



DE82902341

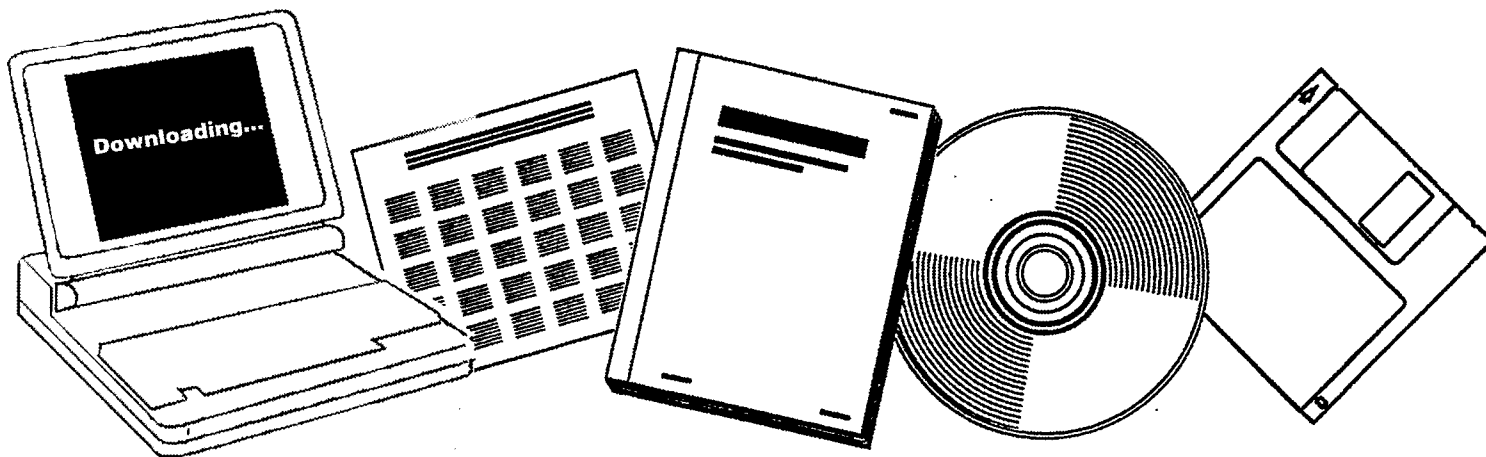
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR THE FISCHER-TROPSCH PROCESS

BUNDESMINISTERIUM FUER FORSCHUNG UND
TECHNOLOGIE, BONN-BAD GODESBERG
(GERMANY, F.R.)

JUN 1981



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

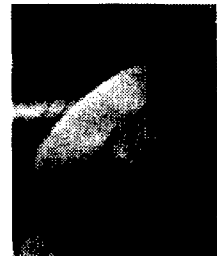
One Source. One Search. One Solution.

NTIS



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

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



Search the NTIS Database from 1990 forward

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

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

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

Download Publications (1997 - Present)

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

For more information visit our website:

www.ntis.gov



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

BMFT-FB-T--81-110

DE82 902341

BMFT-FB-T 81-110

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 81-110

Technologische Forschung und Entwicklung

- Nichtnukleare Energietechnik -

Entwicklung von Katalysatoren
für das Fischer-Tropsch-Verfahren

von

Dr. Bernd Büssemeier

Dr. Carl Dieter Frohning

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Petrochemische und Anorganische Forschung
Oberhausen

Forschungsleiter:
Dr. Boy Cornils

Projektleiter:
Dr. Carl Dieter Frohning

Juni 1981

BERICHTSBLATT

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, 7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2

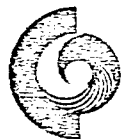
1. Berichtsnummer BNFT-FB-T 81-110	2. Berichtsart Abschlußbericht	3. Nichtnukleare Energietechnik
4. Titel des Berichts Entwicklung von Katalysatoren für das Fischer-Tropsch-Verfahren		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Büssemeier, Bernd; Frohning, Carl Dieter		6. Abschlußdatum April 1980
		7. Veröffentlichungsdatum Juni 1981
8. Durchführende Institution (Name, Adresse) Ruh Chemie Aktiengesellschaft Postfach 13 01 60 4200 Oberhausen 13		9. Ber.Nr./Auftragnehmer
		10. Förderungskennzeichen ET1035A 03E1035A/ETS5006A
		11. Seitenzahl 161
		13. Literaturangaben 13
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 20 07 06 5300 Bonn 2		14. Tabellen 37
		15. Abbildungen 10
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung (Gliederung s. Hinweise) Die Studie "Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen" hat Ansätze für die Entwicklung modifizierter Katalysatoren und Verfahren geliefert. Wie die experimentellen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gezeigt haben, gelingt es, an neuentwickelten Katalysatoren unter bestimmten Reaktionsbedingungen sowohl in Klein- als auch in Technikumsreaktoren bevorzugt kurzkettige Kohlenwasserstoffe herzustellen. Mit C ₂ - bis C ₄ -Olefinausbeuten von ca. 65 g pro Nm ³ eingesetzten Synthesegases werden gegenüber dem Stand bei der konventionellen FT-Synthese deutliche Fortschritte erzielt. Die Synthese sollte bevorzugt in der Gasphase am Festbett-Katalysator im geraden Durchgang oder, bei Anwendung eines Gaskreislaufes, unter quantitativer Abtrennung der reaktiven Olefine im Kreislaufgas durchgeführt werden.		
19. Schlagwörter Kohleverflüssigung Fischer-Tropsch-Synthese Katalysatorentwicklung Kohlenmonoxid-Hydrierung		
20.	21.	22. Preis

Dieses Heft enthält einen Arbeitsbericht über ein vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördertes Vorhaben.

Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichtes sind die Autoren.

Das Bundesministerium für Forschung und Technologie übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie der Beachtung privater Rechte Dritter.

Vertrieb:



Fach-
informations-
zentrum

Energie
Physik
Mathematik
GmbH
Karlsruhe

7514 Eggenstein Leopoldshafen 2
Telefon 0 72 47 / 82 46 00 / 01
Telex 7 826 487 lize d

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 32.60 - MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

Druck: Repro-Dienst GmbH, Rempartstr. 11, 7800 Freiburg i. Br.

ISSN 0340-7608

Das Forschungs- und Entwicklungs-Vorhaben ET 1035 A wurde unter der Leitung von Dr. C.D. Frohning in der Zeit vom 15. Mai 1974 bis zum 31. Dezember 1979 bei der Ruhrchemie AG in Oberhausen durchgeführt. Es wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert und von der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Projektleitung Energieforschung, betreut. Für die stets gute Zusammenarbeit und das rege Interesse an den von uns durchgeführten Forschungs- und Entwicklungs-Arbeiten bedanken wir uns bei

Herrn Ministerialrat Dr. A. Ziegler

vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und bei den Herren

Dr. H. J. Stöcker,
Dr. R. Holighaus und
W. Bertram

von der Kernforschungsanlage Jülich, Projektleitung Energieforschung.

Der vorliegende Abschlußbericht, der die wichtigsten Versuchsergebnisse umfaßt, ist zu verstehen als ein Leitfaden für den Ablauf des Projektes, für die dabei vollzogenen Überlegungen und die realisierten Schlußfolgerungen. Bezüglich nicht weiter ausgeführter Einzelheiten sei auf die im Rahmen des Projektes erstellte Studie "Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen" und auf insgesamt 9 Zwischenberichte verwiesen.

Für die Zusammenarbeit bei der Prüfung von Katalysatoren in Flüssigphase-Reaktionen bedanken wir uns bei der Firmenleitung der Schering AG, Bergkamen, und bei Herrn Dr. H.J. Hubert.

Unser besonderer Dank gilt

4

Herrn Prof. Dr. M. Baerns

vom Institut für Technische Chemie der Ruhruniversität Bochum für die experimentelle Unterstützung unserer Arbeiten, für begleitende Untersuchungen und für zahlreiche anregende Diskussionen.

Beratend stand uns zu Beginn unserer Arbeiten Herr Prof. Dr. H. Kölbel vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin zur Seite. Anregende Erörterungen und förderliche Diskussionen führten wir mit

Herrn Prof. Dr. W. Vielstich,
Herrn Dr. D. Kitzelmann

vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, und

Herrn Prof. Dr. M. Ralek

vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin.

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung - Stand der Technik	6
2. Thermodynamische Grundlagen	9
3. Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung	17
3.1 Katalysatoren	17
3.2 Reaktionsbedingungen	24
4. Allgemeine Arbeitsweise und Ablauf des Projektes	27
5. Versuchsergebnisse	39
5.1 Einfluß des Katalysators	39
5.1.1 Zusammensetzung	39
5.1.2 Herstellung	43
5.1.3 Vorbehandlung	58
5.2 Einfluß der Betriebsweise	69
5.2.1 Gasphase-Verfahren	69
5.2.1.1 Allgemeines	69
5.2.1.2 Fahrweise mit Gaskreislauf	72
5.2.1.3 Fahrweise im geraden Durchgang	83
5.2.2 Flüssigphase-Verfahren	88
5.3 Einfluß der Reaktionsparameter	94
6. Stand der Entwicklung aus heutiger Sicht	103
7. Möglichkeiten zur Steigerung der Olefin-Selektivität - Reaktionstechnische Berechnungen	111
8. Literaturangaben	125
9. Anlagen	

1. Einleitung und Aufgabenstellung - Stand der Technik

Die Arbeiten Franz Fischers und seiner Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim führten im Jahre 1925 zur direkten Synthese erdölähnlicher Kohlenwasserstoff-Gemische aus Synthesegas an Eisen-Katalysatoren. Das von den Erfindern zunächst "Erdölsynthese" und später ausdrücklich "Benzinsynthese" genannte Verfahren hatte damals die bevorzugte Erzeugung von Kraftstoffen (Benzin und Dieselöl) aus Kohle zum Ziel. Im Zuge der raschen technischen Weiterentwicklung der Synthese wurden neben den in Deutschland bis 1945 errichteten FT-Anlagen - geplante Kapazität 740.000 jato Primärprodukte - im Ausland (Frankreich, Japan, Mandschurei) von der Ruhrchemie AG lizenzierte FT-Anlagen errichtet, die in der Arbeitsweise den deutschen Anlagen entsprachen und die eine Gesamt-Produktionskapazität von 340.000 jato Primärprodukte aufwiesen.

Nach der weitgehenden Zerstörung der deutschen Fischer-Tropsch-Anlagen während des Krieges und der wechselvollen Jahre nach Kriegsende erreichte die Erzeugung von FT-Produkten in der Bundesrepublik nur noch maximal 61.500 jato. Der in den fünfziger Jahren einsetzende allgemeine Strukturwandel von der Kohle zum Erdöl führte dazu, daß innerhalb weniger Jahre der ursprünglich dominierende Anteil der Kohle am Rohstoffverbrauch für die Chemie zugunsten des Erdöls auf unter 10 % zurückging. Als 1962 Rohbenzin aus Erdöl zum gleichen Wärmepreis wie Steinkohle angeboten wurde und die staatliche Unterstützung für FT-Benzin fortfiel, mußte aus wirtschaftlichen Überlegungen auch die letzte FT-Anlage in der Bundesrepublik (bei den Chemischen Werken Bergkamen) stillgelegt werden.

Zur Zeit produziert die einzige Fischer-Tropsch-Anlage der Welt in Südafrika (Sasolburg). Sie wurde 1951 für eine Produktion von 233.000 jato Primärprodukte geplant, 1955 in Betrieb genommen, erreichte zwei Jahre später die ge-

plante Leistung und steigerte sie im Jahre 1966 auf 240.000 t/a. Daß das traditionsreiche FT-Verfahren in diesem Lande wirtschaftlich angewandt werden kann, hat zwei Gründe. Einmal verfügt die Republik Südafrika über große Mengen außergewöhnlich kostengünstig zu fördernder Kohle, und zum zweiten möchte der politische Außenseiter Südafrika weitgehend unabhängig von teuren Erdöl-Importen sein. Die Reaktionsbedingungen und die Produktspektren der beiden zur Zeit unter Verwendung von Fe-Katalysatoren nach dem Gasphase-Festbett-Verfahren (ARGE, d.h., Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi) und nach dem Flugstaub-Verfahren (Kellogg bzw. Synthol) großtechnisch betriebenen Verfahren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Produktspektren großtechnischer betriebener FT-Verfahren

Prozeß	ARGE		Kellogg bzw. Synthol	
Temperatur	220 - 240		320 - 340	
Druck	26		22	
H ₂ /CO-Verhältnis	1,7 : 1		5 : 1	
Produktspektrum	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	Gesamt	Olefine	Gesamt	Olefine
C ₁	7,8	-	13,1	-
C ₂	3,2	23	10,2	43
C ₃	6,1	64	16,2	79
C ₄	4,9	51	13,2	76
C ₅ -C ₁₁	24,8	50	33,4	70
C ₁₂ -C ₂₀	14,7	40	5,1	60
C ₂₀	36,2	15	-	-
Alkohole, Ketone	2,3	-	7,8	-
Säuren	-	-	1,0	-
Gesamtausbeute (g/Nm ³)	ca. 140		ca. 165	

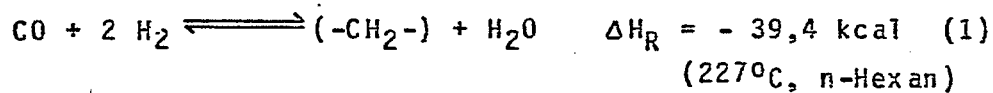
Da sich das FT-Verfahren in Südafrika technisch und wirtschaftlich bewährt hat, wurde eine zweite Flugstaub-Anlage mit einer Kapazität von ca. 2,1 Mio tato Primärprodukten projektiert, die, nach Inbetriebnahme Anfang der achtziger Jahre, 45 - 60 Prozent des im Lande zu erwartenden Treibstoffverbrauchs decken wird.

