,0
CO <sub>2</sub> / (CO <sub>2</sub> +ΣC <sub>p</sub> )	2,7	2,8	2,1	2,8	2,9	3,6	4,5	6,6	9,9	14,5

**Tabelle 37:** Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese Co/Silicalit (Si) ( $T = 252^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3,17 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

H <sub>2</sub> :CO	20:10	27:3	25:5	23:7	21:9	18:12	15:15	15:15	13:17	5:25	10:20
Umsatz [%]	3,8	22,8	11,7	6,5	4,6	2,3	1,5	1,6	1,0	1,0	0,7
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	3,9	7,0	4,0	4,6	4,3	2,8	2,3	2,4	1,8	2,5	1,4
$\alpha$	0,69	0,56	0,63	0,67	0,68	0,71	0,70	0,68	0,68	0,68	0,66
Selektivität [C-Atom %]											
C <sub>1</sub>	18,8	40,7	29,6	23,5	20,9	16,5	13,4	14,0	11,7	12,3	10,4
C <sub>2</sub>	7,4	10,5	8,8	7,8	7,5	7,5	8,3	8,5	8,9	9,0	10,2
C <sub>3</sub>	15,7	15,5	16,1	15,8	15,8	15,6	15,6	15,9	15,9	16,1	17,1
C <sub>4</sub>	14,4	11,7	13,5	14,1	14,5	15,0	15,2	15,4	15,7	15,8	16,5
C <sub>5</sub>	14,7	9,4	12,3	13,8	14,4	15,1	14,2	14,2	13,1	13,2	13,4
C <sub>6</sub>	9,9	5,2	7,6	9,1	9,6	10,6	10,5	10,1	10,1	10,4	9,9
C <sub>7</sub>	6,8	3,1	4,9	6,1	6,8	7,1	7,1	7,0	7,5	7,2	7,7
C <sub>8</sub>	4,5	1,4	2,9	3,8	4,4	5,2	5,4	5,2	5,8	5,5	6,4
C <sub>9</sub> +	7,8	2,5	4,3	6,0	6,1	7,4	10,3	9,7	11,3	10,5	4,4
C <sub>2</sub> =/ $\Sigma C_2$	46,7	6,1	15,8	30,4	41,1	62,0	71,0	69,5	79,4	78,5	85,0
C <sub>3</sub> =/ $\Sigma C_3$	90,5	33,4		83,5	88,6	93,9	95,4	95,3	98,7	98,7	100,0
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma C_4$	86,6	63,2	76,7	82,8	85,6	89,4	91,1	91,2	97,6	97,7	100,0
CO <sub>2</sub> / (CO <sub>2</sub> + $\Sigma C_p$ )	18,7	19,2	19,1	17,5	18,5	19,8	22,2	22,6	24,9	25,0	30,2

Tabelle 38: Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Mordenit (M) ( $T = 249^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3,246 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

$\text{H}_2:\text{CO}$	20:10	27:3	25:5	23:7	21:9	18:12	15:15	13:17	10:20
Umsatz [%]	6,9	46,3	20,9	13,3	8,1	4,7	3,8	2,4	1,6
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	5,4	11,0	8,3	7,4	5,8	4,5	4,5	3,2	2,6
$\alpha$	0,51	0,34	0,47	0,52	0,55	0,60	0,62	0,63	0,66
Selektivität [C-Atom %]									
$\text{C}_1$	50,5	76,3	59,7	51,0	45,2	37,8	36,0	30,4	29,1
$\text{C}_2$	8,1	10,1	9,7	8,7	7,8	6,5	5,7	7,1	7,6
$\text{C}_3$	15,2	7,2	12,0	14,3	15,6	16,3	16,5	17,6	16,5
$\text{C}_4$	11,2	3,8	8,7	10,9	12,2	13,7	14,0	15,3	15,4
$\text{C}_5$	7,9	7,0	5,6	7,8	9,3	10,5	11,8	12,7	13,2
$\text{C}_6$	4,1	0,5	2,4	4,1	5,2	7,2	7,8	8,9	9,6
$\text{C}_7$	1,8	0,1	0,9	1,9	2,6	4,2	4,5	4,8	5,7
$\text{C}_8$	0,7	0,0	0,9	0,8	1,2	2,1	2,2	2,3	2,4
$\text{C}_9+$	0,4	0,0	0,1	0,4	0,6	1,0	1,1	0,9	0,5
$\text{C}_2/\Sigma\text{C}_2$	16,5	1,0	4,4	9,0	16,2	29,4	39,8	49,9	65,0
$\text{C}_4/\Sigma\text{C}_4$	69,4	31,3	54,2	62,6	68,6	76,7	82,6	85,8	90,6
$\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\Sigma\text{C}_p)$	4,5	5,0	3,7	3,6	3,5	3,7	3,8	2,4	1,6

**Tabelle 39:** Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Zeolith Y (Y) ( $T = 253^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2,622 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

H <sub>2</sub> :CO	27:3	24:6	18:12	15:15	10:20	5:25
Umsatz [%]	14,2	8,4	3,7	2,8	1,5	0,6
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	4,4	4,3	3,7	3,5	2,6	1,3
$\alpha$	0,37	0,47	0,61	0,62	0,67	0,62
Selektivität [C-Atom %]						
C <sub>1</sub>	69,8	56,6	42,8	34,6	26,6	19,9
C <sub>2</sub>	10,1	9,7	7,9	8,6	8,8	11,0
C <sub>3</sub>	9,8	14,1	14,9	18,1	17,8	20,0
C <sub>4</sub>	5,8	10,1	14,5	16,0	16,9	20,1
C <sub>5</sub>	3,3	6,2	10,9	13,0	14,9	18,2
C <sub>6</sub>	0,9	2,8	6,8	8,8	10,6	9,2
C <sub>7+</sub>	0,2	0,4	2,1	0,9	4,5	1,6
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma$ C <sub>4</sub>	45,4	62,6	80,8	87,9	94,2	99,0
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\Sigma$ C <sub>p</sub> )	5,2	5,5	7,8	8,9	14,5	30,0

**Tabelle 40:** Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Silicalit (Si) (T = 248°C, H<sub>2</sub>:CO = 2:1, P = 0,1 MPa).