Nach der weltweiten Erdölkrise im Herbst 1973, die die starke Abhängigkeit der Industrie von Erdölimporten sowohl für die Energieerzeugung als auch für die Herstellung petrochemischer Rohstoffe aufgezeigt hat, rückte die Kohle als fossile Kohlenstoffquelle für die Chemie wieder in den Vordergrund. Dabei sind aus heutiger Sicht die Voraussetzungen für die wirtschaftliche Herstellung flüssiger Energieträger oder Motorkraftstoffe aus Kohle nach dem jeweils erreichten Stand der Technik noch nicht gegeben. Nur eine Modifizierung in der Weise, daß anstelle eines breiten Produktspektrums (siehe Tab. 1) kurzkettige Kohlenwasserstoffe mit einem Anteil von mindestens 50 bis 55 % an C₂- bis C₄-Olefinen gebildet werden, würde einen kostendeckenden Betrieb ermöglichen. Eine Beschränkung auf Ethylen als einzigem Syntheseprodukt ist -obgleich aus naheliegenden Gründen wünschenswert - nicht unbedingt erforderlich. Es würde ausreichen, wenn die C₂- bis C₄-Olefine im Verhältnis des jeweiligen Bedarfs hergestellt werden könnten, wobei die Möglichkeit zur bevorzugten wahlweisen Herstellung von Ethylen oder Propylen besonders attraktiv wäre.

Die Suche nach erfolgversprechenden Wegen zur Verbesserung der aus wirtschaftlichen Gründen erforderlichen hohen Selektivität der Umsetzung zu Olefinen ist nach heutiger Auffassung auf die Weiterentwicklung der Katalysatoren und auf ihre optimale Abstimmung auf das Syntheseverfahren auszurichten. Dies belegen die folgenden Überlegungen zur Thermodynamik und zu den reaktionskinetischen Grundlagen der FT-Reaktion, die auch im Hinblick auf eine Katalysatorentwicklung diskutiert werden.

2. Thermodynamische Grundlagen²⁾

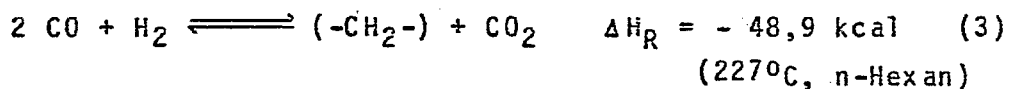
Bei der klassischen FT-Synthese an Katalysatoren auf Basis von Kobalt oder Eisen entstehen in erster Linie gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu hochschmelzenden Paraffinen. Die Grundreaktion dieser Synthese, wie sie in erster Linie an Kobaltkatalysatoren abläuft, ist in Gleichung (1) wiedergegeben:



Die Wassergaskonvertierung (2) stellt eine Sekundärreaktion zwischen dem nach Gleichung (1) gebildeten Reaktionswasser und dem im Synthesegas vorhandenen Kohlenmonoxid dar,



so daß aus der Kombination der beiden Gleichungen die Bruttoumsatzbeziehung (3) für die in dieser Form bevorzugt an Fe-Katalysatoren ablaufende Synthese resultiert:



Bei schneller und vollständiger Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Katalysator sollten als stark begünstigte Reaktionsprodukte Methan und Wasser (Gleichung (5)) neben Kohlendioxid sowie elementarem Kohlenstoff als Folge der Boudouard-Reaktion (Gleichung (4)) gebildet werden:

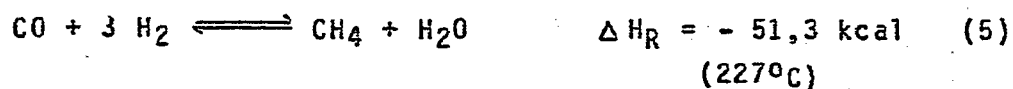
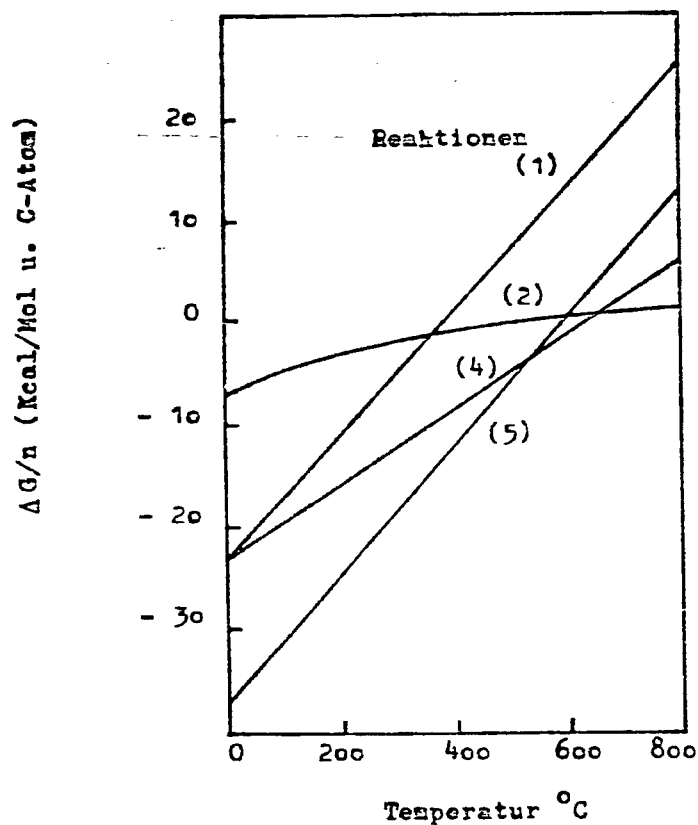


Abb. 1 veranschaulicht die Konkurrenz dieser Haupt- und Nebenreaktionen anhand der Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials ΔG von der Temperatur. So sind im gesamten Temperaturbereich der Synthese (ca. 200 - 400°C) die Bildung von Methan und der Zerfall von Kohlenmonoxid thermodynamisch eindeutig gegenüber der gewünschten Hauptreaktion bevorzugt.

Abb. 1: Freie Enthalpie ΔG der Synthesereaktion (1) (je g-Atom C bei Hexan-Bildung) und der konkurrierenden Nebenreaktionen (2), (4) und (5) 2



Wie Berechnungen der thermodynamischen Simultangleichgewichte zeigen, sollten sowohl bei Variation der Reaktionstemperatur, des Druckes als auch der Synthesegaszusammensetzung im Gleichgewicht praktisch keine Paraffine (außer Methan) und keine Olefine auftreten.

Da sich bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch das thermodynamische Gleichgewicht jedoch nur langsam einstellt, eröffnet sich die Möglichkeit, mit Hilfe einer kinetischen Reaktionssteuerung das Produktspektrum in Richtung auf eine bevorzugte Bildung von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas-, Benzin-, Dieselkraftstoff- oder Wachsbereich zu verschieben. Katalysatoren sind hierzu das Mittel der Wahl.

Die wohl eleganteste Möglichkeit zur Selektivitätssteuerung wäre sicherlich eine Beeinflussung des Primärschrittes und der nachfolgenden Wachstumsschritte an der Katalysatoroberfläche. Die hierfür erforderliche Voraussetzung, nämlich die Kenntnis des Reaktionsmechanismus, ist jedoch nicht gegeben, oder, einschränkend, es ist bislang keiner der diskutierten Mechanismen für die Deutung aller Befunde ausreichend gesichert.

Für die Primärschritte der Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Oberfläche FT-syntheseaktiver Katalysatoren sind folgende Feststellungen von Bedeutung: Wasserstoff wird dissoziativ chemisorbiert, und zwar vorwiegend an den metallischen oder metalloiden Zentren der Katalysatoroberfläche. Für die Chemisorption des Kohlenmonoxids ist das Bild weniger übersichtlich, was sowohl die Art des Vorganges als auch den Zustand des Kohlenmonoxid-Moleküls am Katalysator betrifft. Zwischen den Chemisorptionswärmern für Kohlenmonoxid und der Syntheseaktivität scheint eine Korrelation zu bestehen, und die Chemisorptionswärme für Synthesegas ist stets höher als die Summe der Chemisorptionswärmern der Einzelkomponenten Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, was einen Hinweis auf die Bildung eines Primärkomplexes darstellt. Kohlenmonoxid ist wahrscheinlich über das C-Atom in gestreckter, linearer Form an das Übergangsmetall gebunden, jedoch kann eine Dissoziation in Kohlenstoff und einen Metall-Sauerstoff-Oberflächenkomplex ebenso wie ein mehrfach koordinierter

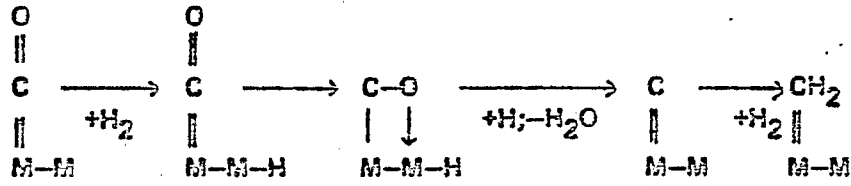
Metall-Carbonyl-Komplex nicht ausgeschlossen werden. Im wesentlichen werden drei Mechanismen für Primär- und Folgeschritte der FT-Synthese diskutiert:

- der "Carbid" Mechanismus nach Fischer/Tropsch/Ponec 3)
- der "Karlsruher" Mechanismus nach Pichler/Schulz/Zein El Deen 4)
- der "Berliner" Mechanismus nach Anderson/Storch/Kölbel 5)

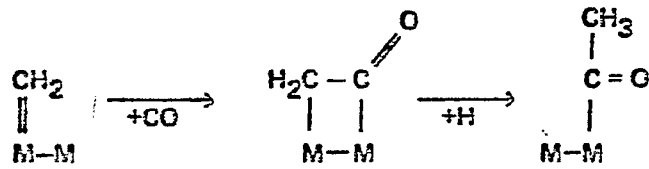
Im folgenden werden die drei Mechanismen schematisch dargestellt und kurz erläutert:

Der Carbid-Mechanismus beinhaltet den intermediären Zerfall des chemisorbierten Kohlenmonoxids zu reaktivem Kohlenstoff - wie bereits 1926 von Fischer und Tropsch vorgeschlagen - und die Hydrierung des als Carbid angenommenen Kohlenstoff-Zwischenproduktes zu Methylen, ergänzt durch eine CO-Insertion in das carbenähnliche Zwischenprodukt. Diese Umsetzung führt nach dem hier angegebenen Schema zu einem Vierzentren-Komplex mit wachstumsfähigem Übergangszustand (Abb. 2). Damit besteht eine Analogie zu dem von Pichler, Schulz und Zein El Deen vorgeschlagenen Weg (Abb. 3), nach dem ein Methylen- oder Methyl-Rest mit einem am Katalysator als Carbonyl gebundenen CO-Molekül reagiert, wobei zwischenzeitlich eine Metall-Sauerstoff-Bindung im Wachstumsschritt auftritt. Als letztes Modell sei das von Anderson, Storch und Kölbel erwähnt, das von einem enolischen Primärkomplex ausgeht, aus dem durch Kondensations- und Hydrierschritte die Produkte entstehen (Abb. 4).