$\tau$ [g s ml <sup>-1</sup> ]	5,552	3,31	1,656	0,946	0,662	0,473
Umsatz [%]	4,1	2,5	1,4	0,7	0,5	0,3
Aktivität [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]	2,4	2,5	2,7	2,4	2,7	2,2
$\alpha$	0,71	0,70	0,70	0,66	0,66	0,64
Selektivität [C-Atom %]						
C <sub>1</sub>	17,1	17,8	17,4	20,3	18,8	18,4
C <sub>2</sub>	6,9	6,8	8,6	10,5	10,0	11,6
C <sub>3</sub>	16,0	15,5	15,9	17,9	16,8	17,5
C <sub>4</sub>	15,3	14,8	15,4	15,4	16,5	17,2
C <sub>5</sub>	15,6	14,9	15,0	14,4	14,0	14,0
C <sub>6</sub>	11,1	10,3	10,5	10,1	9,9	9,5
C <sub>7</sub>	8,3	7,6	7,3	6,8	6,8	6,1
C <sub>8</sub>	5,9	5,0	4,7	4,5	4,7	3,9
C <sub>9</sub>	3,0	3,7	2,8	0,0	2,0	1,8
C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	0,8	3,6	2,4	0,0	0,4	0,0
C <sub>2</sub> =/ΣC <sub>2</sub>	50,3	60,5	69,5	79,7	82,1	87,1
C <sub>4</sub> =/ΣC <sub>4</sub>	88,1	89,0	92,1	97,0	100,0	100,0
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +ΣC <sub>p</sub> )	21,0	15,8	11,4	10,8	10,3	10,9

**Tabelle 41:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Silica (S) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 0,997 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

$T [^{\circ}C]$	236	240,5	242	248	260,5	273,5
Umsatz [%]	7,0	8,3	8,5	10,3	15,7	22,0
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	10,2	21,5	22,0	26,7	40,7	57,0
$\alpha$	0,62	0,58	0,57	0,53	0,46	0,39
Selektivität [C-Atom %]						
$C_1$	38,9	43,0	45,4	50,5	61,1	72,1
$C_2$	7,0	7,6	8,0	8,5	9,4	9,5
$C_3$	15,1	15,0	14,8	14,3	12,0	8,7
$C_4$	14,0	13,3	12,7	11,6	8,9	5,5
$C_5$	11,1	10,1	9,6	7,9	5,2	2,8
$C_6$	7,4	5,9	5,4	4,4	2,4	1,0
$C_7$	4,0	3,2	2,7	2,0	0,8	0,2
$C_8$	1,7	1,3	1,0	0,7	0,3	0,0
$C_9+$	0,8	0,5	0,4	0,3	0,0	0,0
$C_2/\Sigma C_2$	10,2	9,0	8,2	7,0	4,4	3,0
$C_4/\Sigma C_4$	66,1	64,6	63,8	63,0	59,3	54,7
$CO_2/(CO_2+\Sigma C_p)$	0,7	0,8	0,8	1,0	1,7	3,3

**Tabelle 42:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co-Na/Silica (SNa) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 0,242 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [°C]	240	237	251	252	264
Umsatz [%]	0,4	0,2	0,6	0,6	1,4
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	3,7	2,5	6,3	6,3	14,5
$\alpha$	0,80	0,78	0,75	0,76	0,74
Selektivität [C-Atom %]					
C <sub>1</sub>	14,7	16,3	18,5	19,7	18,8
C <sub>2</sub>	5,2	5,3	6,7	6,8	6,5
C <sub>3</sub>	9,0	9,7	11,1	11,9	10,9
C <sub>4</sub>	9,9	10,8	11,5	12,5	10,8
C <sub>5</sub>	9,9	10,5	10,8	11,8	9,0
C <sub>6</sub>	9,3	9,4	9,6	10,7	9,1
C <sub>7</sub>	7,6	8,3	8,0	9,0	7,9
C <sub>8</sub>	6,9	7,6	7,3	7,5	6,6
C <sub>9</sub>	6,5	7,0	5,7	5,9	5,8
C <sub>10+</sub>	21,0	15,0	10,8	4,2	14,5
$C_2 = / \Sigma C_2$	92,3	99,0	88,2	86,1	85,2
$C_4 = / \Sigma C_4$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$CO_2 / (CO_2 + \Sigma C_p)$	4,1	4,5	4,5	4,5	3,8



**Tabelle 43:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Aerosil (Ae) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 0,822 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [°C]	236	237	250	271	279
Umsatz [%]	3,5	3,6	6,1	9,6	13,0
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	13,9	14,4	24,3	38,2	51,6
$\alpha$	0,53	0,53	0,46	0,33	0,32
Selektivität [C-Atom %]					
C <sub>1</sub>	45,2	45,8	58,0	73,9	75,6
C <sub>2</sub>	8,7	8,7	9,9	9,8	9,6
C <sub>3</sub>	16,0	15,8	13,5	8,7	8,1
C <sub>4</sub>	13,0	12,7	9,3	4,5	4,0
C <sub>5</sub>	10,2	9,8	6,2	2,4	2,1
C <sub>6</sub>	4,7	4,6	2,5	0,6	0,5
C <sub>7+</sub>	2,3	2,1	0,6	0,1	0,0
$C_4 = \sum C_4$	63,1	63,0	59,9	49,8	47,8
$CO_2 / (CO_2 + \sum C_p)$	3,7	3,4	2,3	2,8	3,4

**Tabelle 44:** Einfluß der Temperatur auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co-K/Aerosil (AeK) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 1,008 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	243	243	247	251	266	272	273
Umsatz [%]	2,4	2,7	2,9	3,1	6,7	7,7	8,4
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	8,8	9,9	10,4	11,4	24,7	28,2	31,2
$\alpha$	0,74	0,75	0,70	0,67	0,61	0,56	0,56
<b>Selektivität [C-Atom %]</b>							
C <sub>1</sub>	28,9	28,4	30,6	33,7	38,9	42,6	45,5
C <sub>2</sub>	6,6	6,5	7,2	7,7	8,4	11,7	9,3
C <sub>3</sub>	13,2	13,2	13,6	14,6	15,3	15,5	15,5
C <sub>4</sub>	15,1	15,0	14,4	14,0	13,0	11,9	11,8
C <sub>5</sub>	13,6	13,8	12,8	13,0	10,5	8,7	8,6
C <sub>6</sub>	11,0	11,3	9,6	8,8	7,1	5,4	5,4
C <sub>7</sub>	7,3	7,6	6,6	6,2	4,3	3,0	2,9
C <sub>8</sub>	3,2	3,0	3,4	2,1	1,8	1,0	0,8
C <sub>9</sub> <sup>±</sup>	1,1	1,2	1,8	0,0	0,7	0,2	0,2
C <sub>2</sub> =/ $\Sigma C_2$	59,3	56,7	54,2	52,5	29,3	25,0	24,4
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma C_4$	91,5	92,5	93,2	87,2	83,6	81,9	81,7
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\Sigma C_p$ )	9,6	10,1	9,2	9,5	9,0	9,7	10,6

Tabelle 45a: Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Silica (S) ( $T = 252^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,306 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

H <sub>2</sub> :CO	38:37	33:42	28:47	23:52	18:57	13:62
Umsatz [%]	1,6	1,2	0,9	0,7	0,5	0,3
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	19,4	17,2	13,7	11,7	18,5	5,9
$\alpha$	0,54	0,55	0,58	0,60	0,65	0,66
<u>Selektivität [C-Atom %]</u>						
C <sub>1</sub>	42,9	39,7	35,4	34,7	25,6	22,0
C <sub>2</sub>	9,9	10,0	9,9	10,0	9,6	11,2
C <sub>3</sub>	16,7	17,5	17,8	18,1	17,5	18,5
C <sub>4</sub>	12,7	13,6	14,2	15,0	16,1	16,9
C <sub>5</sub>	8,7	9,4	11,2	12,1	13,8	14,1
C <sub>6</sub>	5,3	6,0	6,9	7,9	9,8	10,5
C <sub>7</sub>	2,5	2,8	3,4	3,4	5,5	5,6
C <sub>8</sub>	0,8	0,8	1,0	1,2	1,8	1,0
C <sub>9+</sub>	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
C <sub>2</sub> =/ $\Sigma$ C <sub>2</sub>	25,3	33,1	44,0	55,2	69,7	84,2
C <sub>4</sub> =/ $\Sigma$ C <sub>4</sub>	68,2	76,7	100,0	100,0	100,0	100,0
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\Sigma$ C <sub>p</sub> )	0,8	0,9	1,1	1,4	2,0	3,4



**Tabelle 46:** Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co-K/Aerosil (AeK) ( $T = 254^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1,008 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

H <sub>2</sub> :CO	27:3	27:3	25:5	22:8	19:11	16:14	13:17	10:20
Umsatz [%]	14,8	14,3	7,7	4,8	3,3	2,1	1,5	1,0
Aktivität [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	15,8	16,4	14,4	14,1	13,2	10,9	9,1	7,2
$\alpha$	0,48	0,47	0,53	0,63	0,69	0,73	0,74	0,78
Selektivität [C-Atom %]								
C <sub>1</sub>	57,2	58,1	50,9	40,4	30,9	30,4	24,3	20,6
C <sub>2</sub>	9,4	9,5	8,6	6,4	7,5	5,5	7,8	7,9
C <sub>3</sub>	13,6	13,2	14,8	15,4	14,5	14,7	14,3	14,0
C <sub>4</sub>	9,6	9,2	11,3	13,5	13,8	14,5	14,9	15,0
C <sub>5</sub>	6,1	5,9	7,9	11,4	12,8	12,9	12,8	15,7
C <sub>6</sub>	2,9	2,7	4,3	7,5	9,3	11,1	12,3	13,0
C <sub>7</sub>	1,2	1,1	1,8	4,2	6,6	7,0	8,3	8,1
C <sub>8</sub>	0,0	0,3	0,5	1,3	2,6	2,7	4,1	4,7
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,7	0,7	0,5
C <sub>4</sub> = $\Sigma$ C <sub>4</sub>	64,1	62,0	70,9	80,5	86,3	98,3	100,0	100,0
CO/(CO <sub>2</sub> + $\Sigma$ C <sub>p</sub> )	6,5	7,0	7,2	8,3	9,6	14,1	18,0	24,5

**Tabelle 47:** Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Aerosil (Ae) (Versuche mit Verdünnungsgas, T = 253°C,  $\tau = 0,758 \text{ g s ml}^{-1}$ , P = 0,1 MPa).

H <sub>2</sub> :CO:He	35:7: 23	50:10: 5	42,5:10: 12,5	35:10: 20	35:12,5: 17,5	27,5:10: 27,5	35:15: 15	35:17,5: 12,5
Umsatz [%]	16,1	14,3	12,7	9,4	8,1	8,3	6,9	6,1
Aktivität [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]	22,3	28,3	25,4	18,7	20,3	16,3	20,8	12,0
$\tau$	0,24	0,29	0,27	0,22	0,31	0,21	0,34	0,35
Selektivität [C-Atom %]								
C <sub>1</sub>	78,3	74,5	74,1	74,8	68,6	73,5	66,1	72,0
C <sub>2</sub>	10,2	10,6	10,6	11,3	11,0	10,8	11,1	10,8
C <sub>3</sub>	7,2	8,4	8,7	9,7	10,8	9,3	11,8	10,2
C <sub>4</sub>	3,1	4,0	4,1	3,9	6,0	4,6	6,8	5,2
C <sub>5</sub>	1,0	2,1	2,2	0,3	3,0	1,7	3,4	1,8
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,2	0,4	0,3		0,6	0,2	0,9	
C <sub>4</sub> = $\Sigma$ C <sub>4</sub>	31,6	34,8	38,6	78,9	51,3	50,6	56,1	59,4
CO <sub>2</sub> / (CO <sub>2</sub> + $\Sigma$ C <sub>p</sub> )	2,2	1,6	1,7	1,9	2,2	2,6	2,4	3,1

**Tabelle 48:** Einfluß der Verweilzeit auf die Fischer-Tropsch-Synthese an Co/Aerosil (Ae) (T = 252°C, H<sub>2</sub>:CO = 2:1, P = 0,1 MPa).

$\tau$ [g s ml <sup>-1</sup> ]	0,329	0,548	0,822	1,644
Umsatz [%]	2,9	4,3	6,4	9,6
Aktivität [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]	28,8	25,7	25,5	19,1
$\alpha$	0,41	0,41	0,44	0,45
Selektivität [C-Atom %]				
C <sub>1</sub>	55,0	56,6	55,2	56,9
C <sub>2</sub>	10,5	10,8	10,9	11,1
C <sub>3</sub>	15,2	14,3	14,3	13,5
C <sub>4</sub>	10,1	9,6	9,8	9,2
C <sub>5</sub>	6,9	6,0	6,3	5,8
C <sub>6</sub>	2,0	2,0	2,4	2,5
C <sub>7+</sub>	0,4	0,7	1,0	1,0
C <sub>4</sub> = $\sum$ C <sub>4</sub>	66,2	59,3	52,4	42,8
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> + $\sum$ C <sub>p</sub> )	3,8	3,0	2,7	2,5