Start



Wachstum



Produkte

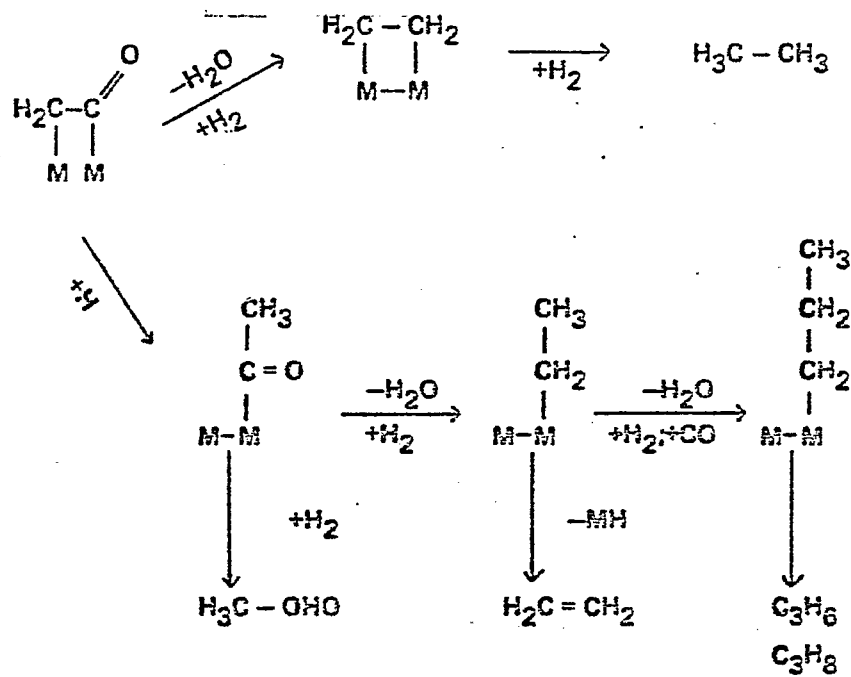
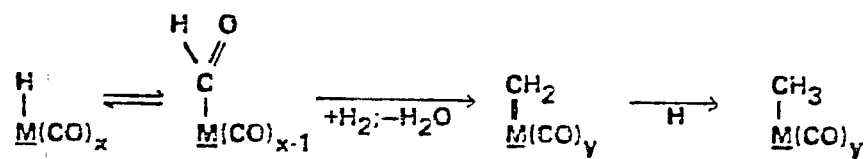
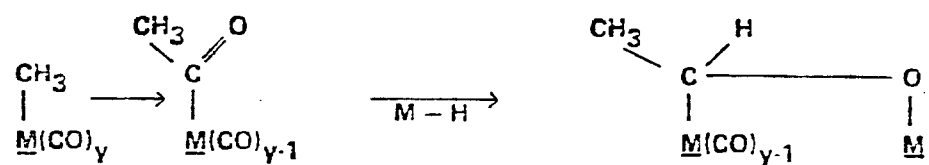


Abb. 2: Carbid-Mechanismus (nach Fischer/Tropsch/Ponoc)

Start



Wachstum



Produkte

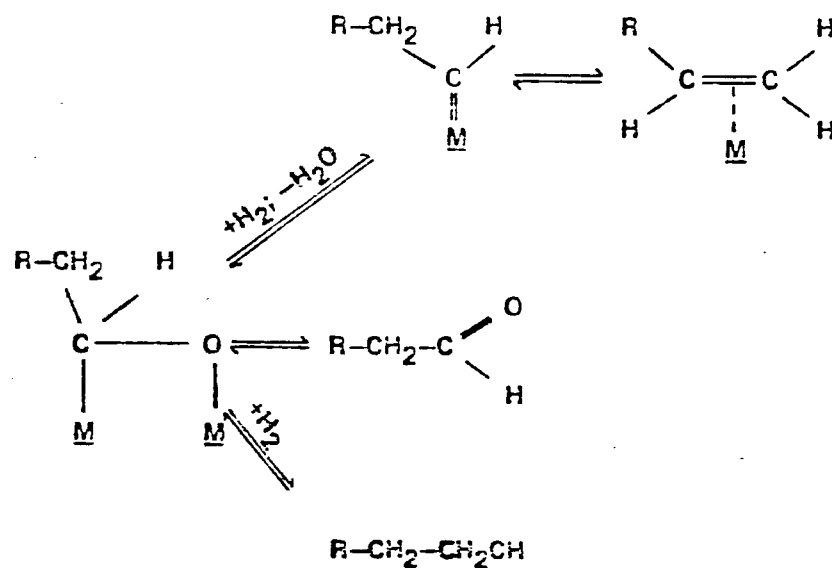
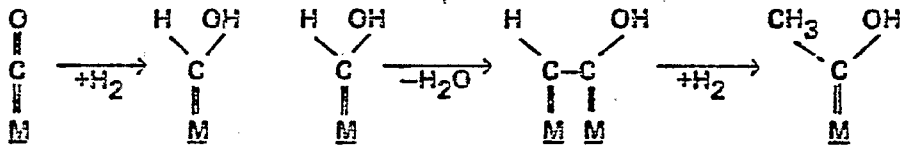
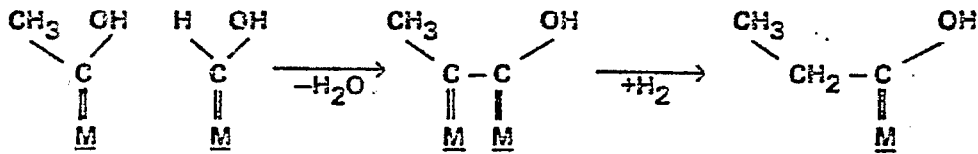


Abb. 3: 'Karlsruher' Mechanismus (nach Pichler / Schulz / Zein El Deen)

Start



Wachstum



Produkte

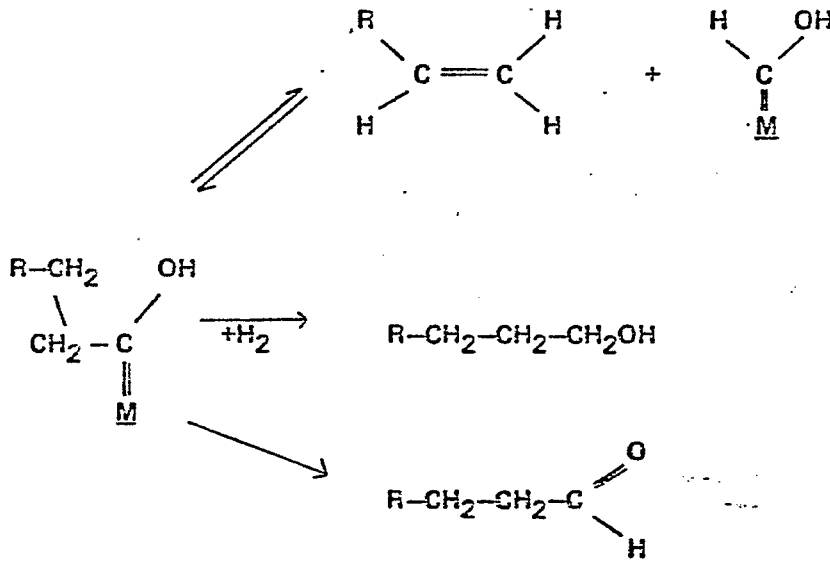


Abb. 4: 'Berliner' Mechanismus (nach Anderson / Storch / Köibel)

Je nach Betrachtungsweise lassen sich experimentelle Befunde dem einem oder anderen Weg zuordnen, ohne daß eine definitive Entscheidung zugunsten einer der Annahmen möglich ist. Ansätze für die gezielte Entwicklung selektiver Katalysatoren sind aus diesen Betrachtungen nicht abzuleiten.

Für die angestrebte Steigerung der Selektivität durch Modifizierung der FT-Synthese sind prinzipiell zwei Wege vorstellbar:

- die Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen,
- die Entwicklung von Katalysatoren mit ausgeprägter Selektivität.

Die umfangreiche Literatur über die FT-Synthese enthält eine Anzahl von Hinweisen, auf welche Weise bis zu einem gewissen Ausmaß durch reaktionstechnische Maßnahmen das Produktspektrum eingegrenzt oder sein Schwerpunkt verlagert werden kann. Die bevorzugte Erzeugung von Ethylen und Propylen kann jedoch durch reaktionstechnische Maßnahmen allein nicht erreicht werden, so daß die Hauptaufgabe in der Entwicklung eines selektiven, leistungsfähigen Katalysators besteht, der - unter Einbeziehung der bekannten Möglichkeiten zur Reaktionslenkung - die Eingrenzung des Produktspektrums und die Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen ermöglicht.

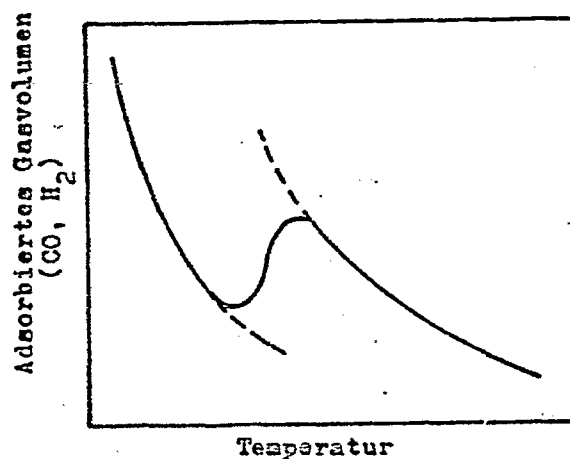
3. Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung

3.1 Katalysatoren

Als Katalysatoren für die FT-Synthese haben sich bisher Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium - Metalle der 8. Gruppe des Periodensystems der Elemente - bewährt. Sie verfügen über nur teilweise gefüllte d-Orbitale und lassen sich unter Synthesebedingungen mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid in eine niedere, meist metallische oder carbidische Oxidationsstufe überführen. In diesem elektronischen Zustand sind die katalytisch aktiven Metallphasen in der Lage, mit dem Synthesegas in Wechselwirkung zu treten und die Komponenten des Synthesegases zu adsorbieren bzw. zu chemisorbieren.

Abb. 5 zeigt den typischen Verlauf der Adsorptionsisobaren, die das adsorbierte Gasvolumen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Funktion der Temperatur darstellt:

Abb. 5: Adsorptionsisobare (schematisch), adsorbiertes Gasvolumen als Funktion der Temperatur⁶⁾



In Abb. 5 beschreibt der linke Ast der Kurve den Bereich der physikalischen Adsorption mit negativem Temperaturkoeffizienten. Ab einer bestimmten Temperatur wechselt der Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen und die Chemisorption setzt ein. Dieser Temperaturbereich, in dem es zu einer Überlagerung von physikalischer Adsorption und Chemisorption kommt, fällt mit dem Beginn der Fischer-Tropsch-Reaktion am Katalysator zusammen.

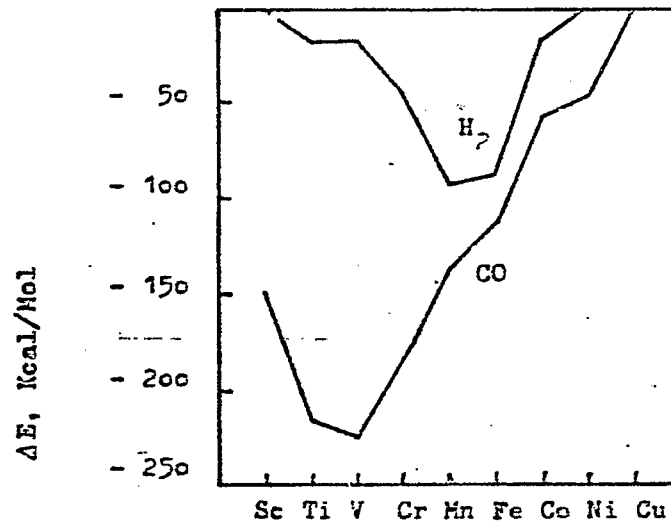
Wie Untersuchungen an Kobalt- und Eisenkatalysatoren zeigen, adsorbiert der Katalysator bevorzugt Kohlenmonoxid, und zwar etwa das dreifache Volumen des Wasserstoffs. Darauf beruht in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (6) die umgekehrte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem CO-Partialdruck.

$$-\frac{d_{\text{CO}}}{dt} = k \cdot \frac{P_{\text{H}_2}^m}{P_{\text{CO}}^n} \quad (6)$$

Der für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht wahrscheinlich darin, daß der schwächer adsorbierte Wasserstoff mit an der Oberfläche haftendem CO weiterreagiert.

Es ist deshalb von besonderem Interesse zu ermitteln, welche Metalle ausgeprägte Sorptionseigenschaften für die Komponenten des Synthesegases aufweisen und damit als Katalysatoren oder Katalysatorbestandteile in Frage kommen. Wie aus quantenmechanischen Rechnungen (Ansätze der Extended-Hückel-Theorie, vereinfachende Annahme von Oberflächenatomen) - die durch Sorptionsmessungen bestätigt wurden - hervorgeht, verändert sich die maximale Bindungsenergie von CO und H₂ an den Übergangsmetallen der ersten Reihe des Periodensystems der Elemente wie in Abb. 3 dargestellt:

Abb. 6: Maximale Bindungsenergien von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an den Übergangsmetallen der ersten Reihe des Periodensystems der Elemente^{7,8)}



Man erkennt, daß bei den für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Elementen Nickel, Kobalt und Eisen in dieser Reihenfolge sowohl die Bindungsenergie zum H₂ als auch zum CO zunimmt. Es ist bekannt, daß der Olefingehalt der an diesen Katalysatoren bei der Synthese gebildeten Kohlenwasserstoffen in gleicher Reihenfolge ansteigt.

Folgt man der Annahme, daß eine hohe Bindungsenergie von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an dem katalytisch aktiven Metall eine Maßzahl für die Leistungsfähigkeit als Katalysator im Sinne der Zielsetzung darstellt, so sollte das Mangan dem Eisen überlegen sein.

Die Sonderstellung des Titans und des Vanadins in bezug auf die starke Chemisorption des CO (Gefahr der Blockierung der Katalysatoroberfläche) wird durch eine nur geringfügige Aktivierung des molekularen Wasserstoffs an diesen Metallen teilweise wieder kompensiert. Vanadin und Titan erscheinen eher in Kombination mit Elementen wie Eisen oder Mangan, die Wasserstoff zu aktivieren vermögen, als Promotoren geeignet.

Untersuchungen über den Einfluß der Raumgeschwindigkeit des Synthesegases und Messungen der Umsetzung zuge-speister C-Tracer-Olefine zeigten, daß bei der FT-Synthese an Kobalt- und Eisenkatalysatoren primär praktisch ausschließlich α -Olefine entstehen, die aufgrund ihrer Reaktivität durch Hydrierungs-, Aufbau-, Spaltungs- oder Isomerisierungsreaktionen in Sekundärprodukte über-führt werden. Die schnellste Olefinreaktion ist dabei die Hydrierung, wobei die Hydriergeschwindigkeit im allge-meinen mit dem Molekulargewicht der Olefine ansteigt. Eine Sonderstellung unter den gebildeten Produkten nimmt das Ethylen ein, das sich durch seine Reaktionsfreudig-keit auszeichnet und das reaktivste Olefin darstellt. Um die obengenannte Nebenreaktion zu unterdrücken, sollten modifizierte FT-Katalysatoren daher keine hydrieraktiven Komponenten, wie z.B. Kobalt oder Nickel, enthalten. Er-folgversprechend scheint daher die Entwicklung von Kata-lysatoren-Systemen auf Basis von Eisen, Mangan, Chrom, Vana-din oder Titan.

Eine weitere Möglichkeit, das Produktspektrum in die ge-wünschte Richtung zu verschieben, besteht darin, durch Zu-satz energetisch wirkender Promotoren das Grundmetall elektronisch so zu verändern, daß seine Selektivität weiter verbessert wird. In diesem Sinne werden Alkali-salze seit Jahrzehnten mit Erfolg bei verschiedenen Syn-thesen eingesetzt. Gehalte von 0,2 bis 1 % K_2CO_3 , bezogen auf Eisen, bewirken eine Vergrößerung der CO-Chemisorp-tionswärme um 100 % und zugleich eine Erhöhung der ad-

sorbierten CO-Menge. Parallel dazu gehen das chemisorbierte Volumen und die Sorptionswärme des Wasserstoffs zurück. Die sich daraus ergebenden Wirkungen werden kurz zusammengefaßt:

- a) die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-verbrauchenden Reaktionen - wie Synthese, Konvertierung und Boudouard-Reaktion - steigt,
- b) Kettenstart und Kettenwachstum werden beschleunigt,
- c) die Methanbildung wird zurückgedrängt,
- d) der Olefingehalt der Reaktionsprodukte wird erhöht.

Die aus Punkte b) resultierende Verschiebung der Produktverteilung in Richtung auf höhermolekulare Verbindungen kann möglicherweise durch Promotoren, die primär entstandene langkettigen Kohlenwasserstoffe spalten, kompensiert werden. Es ist bekannt, daß beispielsweise durch Zusatz von Kieselgur zu Eisenkatalysatoren das Produktspektrum in Richtung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe verschoben werden kann. Im selben Sinne sollten sich spaltaktive Trägermaterialien - Aluminiumoxide, Alumosilikate oder Molekularsiebe - vorteilhaft auf die Produktzusammensetzung auswirken, zumal solche Träger zusätzlich noch die Ausbildung von Gitterstörungen der aktiven Komponenten begünstigen, das katalytisch aktive Metall auf eine große Oberfläche verteilen und die Tendenz zur Rekristallisation vermindern.

Neben der Katalysator-Grundzusammensetzung aus im allgemeinen in oxidischer Form vorliegenden Metallen und neben dem Einfluß energetisch und strukturell wirkender Promotoren ist die Schaffung syntheseaktiver Phasen des Übergangsmetalls von ausschlaggebener Bedeutung für die Nutzung der Selektivität und für die Lebensdauer des Katalysators. Für jedes Katalysatorsystem müssen die optimalen Reduktions- und Formierungsbedingungen gesondert ermittelt werden. Je nach Herstellungart und Zusammensetzung des Katalysators sind die Systeme mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Synthesegas zu aktivieren. So kommt es im Zuge dieser Formierungsphase z.B. beim Eisen zur Ausbildung der aktiven Phasen von Magnetit, metallischem Eisen und Eisencarbiden.

Bei der Suche nach neuen, selektiv wirkenden Metallphasen, beispielsweise Einlagerungsstrukturen mit Metalloiden, kann man sich die bereits vorhandenen Erfahrungen hinsichtlich ihrer Selektivität für die Bildung flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe zunutze machen. Metallphasen, die die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe begünstigen, müßten demnach durch solche ersetzt werden, die Kettenwachstumsschritte unterdrücken und die Desorption kurzkettiger Fragmente ermöglichen.

Von Einfluß auf die Selektivität der Reaktion sollte mit Sicherheit auch die Größe der inneren Katalysatoroberfläche, die Konzentration der aktiven Zentren auf ihr sowie Porenstruktur und Porengrößenverteilung sein.

Wie bereits ausgeführt wurde, kommt der Entwicklung eines selektiv wirkenden Katalysators zur Synthese gasformiger Olefine die Hauptbedeutung zu. Zusätzlich müssen die Reaktionsbedingungen so auf den Katalysator abgestimmt werden, daß dessen Wirksamkeit nicht beeinträchtigt, sondern weiter verstärkt wird. Besondere Aufmerksamkeit muß der Tatsache geschenkt werden, daß die gebildeten Olefine im allgemeinen Primärprodukte der Synthese dar-

stellen und nur im untergeordneten Maße - wenn auch thermodynamisch möglich - durch Spaltung bereits gebildeter Paraffine entstehen. Der im folgenden diskutierte Einfluß der verschiedenen Betriebsvariablen auf den äußerst komplexen Reaktionsablauf wird als weitere Möglichkeit zur kinetischen Reaktionslenkung betrachtet.

3.2 Reaktionsbedingungen

Mit steigender Temperatur wachsen die Geschwindigkeit und die Raum-Zeit-Ausbeute aller beteiligten Haupt- und Nebenreaktionen stark an, und gleichzeitig wird, wie thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zu entnehmen ist, die Bildung kurzkettiger Produkte begünstigt. Durch das Entstehen von Methan als weniger wertvoller Kohlenwasserstoff und der ebenfalls begünstigten Bildung von elementarem Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion (4) ist der Temperatur nach oben allerdings eine Grenze gesetzt. Reaktionstemperaturen von 300 bis 400°C sollten zwar die Olefinbildung unterstützen, bewirken gleichzeitig jedoch, daß - zumindest an Eisenkatalysatoren - das primär gebildete Reaktionswasser praktisch quantitativ mit dem CO des Synthesegases unter Bildung von Kohlendioxid abreagiert. Dieser Mehrverbrauch an Kohlenmonoxid muß zur Erzielung möglichst hoher Ausbeuten (theoretisch maximal 208,5 g Kohlenwasserstoffe pro Nm³ eingesetzten Synthesegases) durch ein entsprechendes Angebot an Kohlenmonoxid im Eintrittsgas Berücksichtigung finden.

Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz steigen an Eisenkatalysatoren mit zunehmendem Druck nahezu linear an, wobei sich das mittlere Molekulargewicht der Produkte erhöht und der Olefinanteil geringfügig absinkt. Der Druckerhöhung ist jedoch durch die Carbonylbildung der Katalysatormetalle eine Grenze gesetzt. An Eisenkatalysatoren sollte ein Druck zwischen 10 und 20 bar - je nach Synthesegaszusammensetzung - optimal sein.

Eine exakte Einstellung des Partialdruckverhältnisses von CO und H₂ im Synthesegas ist für die Reaktionslenkung der modifizierten FT-Reaktion von wesentlicher Bedeutung. So muß aus thermodynamischen Gründen zur Erzielung hoher Olefinselektivitäten mit CO-reichen Gasen gearbeitet werden, was jedoch die Gefahr einer bevorzugten Bildung von Kohlenstoff und Kohlendioxid zur Folge hat. Da mit stei-

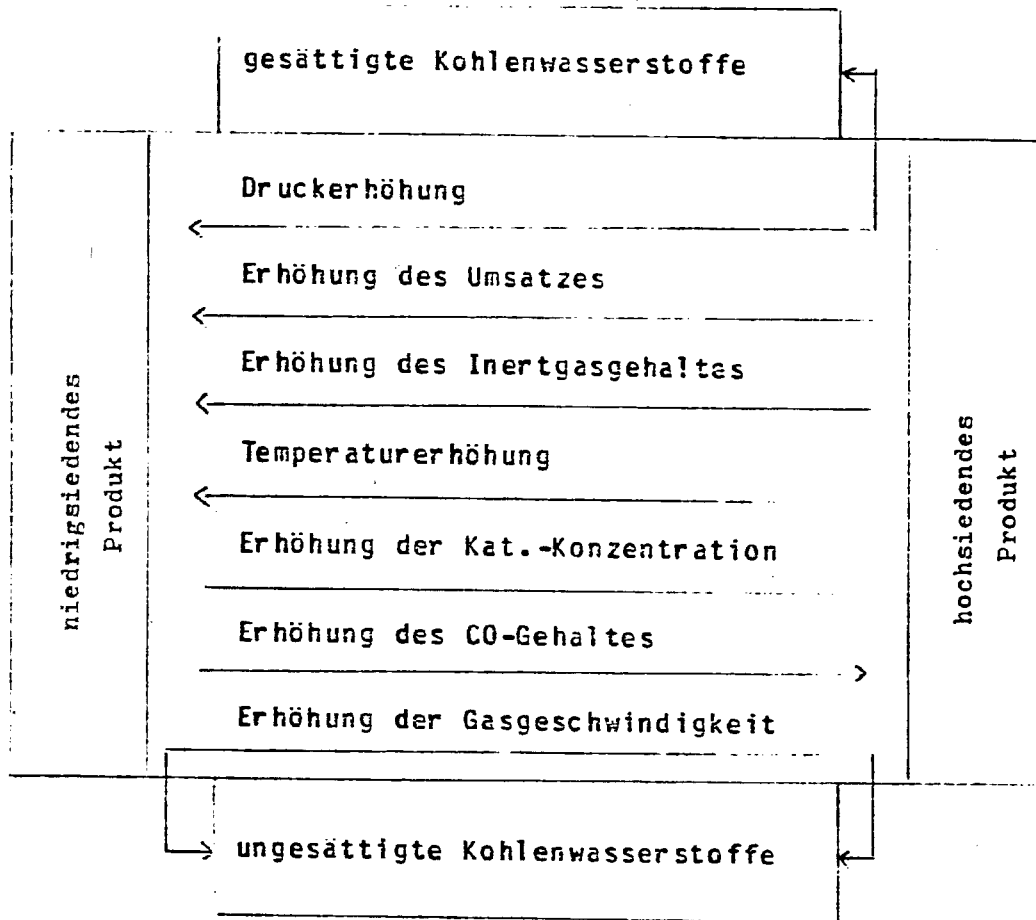
gendem Wasserstoff- und fallendem Kohlenmonoxid-Partialdruck die Umsatzgeschwindigkeit der Synthese steigt und gleichzeitig häufig der Gehalt an ungesättigten Verbindungen abnimmt, muß der neuen Zielsetzung entsprechend für jeden Katalysator die günstigste Synthesegaszusammensetzung ermittelt werden.

Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bzw. eine Verkürzung der Verweilzeit vermindert das Ausmaß der mit geringerer Geschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen. Zu diesen gehören z.B. die Hydrierung der als Primärprodukte gebildeten Olefine sowie Kettenwachstums- und Spaltreaktionen. Daher sollte diese Maßnahme eine Steigerung der Olefinausbeute und eine Erhöhung des Anteils kurzkettiger Verbindungen bewirken.