**Tabelle 49:** Fischer-Tropsch-Synthese an einem Co/Silica-Katalysator (S) vermischt mit NaZSM-5 (Gew.-Anteil = 1:5) ( $T = 238^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 6,000 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

Umsatz [%]	7,8
$\alpha$	0,59
Selektivität [C-Atom %]	
$\text{C}_1$	47,0
$\text{C}_2$	8,2
$\text{C}_3$	10,2
$\text{C}_4$	16,5
$\text{C}_5$	11,2
$\text{C}_6$	4,5
$\text{C}_7$	1,7
$\text{C}_{8+}$	0,8
$\text{C}_4 = \sum \text{C}_4$	64,6
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \sum \text{C}_p)$	1,6



**Tabelle 50:** Fischer-Tropsch-Synthese an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator (SNa) ( $H_2:CO = 2:1$ ,  $\tau = 0,442 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,2 \text{ MPa}$ ) mit Nachbehandlung über NaZSM-5 ( $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2,031 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

Versuch Nr.	1*	2	3*	4
FTS-T [ $^\circ\text{C}$ ]	230	230	250	250
Umsatz [%]	1,6	1,3	3,3	3,1
$\alpha$	0,84	0,70	0,74	0,74
Selektivität [C-Atom %]				
$C_1$	21,3	22,9	25,4	29,1
$C_2$	5,5	5,7	6,8	7,5
$C_3$	11,2	12,8	12,4	8,9
$C_4$	13,4	30,7	12,5	23,4
$C_5$	15,2	17,8	12,4	16,7
$C_6$	13,3	10,1	10,0	7,9
$C_7$	8,9		6,6	4,3
$C_8$	4,7		3,6	2,2
$C_9$	2,6		2,4	
$C_{10+}$	3,9		7,9	
$C_4/\sum C_4$	99	68	87,2	65,3
$C_2/(CO_2+\sum C_p)$	6,1	8,0	5,8	6,2

\* keine Nachbehandlung des Syntheseproduktes

**Tabelle 51:** Fischer-Tropsch-Synthese an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator (SNa) ( $H_2:CO = 1:1$ ,  $\tau = 0,442 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) mit Nachbehandlung über NaZSM-5 ( $\tau = 2,031 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ); Einfluß der Nachbehandlungstemperatur.

Versuch Nr.	5*	6	7	8	9
FTS-T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	253	250	250	253	253
Nachbehandlung T [ $^{\circ}\text{C}$ ]		240	290	346	400
Umsatz	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3
$\alpha$	0,79	0,66	0,44	0,35	0,31
Selektivität [C-Atom %]					
C <sub>1</sub>	22,8	19,0	16,4	18,0	17,7
C <sub>2</sub>	6,9	6,0	6,4	7,9	10,1
C <sub>3</sub>	12,2	12,1	22,0	30,2	34,3
C <sub>4</sub>	12,8	30,9	32,5	28,8	25,5
C <sub>5</sub>	13,7	19,8	14,4	10,6	8,7
C <sub>6</sub>	12,1	7,6	4,3	2,8	2,1
C <sub>7</sub>	8,4	4,2	2,5	1,6	1,4
C <sub>8+</sub>	11,1	0,5	1,5	0,0	0,1
$C_4 = \sum C_4$	99,2	75,1	81,0	94,1	95,1
$CO_2 / (CO_2 + \sum C_p)$	7,8	8,5	7,0	7,0	6,9

\* keine Nachbehandlung des Synthesproduktes

**Tabelle 52:** Fischer-Tropsch-Synthese an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator (SNa) ( $T = 252^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ ,  $\tau = 1,326 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ) mit Nachbehandlung über NaZSM-5 ( $\tau = 6,094 \text{ g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ).

Versuch Nr.	10*	11	12
$T [^{\circ}\text{C}]$ (Nachbehandlung)		400	450
Umsatz [%]	3,9	4,2	4,4
$\alpha$	0,77	0,34	0,29
Selektivität [C-Atom %]			
$\text{C}_1$	22,2	19,5	20,0
$\text{C}_2$	6,3	11,7	15,6
$\text{C}_3$	12,0	33,3	36,8
$\text{C}_4$	12,3	23,3	19,7
$\text{C}_5$	12,6	6,8	4,0
$\text{C}_6$	10,9	3,0	2,2
$\text{C}_7$	8,2	1,7	1,2
$\text{C}_{8+}$	15,6		
$\text{C}_4 = \sum \text{C}_4$	99,5	82,0	81,0
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \sum \text{C}_p)$	7,7	7,1	7,0

\* keine Nachbehandlung des Syntheseproduktes

**Tabelle 53:** Fischer-Tropsch-Synthese an einem Na-dotierten Co/Silica-Katalysator (SNa) ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ ,  $\tau = 0,442$   $\text{g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1$  MPa) mit Nachbehandlung über NaY ( $T = 246^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1,822$   $\text{g s ml}^{-1}$ ,  $P = 0,1$  MPa).

Versuch Nr.	1*	2
Umsatz [%]	1,8	1,5
$\alpha$	0,81	0,82
Selektivität [C-Atom %]		
C <sub>1</sub>	19,4	23,0
C <sub>2</sub>	6,4	7,1
C <sub>3</sub>	11,0	12,9
C <sub>4</sub>	11,8	15,9
C <sub>5</sub>	12,9	16,8
C <sub>6</sub>	11,6	14,4
C <sub>7</sub>	8,1	9,2
C <sub>8+</sub>	19,2	0,6
$C_4 = \sum C_4$	99,8	93,1
$\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \sum C_p)$	7,9	8,9