Als technische Möglichkeiten zur Steigerung der Raumgeschwindigkeit dienen die Unterteilung der Synthese in mehrere Zonen oder die Kreislaufführung des Synthesegases, wobei dem Frischgas bestimmte Anteile des von Reaktionsprodukten ganz oder teilweise befreiten Reaktionsgases zugemischt werden. Durch die mehrmalige schnelle Führung der Reaktanden über den Katalysator und die damit verbundene Verkürzung der mittleren Verweilzeit läßt sich auch noch die sekundäre CO-Konvertierung unterdrücken und neben einer gleichmäßigen Wärmeabfuhr und damit besseren Ausnutzung des Katalysators die auf das Frischgas bezogene Ausbeute an wertvolleren Kohlenwasserstoffen verbessern.

In Abb. 7 wird noch einmal der Einfluß der diskutierten Prozeßvariablen auf die Produktzusammensetzung in Anlehnung an Asinger zusammengestellt und durch einige weitere Reaktionsparameter, die von Einfluß auf den Reaktionsablauf sein sollten, ergänzt.

Abb. 7: Einfluß der Prozeßvariablen auf die Produktzusammensetzung⁹⁾



4. Allgemeine Arbeitsweise und Ablauf des Projektes

Die Ausprüfung der Katalysatoren erfolgte in vier Stufen, wobei in den beiden ersten Stufen eine Vorauswahl und Aussonderung wenig geeigneter Systeme erfolgte. Die grundsätzlich geeigneten Katalysatoren wurden danach in größeren Reaktoren unter verschiedenen Gesichtspunkten getestet.

1. Stufe: DTA-Messungen und drucklose Laborversuche
2. Stufe: Kurzzeitversuche in Kleinstreaktoren
3. Stufe: Versuche in Kleinreaktoren
4. Stufe: Langzeitversuche in Technikumsreaktoren

Anhand von DTA-Messungen (Differential-Thermo-Analyse) konnte eine erste Vorauswahl unter den Katalysatoren getroffen werden. Katalysatoren, die sich erst oberhalb 550°C reduzieren ließen, wurden als technisch ungeeignet verworfen. Katalysatorsysteme, die bei der Beaufschlagung mit CO/H₂-Mischungen keine merklichen thermischen Effekte zeigten, erwiesen sich auch unter Synthesebedingungen in Labor- und Kleinstreaktoren häufig als inaktiv. Umgekehrt ist es jedoch möglich, daß positive thermische Effekte sowohl auf Synthesegas-Umsatz als auch auf stark exotherme Chemisorptionswärmen in vergleichbarer Größenordnung zurückzuführen sind. Ein Teil der als syntheseaktiv eingestuften Katalysatoren zeigte in den nachfolgenden Kurzzeitversuchen geringe FT-Aktivität.

Die unterschiedlich zusammengesetzten und nach verschiedenen Herstellungsverfahren entwickelten Katalysatoren wurden danach im allgemeinen zur vergleichenden Beurteilung ihrer Leistungsfähigkeit einem Standard-Test unterzogen. Die Durchführung dieses Testes erfolgte im Kleinstreaktor, für dessen Temperierung ein elektrisch beheiztes Aluminium-Blockofen verwendet wurde.

Tabelle 2: Reaktorbeschreibung und Standard-Testbedingungen

Reaktor		System 207/208 Kleinstreaktor
Volumen (gesamt)	(cm ³)	78,5
Länge	(cm)	100
Innen \varnothing	(mm)	10
Außen \varnothing	(mm)	15
Synthesegas-Einsatz		
Regelung		Druckreduzierventil
Messung		Rotameter
Abgas		
Regelung		Nadelventil per Hand
Messung		Gasuhr
Standard-Testbedingungen		
Fahrweise		gerader Durchgang
Katalysatorvolumen	(cm ³)	30
Gasbelastung	(V/Vh)	500
H ₂ /CO-Verhältnis		1
Druck	(bar)	10

Die Steuerung der Einsatzgasmenge (Rotameter) erfolgt über das Abgasventil. Dies hat zur Folge, daß nur das Abgas mengemäßig über eine Gasuhr genau erfaßt wird und die Frischgasmenge bzw. die Gasbelastung Schwankungen unterworfen ist.

Die Leistungen der Katalysatoren

- Anspringtemperatur der Umsetzung (ca. 10 % Umsatz)
- höchste Selektivität an gasförmigen Olefinen
- Temperatur (Reaktor) im Bereich maximaler Olefin-Selektivität

wurden für die verschiedenen Katalysatorsysteme (siehe Kapitel 5.1) tabellarisch erfaßt. Die Bilanzierung erfolgte auf Basis des Einheits-Rechenschemas nach O. Roelen (siehe Anlage 1)10).

Als Olefin-Selektivität S wird dabei der prozentuale Anteil gasförmiger Olefine (Ausbeute $A_{C_2 - C_4}$) an der bei dem entsprechenden Synthesegasumsatz U maximal erreichbaren Kohlenwasserstoffausbeute bezeichnet:

$$S = \frac{A(C_2 - C_4) \cdot 100}{208,5 \cdot U (CO + H_2)}$$

Bei dieser Art der Ausprüfung lag das Schwergewicht der Untersuchung auf der Ermittlung des für den einzelnen Katalysator maximal erreichbaren Synthesergebnisses, ohne daß Aussagen über das Standzeitverhalten der Katalysatoren enthalten sind.

Bei den mit Gaskreislaufpumpen ausgestatteten Kleinreaktoren wurde die sich auf die Bilanzierung auswirkende Ungenauigkeit der Einsatzgasmengenerfassung durch die Kombination Düsentransmitter-Druckgasuhr im Synthesegaseingang weitgehend ausgeschaltet. Aufgrund der größeren Gasdurchsätze (150 - 300 ml Katalysator-Volumen) und der damit verbundenen größeren Bilanzierungsgenauigkeit war es dann möglich, in systematischen Versuchen den Einfluß von Zusammensetzung, Herstellweise, Aktivierung und Reaktionsparametern auf das Syntheseverhalten weiter einzugrenzen.

Wenn auch die Aussagekraft über das Leistungsverhalten eines Katalysators aufgrund der kurzen Laufzeiten unter meist konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen in kleinen Reaktoren nicht zu hoch eingeschätzt werden darf, so ist doch mit einigen Einschränkungen eine Aussage über das in Großreaktoren zu erwartende Leistungsverhalten möglich. Die Versuche in Kleinreaktoren bieten zudem den großen Vorteil, ohne Gefährdung eines Langzeitversuches annähernd die Betriebsbedingungen der Großreaktoren zu simulieren und zugleich den Einfluß der sich schnell ändernden Reaktionsbedingungen zu ermitteln.

Die aus den drei ersten Stufen als erfolgversprechend eingeordneten Katalysatoren wurden abschließend in Langzeitversuchen unter technisch weitgehend relevanten Bedingungen in Großreaktoren getestet.

Die Inbetriebnahme dieser Versuchsreaktoren mit einem Katalysatorvolumen von 2 l erfolgte zu Beginn des Jahres 1976. Wie aus dem beigefügten Prinzipschema der FT-Synthese (Anlage 2) in den Technikumsreaktoren hervorgeht, bietet sich die Möglichkeit, die Synthese neben der Fahrweise im geraden Durchgang auch unter den Bedingungen der Kreislauffahrweise mit teilweiser oder vollständiger Abscheidung der Reaktionsprodukte (Heißabscheider, Kaltabscheider, Tiefkühlwäsche) zu betreiben. Im Sinne der Zielsetzung läßt sich, wie die Erfahrung gezeigt hat, durch die Anwendung eines Gaskreislaufes erreichen, daß

- a) die Strömungsgeschwindigkeit in der Katalysatorschüttung erhöht wird und damit die Abführung der Reaktionswärme verbessert wird,
- b) die Verweilzeit bei zugleich erhöhter Gasbelastung und damit erhöhter Raumzeitausbeute gesenkt wird,

- c) die Synthesegaskonzentration am Katalysator erniedrigt und damit die Reaktion gemildert und über eine längere Katalysatorstrecke ausgedehnt wird,
- d) ein großer Teil der freigesetzten Reaktionswärme direkt über das Kreislaufgas abgeführt wird.

Diese Maßnahmen sollen dazu beitragen, die stark exotherme Umsetzung in Reaktionsrohren, deren Durchmesser (44 mm) weitgehend denen der im technischen Maßstab betriebenen Arge-Hochlast-Synthese (46 mm) entspricht, besser zu beherrschen und als Folge einer Fahrweise mit hohem Kreislauf-Frischgas-Verhältnis das Produktspektrum weiter eingrenzen zu können.

Die Steuerung der Zweiliter-Reaktoren, d.h. die Temperaturführung von Vorwärmer und Reaktor, Einstellung der Kühlluftmenge, Druckregelung, Dosierung des Synthesegases incl. Zuspeisung von CO, H₂ oder Inertgasen sowie Einstellung der Gaskreislaufmengen, erfolgt, wie bei technischen Anlagen üblich, im wesentlichen von der Meßwarte aus. Die Einstellung der Gasmengen geschieht durch pneumatische Steuerung von Regelventilen, die Temperatursteuerung für Reaktor, Vorwärmer und Begleitheizung automatisch (Anlage 3). Die Temperaturen und Drücke im Reaktor sowie die Gasmengen und deren analytische Zusammensetzung werden fortlaufend registriert, und das Reaktionsgas wird zu genaueren Bilanzierung und Ausbeuteberechnung über Druckgasuhren mengenmäßig erfaßt. Bei Unterschreitung der eingestellten Gaskreislaufmengen (Gefahr des Durchgehens der stark exothermen Reaktionen) infolge des Ausfalls der Gaskreislaufpumpe oder des Aufbaus von Differenzdrücken über der Katalysatorschüttung erfolgt eine optische und akustische Alarmierung sowohl in der Meßwarte als auch vor Ort. Wegen der Gefahren im Umgang mit Synthesegas waren besondere Vorsichtsmaßnahmen

unerläßlich. So werden sicherheitstechnische Überwachung und Einstellung der Notabschaltung für Reaktoren, Gasvorwärmer, Begleitheizung und Entschwefelungsrohr von einem gesonderten Meßraum aus durchgeführt. Vor Ort wird nur das Anfahren der Gaskreislaufpumpen und die Zusp eisung von Hochdruck-Stickstoff vorgenommen. Zur Überprüfung der in der Meßwarte registrierten Katalysator temperatur wird von Zeit zu Zeit ein in einem Thermoschutzrohr befindliches Thermo element manuell durch die Katalysatorschicht geführt.

Bei der Konzipierung des Technikumsreaktoren ging man - in Anlehnung an Angaben aus der Patentliteratur - davon aus, falls erforderlich auch in einem wesentlich höheren Temperaturbereich arbeiten zu müssen als bei der klassischen Fischer-Tropsch-Synthese. Da Temperaturen um 500°C in einem konventionellen, flüssigkeitsgekühlten (Wasser, Diphyl, Marlotherm) Reaktor nicht zu verwirklichen sind, bot sich als Alternative die Kombination einer konduktiven Reaktorheizung mit einem sie umgebenden Kühlluftmantel an. Die Wirkungsweise der konduktiven Heizung besteht darin, daß die Wärme im Reaktionsrohr bzw. seinem Ohmschen Widerstand durch den Stromfluß direkt erzeugt wird. Für diese Heizungsart sprechen der hohe Wirkungsgrad, das simple Prinzip und die Einsparung von zusätzlichen Kosten für Aggregate zur Wärmeerzeugung und für die Wärmeübertragung. Anfänglich aufgetretene Unregelmäßigkeiten in der Temperaturführung konnten durch Isolierung aller mit dem stromdurchflossenen Reaktionsrohr in leitender Verbindung stehenden Aggregate (Kühlmantel, Reaktoraufhängung, Temperaturmeßfühler) eingegrenzt werden. Das zunächst unbefriedigende Temperaturprofil im Reaktor mit Temperatursenken (Reaktorkopf, Aufhängung, Gasaustritt) und Temperaturspitzen, die eine einwandfreie Reaktionsführung erschwerten, führte zu einer Reihe technischer Änderungen und Verbesserungen bis hin zu einer teilweisen Neukonstruktion der Reaktoraufhängung. Nach Wechseln des Kühlmantels (vorher Eisen,

jetzt keramisches Material), bessere Abdichtung und Isolierung, Ausfüllen des Raumes zwischen Reaktorwand und Tonhalbschalen mit Al_2O_3 -Kugeln ergab sich ein ausreichend gleichmäßiges Temperaturprofil über die gesamte Reaktorlänge bei Spitztemperatur. Als Folge wurde eine verbesserte Wärmeabführung auch bei hohem Umsatz und damit eine erhöhte Betriebssicherheit der Syntheseführung erzielt, die jedoch noch nicht das gewünschte Niveau erreichte.

In den konduktiv beheizten Zweiliter-Reaktoren war eine störungsfreie und mehrwöchige Synthese allerdings zunächst nur bei sehr hohen, die Olefin-Selektivität vermindernenden Gaskreisläufen möglich. So gelang es weder an einem hochaktiven Fällungskatalysator im niederen Temperaturbereich noch an einem entsprechend oberflächenarmen Sinterkatalysator gleicher Zusammensetzung bei Temperaturen um $3000^\circ C$ den Synthesezustand im unteren Umsatzbereich zu stabilisieren und über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten. Mit dem Ziel der weitgehenden Unterdrückung von Folgereaktionen der als Primärprodukte der Synthese gebildeten kurzkettigen Olefine und der Begrenzung der freigesetzten Wärmemenge durch einen niedrigen Synthesegas-Umsatz wurden dabei die folgenden Fahrweisen ausgeprüft:

- gerader Durchgang mit minimaler Frischgas-Be-
lastung ($CO+H_2$) - $V/V_h \sim 100 - 200$
- gerader Durchgang mit maximaler Gasbelastung
($CO+H_2$) - $V/V_h \sim 2000 - 4000$
- Kreislauf mit hoher Frischgas- V/V_h von 2000
und niederem Kreislaufverhältnis von ca. 5.

In allen Fällen kam es zu lokalen Überhitzungen und damit zur schnellen Desaktivierung der Katalysatoren.

Eine Verbesserung der Reaktionsführung mit Betriebszeiten bis zu mehreren Wochen konnte in Großreaktoren mit Marlotherm-Heizkreislauf erreicht werden. Darin ließ sich die Synthese im Umsatzbereich um 50 % weitgehend isotherm und ohne Desaktivierung des Katalysators durchführen ($T = 284^{\circ}\text{C}$; $p = 10 \text{ bar}$; Frischgasbelastung $V/V_h = 180 - 570$). Die weiteren Arbeiten im geraden Durchgang wurden daher bevorzugt in den flüssigkeitsgekühlten Großreaktoren E und B (Rohrdurchmesser 32,8 mm) - sowie im weniger geeigneten, konduktiv beheizten und luftgekühlten System 3004 - fortgesetzt. In Verbindung mit einer aus wärmetechnischen Gründen angezeigten Verdünnung der Katalysatorschüttung durch Inertmaterial konnte in den verschiedenen Techniksreaktoren ein erfolgreicher Synthesebetrieb mit vergleichbaren $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Olefin-Ausbeuten wie in den Kleinst- und Kleinreaktoren erzielt werden.

Voraussetzung für ein weitgehend isothermes Temperaturprofil im Reaktor ist auch die Wirksamkeit der Gasvorwärmer in einem breiten Bereich von Gasmenge und Temperatur. Auch nach konstruktiven und schaltungstechnischen Änderungen seitens der Herstellerfirma bereitete die Temperatursteuerung der Heizstäbe, an denen es infolge von Übertemperaturen häufig zur Zersetzung des metastabilen Kohlenmonoxids gekommen ist, noch Schwierigkeiten. Die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff, die durch geringe Mengen an Eisenpentacarbonyl im Synthesegas katalysiert wird, beeinträchtigt häufig den Wärmeübergang. Durch die Installation einer Zusatzheizung auf dem mit Entschwefelungskatalysator gefüllten Rohrleitungsstück zwischen Gasvorwärmer und Reaktor, verbunden mit einer verbesserten Gasreinigung über Aktiv-Kohle, ist die Gasvorwärmung ausreichend leistungsfähig geworden (Anlage 3).

In der Tab. 3 sind noch einmal die wichtigsten Kenngrößen der verschiedenen Reaktoren gegenübergestellt.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der FT-Reaktoren

Reaktor- kenngrößen		Kleinst- reaktoren System 2o7, 2o8	Klein- reaktoren System 1o6, 1o7	Technikums- reaktoren System C 3oo4 C 31o3/ 32o1	
Reaktor					
Volumen	(ml)	78,5	452	1979	3o8o
Länge	(cm)	1oo	15o	2oo	2oo
Innen Ø	(mm)	1o	2o	35,5	44,3
Außen Ø	(mm)	15	25	44,5	48,3
Temperierung		Al-Block mit E-Heizung	ölgefülltes Doppelrohr mit E-Hei- zung	Doppelrohr für Luftkühlung mit direkter E-Hei- zung	

Vorwärmzone	(Länge, cm)	4o	55	-	-
Katalysator					
Volumen	(ml)	3o	15o	15oo	2ooo
Länge	(cm)	48	63	165	137
Kühlfläche in cm ² /cm ³ Katalysator		4,97	2,62	1,26	o,97

Bei einer abschließenden Bewertung des auf eine große Anzahl unterschiedlicher Katalysatoren angewandten Ausprüfungsverfahrens ist festzustellen, daß sich die Kombination von Kleinst-, Klein- und Technikumsreaktoren bewährt hat.

Neben der schwerpunktmäßig betriebenen Entwicklung eines selektiven Katalysators hat es sich als notwendig erwiesen, der Reaktionsführung - jeweils in Abstimmung mit den speziellen Eigenschaften des eingesetzten Katalysators - eine größere Bedeutung beizumessen als ursprünglich angenommen wurden. Dies war insbesondere auf eine Folge des notwendigen Verzichts auf einen (olefinbeladenen) Gaskreislauf, da dessen Olefine bei der Kreislaufweise am FT-Katalysator zu höheren, unerwünschten Produkten umgesetzt wurden.

Die Fahrweise im geraden Durchgang ohne diesen olefinbeladenen Gaskreislauf begünstigt im allgemeinen zwar die bevorzugte Bildung der als Primärprodukte der Synthese gebildeten kurzkettigen, gasförmigen Olefine (s. Kapitel 5.2). Zugleich muß aber, da die Möglichkeit der Abführung der Reaktionswärme über den Gaskreislauf nicht mehr gegeben ist, dem Problem der Wärmeabführung und der damit ursächlich zusammenhängenden Katalysator-Desaktivierung vorrangige Bedeutung zugemessen werden. Zur besseren Verfolgung des Temperaturverlaufes in der Katalysatorschüttung wurden auch die beiden Kleinstreaktoren (System 207/208) mit einer Innenthermoelementmessung ausgerüstet und die Gasmengenregelung automatisiert (Systeme 107, 207), so daß in den Kleinst- und Kleinreaktoren ein unproblematischer Synthesebetrieb durchgeführt werden konnte.

Bei der Auswertung der Versuche wurde das Rechenschema von O. Roelen angewendet. Der Vorteil dieser Rechenmethode beruht auf der Einfachheit und der schnellen Durchführbarkeit. Zur rechnerischen Ermittlung fast aller für die

Betriebsüberwachung notwendigen Kennzahlen wie Kontraktion, Umsatz und Ausbeute, bedarf es nur der Kenntnis der Analysen des Eintritts- und Austrittsgases (Anlage 1). In Diskussionen mit anderen Arbeitskreisen wurde auf die besondere Bedeutung der Ermittlung des genauen Restgasvolumens für die korrekte Bilanzierung hingewiesen, da die Berechnung der Kontraktion allein aus den Daten der Gasanalyse insbesondere bei Kleinstreaktoren mit deren Dosierungsschwankungen nicht immer ausreicht, so daß eine Überprüfung durch direkte volumetrische Messung des Reaktionsgases zusätzlich vorgenommen werden sollte.

Die analytische Überwachung erfolgt bei den Labor- und Kleinreaktoren durch Gruppenanalyse im Orsat-Gerät und zusätzliche gaschromatographische Aufschlüsselung der Kohlenwasserstoffe, während bei den 2l-Technikumsreaktoren eine weitgehend automatisierte Überwachung des Syntheseverlaufes mit Hilfe eines Prozeß-Gaschromatographen, der wahlweise die genaue Zusammensetzung des Frisch-, Einsatz-, Kreislauf- oder Abgases ausschreibt, erfolgt, so daß Änderungen im Syntheseverlauf sofort erkennbar werden. Hinzu kommt noch, daß alle für eine korrekte Bilanzierung notwendigen Gasmengen über Druckgasuhren genau erfaßt werden. Durch diese Auslegung der Meß- und Regeltechnik sind die Voraussetzungen für eine schnelle Steuerung der Reaktoren, verbunden mit einer exakteren Bilanzierung und Ausbeuteberechnung als bei den Kleinst- und Kleinreaktoren, vorhanden.

Problematisch ist allerdings die Auswertung von Versuchen, bei denen kleine Mengen von H_2 oder CO dem Synthesegas zugespeist werden. Dies zeigt Tab. 4 anhand von Modellrechnungen, in denen der Einfluß unterschiedlich zusammengesetzter Frischgasmischungen - z.B. bedingt durch Dosierungsschwankungen - auf den Reaktionsablauf dargestellt ist.

Tabelle 4: Modellrechnungen zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlich zusammengesetzter Einsatzgasmischungen auf den Reaktionsablauf

Einsatzgas-	H ₂	(%)	76,5'	77,5'	78,5''	79,5'	80,5'
Zusammensetzung	CO	(%)	22,5	21,5	20,5	19,5	18,5
(CO+H ₂)-Umsatz		(%)	47,9	42,5	37,1	31,7	26,4
Gesamtausbeute A							
(ohne Methan)		(g/Nm ³)	88,1	76,2	64,3	52,4	40,6
A _{CH₄}		(g/Nm ³)	8,1	8,9	9,8	10,6	11,5
A _{C₂-C₄}		(g/Nm ³)	19,8	21,9	23,9	26,0	28,0
A _{CO₂}		(g/Nm ³)	114,6	126,5	138,3	150,1	161,9
C ₂ -C ₄ -Olefin-							
Selektivität		(%)	19,9	24,7	31,0	39,3	51,0

'' Werte aus dem Synthesebetrieb vom 7.11.1978 im Reaktor 105

' angenommene Werte (z.B. bedingt durch Dosierungsschwankungen)

Bei der Erfassung der anfallenden Reaktionsprodukte lag das Schwergewicht der Untersuchungen auf der Ermittlung der gesättigten und ungesättigten Anteile in der Gasphase nach Abscheidung der flüssigen Reaktionsprodukte (Wasserkühlung). Auf eine Untersuchung möglicherweise enthaltener sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in der Gasphase wurde ebenso verzichtet wie auf eine regelmäßige Analytik der wässrigen und der organischen Phase.

5. Versuchsergebnisse

5.1 Einfluß des Katalysators

5.1.1 Zusammensetzung

Von entscheidendem Einfluß auf die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren sind die Zusammensetzung und das Verhältnis der als Grundmetalle der Synthese wirkenden Elemente sowie der Gehalt an strukturellen und energetischen Promotoren. Zur vergleichenden Beurteilung der Leistungsfähigkeit der neuentwickelten Katalysatoren wurden diese, wie in Kapitel 4 beschrieben, unter Standard-Testbedingungen ausgeprüft und die erhaltenen Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von der Katalysator-Zusammensetzung für Ti, Cr, Mo, W und Mn-haltige Systeme in der Anlage 3 tabellarisch zusammengefaßt. Zur Ermittlung katalytisch wirksamer Grundmetalle für eine modifizierte FT-Synthese waren zunächst zwei Arbeitsrichtungen vorgeplant und verfolgt worden:

Die breit angelegte Suche nach Elementen oder Kombinationen von Elementen, die bisher nicht als syntheseaktiv eingestuft worden waren, sowie die Verbesserung an sich bekannter Katalysatoren auf Basis Fe in Richtung auf eine Erhöhung der Selektivität zur Bildung kurzkettiger Olefine.

Aus der ersten Arbeitsrichtung war trotz intensiver Untersuchungen lediglich Mn als bedingt geeignet hervorgegangen. Die Syntheseaktivität in Richtung auf eine bevorzugte Bildung gasförmiger Olefine ist an reinen Mn-Katalysatoren allerdings auf Temperaturen oberhalb von 300°C bei niedriger Synthesegasbelastung (V/Vh ~ 200) begrenzt und führt nur zu (CO + H₂)-Umsätzen von ca. 25 %. Zur Steigerung der Gasbelastbarkeit und zur Erhöhung des Umsatzes wurden alkalifreie und alkalihaltige Mangan-Katalysatoren mit Übergangsmetalloxiden der 4. bis 6. Neben-

gruppe oder mit Metallen der 8. Nebengruppe (z.B. Fe, Co, Ni) dotiert und unter Versuchsbedingungen getestet. Die Katalysatorsysteme Mn/Co und Mn/Ni ermöglichen zwar hohe Synthesegasumsätze, jedoch bildeten sich infolge der hohen Hydrieraktivität des Co oder des Ni bevorzugt gesättigte, gasförmige Kohlenwasserstoffe, vor allem Methan.