\* keine Nachbehandlung des Syntheseproduktes

### 9. Literaturverzeichnis

- /1/ A. Kühnle  
Fette, Seifen, Anstrichmittel 84, 156 (1982)
- /2/ M.E. Dry  
in 'Catalysis Science and Technology, Vol. I', eds. J.R. Anderson,  
M. Boudart, Springer Verlag, Berlin 1981
- /3/ J.A. Rabo  
Catal. Rev. Sci. Eng. 23, 293 (1981)
- /4/ P. Sabatier, J.B. Senderens  
C.R. Acad. Sci. 134, 514 (1902)
- /5/ BASF AG  
a) DRP 293 787 (1913)  
b) DRP 295 202 (1914)  
c) DRP 295 203 (1914)
- /6/ F. Fischer, H. Tropsch  
Brennst. Chem. 4, 276 (1923)
- /7/ a) F. Fischer, H. Tropsch  
DRP 484 337 (1925)  
b) F. Fischer  
DRP 524 468 (1926)  
c) F. Fischer, H. Tropsch  
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 830 (1926)
- /8/ M. Röper  
in "Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry", ed. W. Keim, D. Reidel Publ. Co.,  
Dordrecht, 1983
- /9/ H. Pichler  
in 'Adv. in Catalysis, Vol. 4', eds. Frankenburg, Komarew, Rideal,  
Academic Press, 1952
- /10/ R.B. Anderson  
in 'Catalysis, Vol. IV', ed. P.H. Emmett, Reinhold, Publ. Co., New  
York, 1956
- /11/ C.P. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz  
in "Chemierohstoffe aus Kohle", ed. J. Falbe, Georg Thieme-Verlag,  
Stuttgart, 1977
- /12/ H.P. Bonzel, H.J. Krebs  
Surf. Sci. 117, 639 (1982)
- /13/ M.A. Vannice  
in "Catalysis Science and Technology, Vol. 3", eds. J.R. Anderson,  
M. Boudart, Springer Verlag, Berlin, 1982
- /14/ G. Blyholder, M.C. Allen  
J. Am. Chem. Soc. 91, 3158 (1969)

- /15/ M.A. Vannice  
a) J. Catalysis 37, 449 (1975)  
b) *ibid.* 50, 228 (1977)
- /16/ G. Brodén, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benlow, Z. Huryck  
Surf. Sci. 59, 593 (1976)
- /17/ J.B. Benzinger  
Appl. Surf. Sci. 6, 105 (1980)
- /18/ H. Fischer, F. Tropsch  
Brennst. Chem. 7, 97 (1926)
- /19/ a) P. Biloen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler  
J. Catal. 58, 95 (1979)  
b) P. Biloen  
Rec. Trans. Chim. Pays-Bas 99, 33 (1980)  
c) H.P. Bonzel, H.J. Krebs  
Surf. Sci. 91, 499 (1980)  
d) P. Biloen, W.M.H. Sachtler  
Adv. Catal. 30, 165 (1981)
- /20/ a) J.A. Rabo, A.P. Risch, M.L. Poutsma  
J. Catal. 53, 295 (1978)  
b) H.P. Bonzel, H.J. Krebs, W. Schwarting  
Chem. Phys. Lett. 72, 165 (1980)  
c) W. Erley, P.H. McBreen, H. Ibach  
J. Catal. 84, 229 (1983)
- /21/ J.A. Baker, A.T. Bell  
J. Catal. 78, 165 (1982)
- /22/ R.C. Brady III, R. Pettit  
J. Am. Chem. Soc. 102, 6182 (1980)
- /23/ C.J. Wang, J.G. Ekerdt  
J. Catal. 86, 239 (1984)
- /24/ a) H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson  
in 'The Fischer-Tropsch and Related Syntheses', John Wiley & Sons,  
New York, 1951  
b) R.B. Anderson, L.J.E. Hofer, H.H. Storch  
Chem. Ing. Techn. 30, 560 (1958)
- /25/ G. Blyholder, L.D. Neff  
a) J. Phys. Chem. 66, 1664 (1962)  
b) J. Catal. 2, 138 (1963)  
c) H. Kölbl, M. Ralek, P. Jiru  
Erdöl u. Kohle Erdgas Petrochemie 23, 580 (1970)
- /26/ D.L. King  
J. Catal. 61, 77 (1980)
- /27/ R.A. Dalla Betta, M. Shelef  
J. Catal. 48, 111 (1977)

- /28/ H. Kölbel, G. Patzschke, H. Hammer  
Brennst. Chem. 47, 4 (1966)
- /29/ H.H. Nijs, P.A. Jacobs  
a) J. Catal. 65, 328 (1980)  
b) *ibid.* 68, 401 (1980)  
c) H.H. Nijs, P.A. Jacobs, J. Verdonck, J.G. Vytterhoeven  
in 'Growth and Properties of Metal Clusters', ed. J. Bourdon,  
Elsevier Sci. Publ. Co., 1980
- /30/ H. Pichler, H. Schulz  
Chem. Ing. Techn. 42, 1162 (1970)
- /31/ G. Henrici Olivé, S. Olivé  
Angew. Chem. 88, 144 (1976)
- /32/ W. Keim  
in 'Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry', ed. W. Keim, D. Reidel Publ. Co.,  
Dordrecht, 1983
- /33/ M.E. Dry  
Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev. 15, 282 (1976)
- /34/ a) G.N. Satterfield, G.A. Huff  
Chem. Eng. Sci. 35, 195 (1980)  
W.D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt  
b) Chem. Eng. Sci. 36, 765 (1981)  
c) Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 21, 223 (1982)
- /35/ R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligman  
J. Am. Chem. Soc. 71, 183 (1949)
- /36/ W. Brötz  
Z. Elektrochem. 5, 301 (1949)
- /37/ M.A. Vannice  
J. Catal. 37, 449 (1975)
- /38/ G.V. Schulz  
a) Z. Phys. Chem. B 30, 379 (1935)  
b) *ibid.* B 43, 25 (1939)
- /39/ P.J. Flory  
a) J. Am. Soc. 58, 1877 (1936)  
b) *ibid.* 59, 241 (1937)  
c) *ibid.* 62, 1561 (1940)
- /40/ R.J. Madon  
J. Catal. 57, 183 (1979)
- /41/ H. Pichler, H. Schulz, M. Eltner  
Brennst. Chem. 48, 78 (1967)
- /42/ H. Schulz, B.R. Rao, M. Eltner  
Erdöl Kohle 23, 651 (1970)