Bessere Ergebnisse bezüglich Aktivität, Selektivität und Standzeit wurden an mit mindestens 10 Teilen Fe / 100 Teile Mn dotierten Katalysatoren erzielt.

Die große Zahl der übrigen untersuchten Kombinationen hatte keine Ansätze für die Entwicklung von in diesem Sinne neuen Katalysatoren erkennen lassen.

Die weiteren Entwicklungsarbeiten wurden daraufhin auf das Ziel abgestellt, Eisen als Hauptkomponente enthaltende Katalysatoren durch Zusatz von Aktivatoren, durch geeignete Herstellung und/oder durch Vorbehandlung leistungsfähiger zu machen. Dabei gelang es mit Aktivatoren auf Basis Ti, V, Cr, Mo, W und Mn das Eisen so zu modifizieren, daß eine weitgehende Eingrenzung des Produktspektrums zumindest kurzfristig erreicht werden konnte. Unter dem Aspekt des Standzeitverhaltens und der Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse aus Kleinst- in Klein- und Technikumsreaktoren wurden am durch Vanadin modifizierten Eisen-Katalysator die besten Synthesergebnisse erzielt.

Als weitere Promotoren haben sich Alkalimetall-Verbindungen positiv auf das Reaktionsverhalten ausgewirkt.

Obwohl Alkalimetallsalze seit Jahrzehnten in ihrer Wirkung als Promotoren auch für die Ammoniaksynthese bekannt sind, liegen genauere Kenntnisse über die Art der Wechselwirkung mit dem Katalysator erst seit einigen Jahren vor. Danach ist die Adsorption der Alkaliionen auf der metal-

lischen Katalysator-Oberfläche mit einer Elektronen-Donator-Wirkung auf die in der Nachbarschaft befindlichen Eisenatome verbunden, was zur Folge hat, daß die Chemisorption des Elektronen aus dem 3d-Band beanspruchenden Kohlenmonoxid begünstigt wird. Dies führt zur Stabilisierung der Fe-C und zur Schwächung der C-O- sowie der Eisen-Wasserstoff-Bindung. In experimentellen Untersuchungen, die in mehreren Arbeitskreisen (u.a. Prof. Kölbel, Ruhrchemie AG) durchgeführt wurden, wurden diese Überlegungen bezüglich der Alkalidotierung bestätigt. So nehmen mit steigendem Alkaligehalt im Katalysator die chemisorbierte Kohlenmonoxid-Menge und die Chemisorptionswärme um ca. 100 % zu und die für Wasserstoff ab. Mit Hilfe des Photoelektronenmikroskopes konnte zusätzlich noch gezeigt werden, daß die Elektronenaustrittsarbeit des Eisens an den Stellen gesenkt wird, an denen Alkalispezies in adsorbierter Form vorliegen.

Die sich hieraus für die Katalysatoren ergebenden Konsequenzen werden nachstehend noch einmal kurz zusammengefaßt:

- a) Alle CO-verbrauchenden Reaktionen - wie Synthese, Konvertierung und Boudouard-Reaktion - werden in ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit begünstigt,
- b) Kettenstart und Kettenwachstum werden beschleunigt,
- c) H₂-verbrauchende Reaktionen - wie Hydrierung der Olefine und Bildung von Methan - werden in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit unterdrückt.

In Abhängigkeit von der Herstellweise ergibt sich für Eisenfällungskatalysatoren häufig ein Optimum bei geringer Alkalidotierung von weniger als 1 %, während sich

im Falle von Sinterkatalysatoren und siliciumdioxidhaltigen Systemen K_2CO_3 -Gehalte von ca. 4 % bewährt haben.

Ein weiterer elektronisch wirkender Promotor ist Kupfer, das bei der Trocknung des zumeist als Oxidhydrat anfallenden eisenhaltigen Katalysator-Grünkorns als Oxidationsvermittler fungiert und die später erfolgende Reduktion des Eisens(III)-oxids auf einem niedrigeren Temperaturniveau ermöglicht. Häufig wird durch diesen Promotor jedoch auch die Hydrieraktivität des Katalysators begünstigt, was zu einem Rückgang der Olefin-Selektivität führt.

Als besonders vorteilhafte Promotoren haben sich ZnO bzw. MgO in Verbindung mit Alkalioxiden erwiesen. Dabei zeigte sich MgO aufgrund seiner positiven Auswirkungen auf das Standzeitverhalten der Katalysatoren dem ZnO als überlegen. Näheres hierzu s. in Kap. 5.1.3.

Der in der Literatur vorbeschriebene Effekt einer partiellen Schwefel-Vergiftung, die zu einer Dämpfung der Hydrieraktivität führen soll, konnte auf die von RCH entwickelten modifizierten FT-Katalysatoren übertragen und im Sinne der Zielsetzung genutzt werden.

5.1.2 Herstellung

Bei der Katalysatorherstellung haben sich in erster Linie die bekannten Techniken der Alkalicarbonat- und der Ammoniak-Fällung (Fällungskatalysatoren) sowie die der Homogenisierung von Oxidgemischen (Sinterkatalysatoren) bewährt. Dies gilt nicht nur für orientierende Versuche in Labor- und Kleinstreaktoren, sondern auch für Langzeitversuche in größeren Syntheseeinheiten. Weder die durch Tränkung oder Sprühimprägnierung geformter Trägermaterialien hergestellten Katalysatoren noch die durch z.B. langsame Abscheidung feinteiliger Primärkristallite (Hydrolyse von Harnstoff) auf der Trägeroberfläche hergestellten Katalysatoren erreichten vergleichbare Syntheseaktivität und Selektivität.

Dies kann nicht nur auf den zu geringen Anteil an die Selektivität begünstigendem syntheseaktivem Material in den so hergestellten Katalysatoren zurückgeführt werden, sondern liegt vermutlich auch an der Wechselwirkung der aktiven Katalysatorspezies mit dem Trägermaterial. So änderte sich das als olefinselektiv erkannte Reaktionsverhalten des normalerweise als Vollkatalysator mit externer Verdünnung (nachträglicher Verdünnung des Katalysators mit Al_2O_3 oder SiC) eingesetzten Fe-V-Mischoxidkatalysators immer dann, wenn durch eine geänderte Herstellweise - z.B. als Randschichtkatalysator auf Al_2O_3 -Pellets - oder durch eine in situ-Verdünnung (Verdünnung mit Al_2O_3 bereits während der Herstellung des Katalysators) eine intensive Wechselbeziehung des Trägers mit den aktiven Katalysatorbestandteilen ermöglicht wurde. In allen diesen Fällen wurde die Hydrieraktivität des Katalysators stark begünstigt. So liegt - wie aus Tab. 5 hervorgeht - im Temperaturbereich von 310 - 330°C das Gewichtsverhältnis der C_2 - C_4 -Olefine zu den C_2 - C_4 -Paraffinen beim extern verdünnten System auf der Seite der Olefine und beim in situ verdünnten Katalysator auf der Seite

der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Erst bei Temperaturen von 350 - 360 °C steigt der Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die paraffinischen Anteile nehmen ab, ohne daß jedoch die bevorzugte Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe unterdrückt werden kann.

Tabelle 5: Gegenüberstellung des Reaktionsverhaltens des extern bzw. in situ mit Al_2O_3 verdünnten Eisen-Vandin-Katalysators Sin 94

Reaktor 107; Versuchsbedingungen:

$p = 10 \text{ bar}$
 $H_2/CO \sim 1$
 $V/V_h \sim 1000 \text{ h}^{-1}$

Katalysator	Sin 94/13, extern mit 5 Teilen Al_2O_3 verdünnt			Sin 94/18, in situ mit 5 Teilen Al_2O_3 verdünnt				
Temp. (°C)	310	310	330	310	320	330	350	360
Wasserdampfgehalt (%)	57,8	62,5	76,2	82,7	87,8	88,4	87,8	89,1
CO-Ausbeute (%)	15,5	13,7	15,3	23,0	23,1	22,6	31,4	29,3
CO-Ausbeute (ohne CH_4) (g/Nm ³)	100,4	110,5	132,4	130,5	137,4	140,2	123,6	129,2
$CO+H_2$ (%)	29,5	26,2	30,5	9,9	10,6	10,0	20,7	17,1
CO (%)	23,1	20,2	24,7	8,7	9,5	9,1	18,7	15,6
CO-Ausbeuten								
CH_4 (g/Nm ³)	16,1	15,4	20,9	34,2	36,0	35,9	49,6	46,9
C_2-C_4 -Olefine (g/Nm ³)	35,6	34,1	48,5	17,2	19,3	18,4	37,8	31,7
C_2-C_4 -ges. KW (g/Nm ³)	21,3	21,7	28,4	69,8	58,8	60,3	56,9	48,6

Die beiden wichtigsten Herstellungsverfahren werden im folgenden anhand typischer Einzelschritte kurz skizziert:

Herstellung durch Fällung

Die zu fallenden Metalle werden vorzugsweise in Form ihrer Nitrate (als Basismetalle Mangan in zweiwertiger und Eisen in dreiwertiger Form) mit 40 - 60 g Metall pro Liter Metallsalzlösung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Siedehitze (Standard-Fälltemperatur ca. 90°C) mit dem Fällmittel momentan (15 - 120'') in Berührung gebracht. Dabei legt man - gegebenenfalls in Anwesenheit eines Trägers - entweder die sauren Metallsalzlösungen (Verfahren 1) oder das alkalische Fallbad (Verfahren 2) vor. Als Fällmittel - die entsprechende Kennzeichnung wurde auch in den Tabellen der Anlage 3 übernommen - wurden die folgenden Lösungen eingesetzt:

- | | | |
|-----------------------------|---|---------------------------|
| a) Na_2CO_3 | } | einmolare Lösungen |
| b) K_2CO_3 | | |
| c) NH_3 | } | ca. 15 - 20 %ige Lösungen |
| d) KOH | | |
| e) NaOH | | |

Als wichtig hat sich bei dieser Art der diskontinuierlichen Herstellung vor allen die korrekte und reproduzierbare Einhaltung einer größeren Zahl von Parametern - Fälltemperatur, pH-Wert, Fällzeit, Salzkonzentrationen, Waschung - erwiesen.

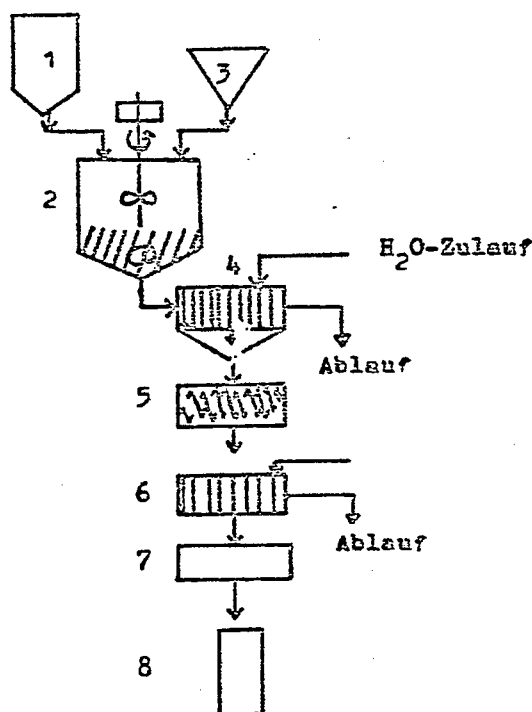
Zur Sicherstellung voller Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung wurde eine kontinuierliche Fällapparatur im Labormaßstab aufgebaut, die es ermöglicht, unter definierten Bedingungen bei konstanter Temperatur und zugleich kurzer Verweilzeit (ca. 1 Minute) des frischgefällten Katalysatormaterials im Fallbehälter die Her-

stellung zu standardisieren. Die Dosierung des Fällmittels und der Metallsalz-Lösung erfolgt automatisch über einen registrierenden pH-Wert-Regier. Dadurch ist gewährleistet, daß während des gesamten Herstellprozesses die Metallsalz- und die H^+ -Ionenkonzentration (pH-Wert-Schwankungen um $\pm 0,1$) weitgehend konstant bleiben und damit identische Fällbedingungen herrschen, wodurch die Bildung homodisperser Fällmaterialien begünstigt wird.

Der Aufbau der Apparatur für diskontinuierliche Fällungen und die sich an die Fällung anschließenden Behandlungsschritte können der Abb. 8 entnommen werden.