- /43/ W.K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett  
J. Am. Chem. Soc. 82, 1077 (1960)
- /44/ D.J. Dwyer, G.A. Somorjai  
J. Catal. 56, 249 (1979)
- /45/ C.N. Satterfield, G.A. Huff, R. Summerhayes  
J. Catal. 80, 486 (1983)
- /46/ S. Novak, R.J. Madon, H. Suhl  
J. Catal. 77, 141 (1982)
- /47/ S. Novak, R.J. Madon, H. Suhl  
J. Chem. Phys. 74, 6083 (1981)
- /48/ A.J. Forney, W.P. Haynes, J.J. Elliott, Zarochak  
A.C.S. Div. Fuel 20, 3 (1975)
- /49/ H. Kölbl, H. Ludwig, H. Hammer  
J. Catal. 1, 156 (1962)
- /50/ R.A. Dalla Betta, A.G. Piker, M. Shelef  
J. Catal. 35, 54 (1974)
- /51/ L. König, J. Gaube  
Chem. Ing. Techn. 55, 14 (1983)
- /52/ H. Schulz, S. Rösch, H. Gökcebay  
in 'Proceedings 64th CIC Coal Symp.', ed. A.M. Al Zaweel, Ottawa  
1982
- /53/ P.N. Dyer, S.A. Butter, R. Pierantozzi, J.V. Bauer, B.W. Brian  
Manuskript anlässlich des Am. Chem. Soc., 17th Mid-Atlantic Regional  
Meeting, April 1983
- /54/ a) G.A. Huff Jr., C.N. Satterfield  
J. Catal. 85, 370 (1984)  
b) M. Kiskinová, G. Pirug, H.P. Bonzel  
Surf. Sci. 133, 321 (1983)
- /55/ N.O. Egiebor, W.C. Cooper  
Appl. Catal. 14, 323 (1985)
- /56/ H. Schulz  
Pure Appl. Chem. 51, 2225 (1979)
- /57/ C.D. Frohning, H. Hammer  
in 'Chemierohstoffe aus Kohle' ed. J. Falbe, Georg Thieme-Verlag,  
Stuttgart 1977
- /58/ B. Büssemeier, C.D. Frohning, B. Cornils  
Hydrocarbon Processing 55, 105 (1976)
- /59/ M.A. Vannice, R.L. Garten  
Manuskript anlässlich des 67th AIChE Meeting, Washington D.C.,  
December 1974



- /60/ H. Arai, K. Mishuishi, T. Seiyama  
Chemistry Letters (8), 1291 (1984)
- /61/ M.A. Vannice, Y.L. Lam, R.L. Garten  
Adv. Chem. Ser. 178, 25 (1979)
- /62/ M. Nahamura, B.J. Wood, P.Y. Hou, H. Wise  
in 'Proceedings, 7th International Congress on Catalysis, Tokyo',  
Kadanska Ltd., Tokyo, 1981
- /63/ J.B. Butt, J.A. Amelse, C.H. Schwartz  
J. Catal. 72, 95 (1981)
- /64/ H.P. Bonzel, G. Brodén, H.J. Krebs  
Appl. Surf. Sci. 16, 373 (1983)
- /65/ G.B. McVicker, M.A. Vannice  
J. Catal. 63, 25 (1980)
- /66/ H. Kölbl, K.D. Tillmetz  
Ber. Bunsenges. 11, 1156 (1972)
- /67/ B. Büssemeier, C.C. Frohning, G. Horn, W. Klug  
a) DOS 2 518 964 (1976); C.A. 86, 124093c (1977)  
b) DOS 2 536 488 (1976); C.A. 87, 41705y (1977)  
c) D.L. King, J.A. Cusumono, R.L. Garten  
Catal. Rev. Sci. Eng. 23, 233 (1981)
- /68/ H. Kölbl, M. Rašek, K.D. Tillmetz  
in 'Proc. 13th Intersoc. Energy Conv. Conf, Vol. 1', 482 (1978)
- /69/ W. Benecke  
Dissertation, TU Berlin, 1983
- /70/ J.M. Basset, F. Hugues, D. Commereuc, Y. Chauvin  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 154 (1980)
- /71/ D. Ballivet-Tkatchenko, I. Tkatchenko  
J. Mol. Catal. 13, 1 (1981)
- /72/ P.A. Jacobs, J.J. Verdouck, J.B. Uytterhoeven  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 180 (1979)
- /73/ a) R. Hemmerich, W. Keim, M. Röper  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 428 (1983)  
b) R. Hemmerich  
Dissertation, RWTH Aachen, 1983
- /74/ D.A. Storm  
Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1978
- /75/ C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, J.L. Butler  
J. Catal. 65, 335 (1980)

- /76/ R.C. Reuel, C.H. Bartholomew  
J. Catal. 85, 78 (1984)
- /77/ M. Boudart, M.A. McDonald  
J. Phys. Chem. 88, 2185 (1984)
- /78/ J. Fernandy-Morales, A. Guerrero-Rinz, F.J. Lopez-Garzou, I. Rodrigues-Ramos, C. Moreno-Constitilla  
Appl. Catal. 14, 159 (1985)
- /79/ H. Orita, S. Naito, K. Tamaru  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 993 (1983)
- /80/ M.A. Vannice, R.L. Garten  
J. Catal. 56, 236 (1979)
- /81/ a) D. Vanhove, P. Makambo, M. Blanchard  
J. Chem. Soc. Commun. 605 (1979)  
b) D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Makambo, M. Blanchard  
Appl. Catal. 9, 327 (1984)
- /82/ F. Vogt, H. Lausch, W. Mörke, H. Bremer, Ch. Mincev, L. Kosova, V. Pncev  
Z. Anorg. Allg. Chemie 489, 147 (1982)
- /83/ F.R. Fitch, V.C. Rees  
Zeolites 1, 19 (1981)
- /84/ B. Küspert  
Dissertation, TU Berlin, 1970
- /85/ P. Gallezot  
Catal. Rev. Sci. Eng. 20, 121 (1979)
- /86/ P.A. Jacobs, J.-P. Linart, H.H. Nijs, J.B. Uytterhoeven, H.K. Beyer  
J. Chem. Soc. Farad. Trans. I 73, 1745 (1977)
- /87 a) E.G. Derouane, J.B. Nagy, M. v. Eenoo  
J. Catal. 58, 23 (1979)  
b) E.G. Derouane, J.B. Nagy, M. v. Eenoo, J.C. Védrine  
in 'Magnetic Resonance in Colloid on Interface Science', 591,  
D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1980
- /88/ D. Fraenkel, B.C. Gates  
J. Am. Chem. Soc. 102, 2478 (1980)
- /89/ L.F. Nazar, G. A. Ozin, F. Hugues, J. Godber, D. Rancourt  
Angew. Chem. 95, 645 (1983)
- /90/ a) J. Scherzer, D. Fort  
J. Catal. 71, 111 (1981)  
b) J. Scherzer  
J. Catal. 80, 465 (1983)

- /91/ S.L. Suib, K.C. McMahon, C.M. Tau, C.O. Bennett  
J. Catal. 89, 20 (1984)
- /92/ E.E. Wolf, N.C. Saha  
Appl. Catal. 13, 101 (1984)
- /93/ I.R. Leith  
a) J. Chem. Soc. Chem. Commun. 93 (1983)  
b) J. Catal. 91, 283 (1985)
- /94/ P.A. Jacobs, J. Verdonck, R. Nijs, J.B. Uytterhoeven  
in "Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen", eds.  
E.L. Kugler, F.W. Steffgen, Am. Chem. Soc. Washington, D.C., 1979
- /95/ J.G. Goodwin, Y.W. Chen, H.T. Wang  
J. Catal. 85, 499 (1984)
- /96/ H. Arai, A. Hironaga, T. Seyama  
Nippon Kagaku Kaishi 2, 192 (1982)
- /97/ J.G. Goodwin, Y.W. Chen, H.T. Wang  
J. Catal. 83, 415 (1983)
- /98/ P.D. Caesar, J.A. Brennan, W.F. Garwood, J. Ciric  
J. Catal. 56, 274 (1979)
- /99/ J.M. Stencel, V.U.S. Rao, J.R. Diehl, K.H. Rhee, A.G. Dhere, R.J.  
De Angelis  
J. Catal. 84, 109 (1983)
- /100/ J.M. Stencel, J.R. Diehl, L.J. Douglas, C.A. Spitler, J.E.  
Grawford, G.A. Melson  
Colloids and Surfaces 9, 331 (1982)
- /101/ O. Okuda, T. Tatsumi, K. Fijimoto, H. Tominaga  
Chemistry Letters, 1153 (1983)
- /102/ C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri  
J. Catal. 56, 268 (1979)
- /103/ P.B. Venuto, P.S. Landis  
Adv. Catal. 18, 308 (1968)
- /104/ C.D. Chang, J.N. Miabe, R.F. Socha  
J. Catal. 90, 84 (1984)
- /105/ P.A. Jacobs, D.V. Wouwe  
J. Mol. Catal. 17, 145 (1982)
- /106/ G.B. Raupp, W.N. Delgass  
J. Catal. 58, 337 (1979)
- /107/ M.R. Barrer  
Zeolites 1, 130 (1981)

- /108/ R.J. Aargauer, G.R. Landolt  
US Pat. 3 702 886 (1972)
- /109/ R.W. Grose, E.M. Flanigen  
US Pat. 4 061 726 (1977)
- /110/ P.A. Jacobs  
Carboniogenic Activity of Zeolites  
Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1977
- /111/ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller  
J. Am. Chem. Soc. 60, 1553 (1938)
- /112/ A. Baiker  
Chimia 35, 408 (1981)
- /113/ D.W. Breck  
Zeolite Molecular Sieves  
John Wiley & Sons, New York, 1974
- /114/ D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, W.F. Taylor  
a) J. Phys. Chem. 69, 95 (1965)  
b) Trans. Farad. Soc. 70, 2044 (1965)
- /115/ a) C.H. Bartholomew, J.M. Zwotiak  
J. Catal. 83, 107 (1983)  
b) C.H. Bartholomew, J.M. Zwotiak, G.D. Weatherbee  
J. Catal. 82, 230 (1983)  
c) D.C. Reuel, C.H. Bartholomew  
J. Catal. 85, 63 (1984)
- /116/ R.M. Lambert, M.E. Bridge, C.M. Comrie  
J. Catal. 58, 28 (1979)
- /117/ R. Dus, W. Lisowski  
Surf. Sci. 61, 635 (1976)
- /118/ R.B. Anderson, K.W. Hall, C. Hofer  
J. Am. Chem. Soc. 70, 2465 (1948)
- /119/ P.E. Riley, K. Seff  
Inorg. Chem. 13 (6), 1355 (1974)
- /120/ R.L. Chin, D.M. Hercules  
J. Phys. Chem. 86, 360 (1982)
- /121/ V.U.S. Rao  
Physica Scripta T4, 71 (1983)
- /122/ J.A. Rabo, M.C. Poutsma  
Adv. Chem. Series 102, 284 (1981)
- /123/ a) P.E. Pickert, J.A. Rabo, E. Dempsey, V. Schomaker  
in 'Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964', North-  
Holland, Amsterdam, 1965

- E. Dempsey  
a) in 'Molecular Sieves', ed. Soc. Chem. Ind., London, 1968  
b) J. Phys. Chem. 73, 3660 (1969)
- /124/ a) J. Klineowcki, S. Ramdas, J.M. Thomas, C.A. Fybe, J.S. Hartmann  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 78, 1025 (1982)  
b) C.A. Fyfe, J.M. Thomas, J. Klinowski, G.C. Gobbi  
Angew. Chem. 95, 257 (1983)  
c) M.T. Melchior  
in 'Introzeolite Chemistry', eds. G.D. Stucky, F.G. Dwyer  
ACS Symp. Ser. 218 (Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1983)  
d) A.J. Vey, in /124c/
- /125/ A.K. Chetham, M.M. Eddy in /124c/
- /126/ Y. Ono  
in 'Catalysis by Zeolites', eds. B. Imelik et al., Elsevier,  
Amsterdam 1980
- /127/ J.P. van den Berg  
in 'Proceedings, 5th International Conference on Zeolite, Naples,  
1980', ed. L.V. Rees, p. 649, Heyden, London 1980
- /128/ G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew  
J. Catal. 52, 291 (1978)
- /129/ a) P.J. Lunde, F.L. Kester  
J. Catal. 52, 291 (1978)  
b) V.M. Gupta, V.S. Kamble, R.M. Tyer  
J. Catal. 66, 101 (1980)  
c) F. Solymosi, A. Erdöhelyi  
J. Mol. Catal. 8, 471 (1980)  
d) E. Zugli, J.L. Falconer  
J. Catal. 59, 1 (1981)  
e) F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bansai  
J. Catal. 68, 371 (1981)  
f) D.J. Dwyer, G.A. Somorjai  
J. Catal. 87, 352-362 (1984)
- /130/ a) D.J. Dwyer, G.A. Somorjai  
J. Catal. 52, 291 (1978)  
b) ibid. 56, 249 (1979)  
c) H.J. Krebs, H.P. Bonzel, G. Gafner  
Surf. Sci. 88, 269 (1979)  
d) H.P. Bonzel, H.J. Krebs, W. Schwarting  
Chem. Phys. Letters 72, 165 (1980)  
H.P. Bonzel, H.J. Krebs  
e) Surf. Sci. 91, 499 (1980)  
f) Surf. Sci. 99, 570 (1980)  
g) H.J. Krebs, H.P. Bonzel, W. Schwarting, G. Gafner  
J. Catal. 72, 199 (1981)  
h) G. Wedler, H. Körner  
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 85, 283 (1981)  
i) D.J. Dwyer, J.H. Hardenbergh  
J. Catal. 87, 66 (1984)

- j) D.A. Wesner, F.P. Coenen, H.P. Bonzel  
eingereicht bei Langmuir
- /131/ a) D.W. Goodman, R.D. Kelley, T.E. Madey, J.T. Yates Jr.  
J. Catal. 63, 225 (1980)  
b) D.W. Goodman, R.D. Kelley, T.E. Madey, J.M. White  
J. Catal. 64, 479 (1980)
- /132/ a) B.A. Sexton, G.A. Somorjai  
J. Catal. 46, 167 (1977)  
b) D.G. Castner, R.L. Blackadar, G.A. Somorjai  
J. Catal. 66, 257 (1980)
- /133/ R.A. Dalla Betta, M. Shelef  
J. Catal. 48, 111 (1977)
- /134/ G. Brodén, H.P. Bonzel  
Surf. Sci. 84, 106 (1979)
- /135/ D.J. Dwyer, J.H. Hardenbergh  
Appl. Surf. Sci. 19, 14 (1984)
- /136/ G. Brodén, G. Gafner, H.P. Bonzel  
Surf. Sci. 84, 295 (1979)
- /137/ V. Gelius, P.F. Hedén, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R.  
Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn  
Physica Scripta 2, 70 (1970)
- /138/ P.B. Weisz  
Z. Physik. Chem. Neue Folge 11, 1-15 (1957)
- /139/ W.G. Pollard, R.D. Present  
Phys. Rev. 73, 762 (1948)
- /140/ F.G. Derouane  
in "Catalysis by Zeolites", eds. B. Imelik et al., Elsevier Sci.  
Publ. Co., Amsterdam, 1980
- /141/ P.L. Walker, L.G. Austin, S.P. Nomdi  
Chem. Phys. Carbon 2, 257 (1966)
- /142/ A.L. Lapidus  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 60 (1984)
- /143/ M. Ralek, I. Abulahad  
Chem. Ing. Techn. 25, 187-188 (1972)
- /144/ B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit  
in 'Chemistry of catalytic Processes' McGraw-Hill Book Company,  
New York, 1979
- /145/ D. Barthomeuf  
in 'Zeolites Science and Technology', eds. A.E. Rodrigues, L.D.  
Rollman, C. Narcache, Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 1984

- /146/ N.Y. Topsoe, K. Pedersen, E.G. Derouane  
J. Catal. 70, 41 (1981)
- /147/ a) J.P. v.d. Berg, J.P. Wolthuizen, A.P.H. Clague, G.R. Hays, R.  
Huis, J.H.C. v. Hoof  
J. Catal. 80, 130 (1983)  
b) J.P. v.d. Berg, J.P. Wolthuizen, J.H.C. v. Hoof  
J. Catal. 80, 139 (1983)
- /148/ E.G. Derouane, J.P. Gilson, J.B. Nagy  
J. Mol. Catal. 10, 331 (1981)
- /149/ A. Ceriotti, S. Martinengo, C. Zonderigki  
J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 80, 1605 (1984)
- /150/ K. Fujimoto, H. Saima, H. Tominaga  
J. Japan Petrol Inst. 26 (3), 258-63 (1983)
- /151/ K.B. Arcuri, L.H. Schwartz, R.D. Piotrowski, J.B. Butt  
J. Catal. 85, 349 (1984)
- /152/ A.S. Lisitsyn, A.V. Golovin, V.L. Kuznetsov, Y. Yermakov  
C<sub>1</sub> Mol. Chem. 1, 115 (1984)
- /153/ H. Niiyama, s. Nishiyama, R. Nakamura, E. Echigoya  
'Pan-Pacific Synfuels Conf. Vol. I', 197 (1982)
- /154/ F. Fetting, E. Gallei, P. Kredel  
Chem. Ing. Techn. 54, 606 (1982)
- /155/ M.A. Vannice  
J. Catal. 37, 462 (1975)
- /156/ M. Boudart  
Kinetics of Chemical Processes  
Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1968
- /157/ B.A. Natrana  
Ph.D. Dissertation, Univ. Cal. L.A., 1982

	Seite
5. Zusammenfassung	172
6. Experimenteller Teil	174
6.1. Analytik	174
6.1.1. Gaschromatographische Analysen	175
6.1.2. Röntgendiffraktometrie	175
6.1.3. Infrarotspektren	175
6.1.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	175
6.1.5. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen	176
6.1.6. ESCA-Spektren	176
6.1.7. Auger-Elektronen-Spektren	176
6.1.8. H <sub>2</sub> -Chemisorptionsmessungen	176
6.1.9. BET-Messungen	177
6.1.10. CO-Chemisorptionsmessungen	177
6.1.11. Thermogravimetrische Analysen	178
6.1.12. Chemische Analysen	178
6.2. Darstellung der Trägerkatalysatoren	179
6.2.1. Benötigte Chemikalien	179
6.2.2. Darstellung des NaZSM5	179
6.2.3. Darstellung des Silicalits	180
6.2.4. Beladung der Träger	181
6.2.4.1. Imprägnierung	181
6.2.4.2. Ionenaustausch	182
6.3. Flußdiagramm zum Programm der Modellrechnungen	183
6.4. Durchführung der katalytischen Versuche	185
6.4.1. Katalyse an Trägerkatalysatoren	185
6.4.2. CO-Hydrierung an der Cobaltfolie	186
7. Anhang I: Gaschromatogramme, Spektren und chemische Analyse	187
8. Anhang II: Katalyseversuche (Tabellen)	192
9. Literaturverzeichnis	220



Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Harald Ibach danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Keim sage ich Dank für die Unterstützung der Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. rer. nat. Hans Paul Bonzel danke ich für fördernde Diskussionen.

Herrn Dr. rer. nat. Marcellus Peuckert sei für zahlreiche Anregungen gedankt.

Herrn Dr. rer. nat. Eduard Preuß möchte ich für die Zusammenarbeit bezüglich der Modellrechnungen danken.

Den Herren David Wesner Ph.D. und Dipl.-Ing. Franz-Peter Coenen sei für ihre Mitarbeit bei den Folienexperimenten herzlichst gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dietlinde Krüger für die Ausdauer bei der Reinschrift dieser Arbeit, sowie Frau Anna Maria Franken für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen.

## **SATISFACTION GUARANTEED**

**NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.**

▶ **E-mail: [info@ntis.gov](mailto:info@ntis.gov)**

▶ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

# **Reproduced by NTIS**

National Technical Information Service  
Springfield, VA 22161

***This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.***

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

## **About NTIS**

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

# **NTIS**

**Ensuring Permanent, Easy Access to  
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
Technology Administration  
National Technical Information Service  
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000

---

---