Abb. 8: Schema der Apparatur für diskontinuierliche Fällungen mit Nachverarbeitung

- 1) Metallsalz- bzw. Fällmittel-Lösung (Volumen ca. 20 l)
- 2) Fällbehälter mit Fällmittel- bzw. Metallsalz-Lösung (Volumen ca. 30 l)
- 3) Trägerzugabe
- 4) Filterpresse
- 5) Maischbehälter (Volumen ca. 30 l)
- 6) Filterpresse
- 7) Formgebung und Trocknung
- 8) Aktivierung, Formierung und Synthese



Herstellung durch Homogenisierung von Oxidmischungen

Bei den durch Homogenisierung von Oxidgemischen

z.B. Fe als Fe_2O_3
Mn als Mn_2O_3
Ti als TiO_2
V als V_2O_5
Cr als Cr_2O_3
Mo als MoO_3
W als WO_3

hergestellten Katalysatoren (Bezeichnung "Sin"-Katalysatoren) wird so vorgegangen, daß die feinverteilten Pulver der entsprechenden Oxide - ca. 95 % des Materials hat im allgemeinen einen Durchmesser unterhalb von 32μ - zunächst mechanisch homogenisiert werden. Danach wird die Mischung mit Wasser oder einer wässrigen alkalischen Lösung versetzt, bis zur völligen Homogenität und gleichmäßigen Durchfeuchtung ang teigt, verformt und getrocknet.

Die genaue Untersuchung der für die Herstellung von Sinterkatalysatoren wesentlichen Einflußgrößen ergab Hinweise darauf, daß Mischungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsvorgänge zu Inhomogenitäten in den Katalysatoren beitragen können. Zur Unterdrückung derartiger Konzentrationsgradienten auch bereits in Vorprodukten wurde die Herstellung dahingehend modifiziert, daß die Ausgangsmischung auf dem Drehteller pelletisiert (Pellets $< 1,6 \text{ mm}$, geringe Wassermenge, kurze Diffusionswege) und das pelletisierte Material schonend getrocknet wurde (Umluft-Trocknung bei $40 - 100^\circ\text{C}$).

Tab. 6 zeigt, daß bei dieser Präparations-Technik und der sich daran anschließenden Trocknung und Calcination des pelletisierten Rohmaterials bei 450°C keine merklichen Entmischungsvorgänge ablaufen und eine weitgehende Standardisierung des Herstellverfahrens sichergestellt werden konnte.

Tabelle 6: Analytische Zusammensetzung der Randschicht (Abrieb) und des Inneren des pelletisierten Rohmaterials nach der schonenden Trocknung (40 - 100°C) und nach der Calcination (450°C)

Fe-V-Katalysator-Pellets	Fe %	Aktivatoren		
		I %	II %	III %
getrocknet (40-100°C)				
Randschicht	30,63	25,39	8,74	1,08
Innen	30,35	25,79	8,82	1,14
calciniert (450°C)				
Randschicht	31,76	26,19	8,71	1,11
Innen	31,33	26,59	9,10	1,14

Nach der Vorprüfung der neuentwickelten Katalysatoren in der DTA sowie in Kleinst- und Kleinreaktoren mußten die besonderen Anforderungen der Arbeitsweise in der Gasphase in Großreaktoren oder in der Flüssigphase berücksichtigt werden. Für Gasphase-Festbettreaktionen waren dies:

- Verformbarkeit der Vorprodukte unter Erhalt der Struktur. Gute Eigenschaften besaßen Tabletten oder Strangpreßlinge unterschiedlicher Abmessungen. Brückkorn oder Pellets (2 - 4 mm Ø)

beeinträchtigt vielfach die Anwendung hoher Gasbelastungen.

- Formstabilität. Ausreichende mechanische Festigkeit bei Befüllung des Reaktors und nach thermischer oder reduzierender Vorbehandlung, um Verlegungen und Beeinträchtigung des Stoff- und Wärmeüberganges zu vermeiden (Wärmenester, Kanalbildung). Schrumpfung und Sinterung führen ebenfalls zu Störungen im Syntheseablauf.

Die mit der Durchführung der FT-Synthese in der Gasphase an Festbettkatalysatoren (Gasphase-Festbett-Arbeitsweise) zusammenhängenden Probleme waren, von Ausnahmen abgesehen, gut beherrschbar. Im Vergleich dazu mußten für Katalysatoren für das Flüssigphase-Verfahren teilweise neue Wege erarbeitet werden, so etwa für die

- Aktivierung. Die neuen Katalysatoren benötigen zum Teil Reduktionstemperaturen oberhalb von 350°C, wobei bereits die Suspensionsflüssigkeit chemisch verändert wird. Wenn aus Gründen der Selektivität auf reduktionserleichternde Zusätze (z.B. Kupfer) verzichtet wurde, mußte die Reduktion extern vorgenommen und der Katalysator pyrophor vermahlen werden.
- Vermahlung. Die zeitaufwendige Pulverherstellung in Kugelmöhlen wurde auf Stiftmöhlen umgestellt, die zugleich ein engeres Kornspektrum lieferten.
- Suspendierbarkeit. Trägerhaltige Katalysatoren waren teilweise ungenügend suspendierbar (Flotationseffekt).

Die anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten konnten jedoch bald überwunden werden, so daß die Anpassung von Katalysatoren an die Erfordernisse des einen oder anderen Verfahrens nur noch in Ausnahmefällen Probleme aufwarf.

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktspektrums von der Herstellweise und den topographischen Daten des Katalysators kamen zwei analog reduzierte und chemisch gleich zusammengesetzte alkalisierte, ZnO-haltige Mn-Fe-Katalysatoren zum Einsatz; zum einen ein grobporiger Sinterkatalysator Sin 20 und zum anderen ein engporiger Fällungskatalysator FT 53. Die Versuche wurden im Arbeitskreis von Prof. Baerns unter Druck in einem Rohrreaktor von 12 mm Innendurchmesser und 2250 mm Länge durchgeführt und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert. Das Produktspektrum enthielt für beide Katalysatoren als Hauptprodukte Kohlenwasserstoffe bis zur C-Zahl 7. Die Verteilung der an den beiden unterschiedlich strukturierten Katalysatoren gebildeten Olefine, Paraffine und des Methanols ist in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. Ein Vergleich beider Katalysatoren bei den Betriebsbedingungen 4 bar, 2950C bzw. 3150C, Raumgeschwindigkeit 500 h⁻¹, ergibt folgendes Bild:

- Der Fällungskatalysator FT 53 mit der größeren Oberfläche hat stets einen höheren (CO+H₂)-Umsatz, z.B. bei 3150C und 4 bar 17 % U_{CO} gegenüber 9,8 % U_{CO} und 12,8 % U_{H₂} gegenüber 5 % U_{H₂}
- Bevorzugt kommt es dabei zur Bildung von mehr Methan und Methanol, während die Menge des erzeugten Ethylens und Propylens beim Sinterkatalysator Sin 20 höher ist

- Das mittlere Verhältnis Olefin/Paraffin für C₂ und C₃ liegt bei 7,8, beim Fällungskatalysator FT 53 hingegen nur bei 4,8
- Der Sinterkatalysator Sin 20 liefert somit im untersuchten Bereich eine höhere Ausbeute an kurzkettigen Olefinen.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Produktverteilung der am Fällungskatalysator FT 53 gebildeten Verbindungen in g/Nm³ CO+H₂ (ohne Berücksichtigung von C-Zahlen > 5a)

T ^o C	295 ^o C	315 ^o C	295 ^o C	295 ^o C	315 ^o C
p bar	4	4	8	8	8
H ₂ : CO	1,5	1,5	1,5	1	1
RG h-1	500	500	500	580	580
C ₁	4,2	7,1	7,8	4,7	7,1
C ₂ =	0,9	1,2	1,6	1,1	0,8
C ₂	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2
C ₃ =	0,9	1,2	1,7	1,2	0,5
C ₃	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1
C ₄ =	0,6	0,9	1,0	0,8	0,2
C ₄	1,1	1,7	2,6	1,6	0,5
C ₅ =	0,5	0,6	0,7	0,6	0,1
C ₅	2,1	3,4	2,5	1,9	0,4
Σ	10,8	16,7	18,7	12,5	9,9
CH ₃ OH	2,0	2,4	1,9	1,8	0,8

a) Fahrweise im Berty-Reaktor des Instituts für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Arbeitskreis Prof. Baerns, Diplomarbeit V. Gantz (1975); Ausbeutezahlen nur untereinander vergleichbar, nicht dagegen mit den Ergebnissen aus der Gasphase-Festbett-Fahrweise in Rohrreaktoren.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen und Produktverteilung der am Sinterkatalysator Sin 2o gebildeten Verbindungen in g/Nm³ CO+H₂ (ohne Berücksichtigung von C-Zahlen > 5)a)

T ^o C	295 ^o C	295 ^o C	315 ^o C	315 ^o C
p bar	4	4	4	4-6,8
RG h ⁻¹	500	300	500	300
C ₁	0,6	1,7	5,1	7,4
C ₂ =	0,3	0,9	2,7	4,1
C ₂	b)	0,1	0,4	0,6
C ₃ =	0,3	1,1	3,1	4,6
C ₃	b)	0,1	0,4	0,5
C ₄ =	0,2	0,8	2,3	3,3
C ₄	0,1	0,4	1,1	1,8
C ₅ =	0,2	0,5	1,5	2,9
C ₅	0,1	0,5	1,8	4,2
Σ	1,8	6,1	18,4	29,4
CH ₃ OH	0,1	0,2	1,2	1,5

a) Fahrweise im Berty-Reaktor des Instituts für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Arbeitskreis Prof. Baerns, Diplomarbeit V. Gantz (1975); Ausbeutezahlen nur untereinander vergleichbar, nicht dagegen mit den Ergebnissen aus der Gasphase-Festbett-Fahrweise in Rohrreaktoren.

b) nicht nachgewiesen

Der Vorteil der Herstellung durch Homogenisierung gegenüber der Herstellung durch Fällung dokumentiert sich auch eindrucksvoll am Eisen-Vanadin-System. Alternativ zum Mischoxid-Katalysator Sin 94 wurden ein analog zusammengesetzter Fällungskatalysator FT 180 sowie zwei entsprechende trägerhaltige Systeme FT 181 und FT 182 mit 50 Teilen SiO₂ bzw. Al₂O₃ pro 100 Teile Fe hergestellt und nach der Reduktion vor dem Einsatz in den Reaktoren durch Oberflächenmessungen charakterisiert.

Tabelle 9: Oberflächemessungen (BET, CO-Chemisorption) an vier Katalysatoren des Eisen-Vanadins-Systems

Katalysator	Reduktions- temperatur °C	BET-Ober- fläche m ² /g Kata- lyikator	CO-Chemisorp- tion ml/g Kata- lyikator
Sin 94	450	21,4	0,21
FT 180	250	176,8	0,23
	450	40,7	0,09
FT 181	250	171,6	0,37
	450	41,2	0,20
FT 182	250	375,2	0,40
	450	64,3	0,35

Wie aus den Meßergebnissen hervorgeht, weisen die Fällungskatalysatoren gegenüber dem Mischoxid-Katalysator eine bedeutend größere Gesamtoberfläche auf, ohne daß sich jedoch die metallischen Eisen-Oberflächen der Katalysatoren - charakterisiert durch die nur geringfügig voneinander abweichenden chemisorbierten CO-Mengen (1 ml CO = ca. 4,5 m² metallischer Oberfläche) - wesentlich unterscheiden.

Die höchste Olefin-Selektivität - gültig für einen Synthesegasumsatz von ca. 80 % im Kurzzeitversuch - wurde dabei, wie aus Tab. 10 entnommen werden kann, am oberflächenarmen, durch Homogenisierung von Oxidmischungen hergestellten Katalysator Sin 94 erzielt (Durchschnitts-Selektivität 27 - 48 % bei Synthesegas-Umsätzen von 55 - 75 % im Temperaturbereich von 250 bis 300°C).

Tabelle 10: Bestes Umsatz- und Reaktionsverhalten
des Mischoxid-Katalystors Sin 94 im
Vergleich zu den trägerfreien und trä-
gerhaltigen Fällungs-Katalysatoren
FT 180, FT 181 und FT 182

Katalysator	Sin 94	FT 180	FT 181	FT 182
Reduktionstemperatur	450°C	450°C	450°C	450°C
Ansringtemperatur	230-240°C	240°C	250°C	270°C
Reaktionstemperatur	310°C	240°C	250°C	290°C
Druck	10 bar	10 bar	10 bar	10 bar
Frischgas-V/Vh	500	500	500	500
H ₂ /CO-Verhältnis	1	1	1	1
(CO+H ₂)-Umsatz	86 %	77 %	77 %	84 %
Gesamtausbeute A (in g/Nm ³ , ohne Methan)	170 g	132 g	92 g	109 g
davon				
Ethylen	11	7	9	5
Propylen	74	28	17	10
Butylene	40	36	11	7
ΣC ₂ -C ₄ -Olefine	125 ^{a)}	71	37	22
CH ₄	18	20	48	50
Σges. C ₂ -C ₄ -KW	39	20	59	60
Olefin-Selektivität	68 %	44 %	23 %	12,6 %
MV % b)	18,4 %	16 %	42 %	40,6 %

a) kurzzeitig erreichte Spitzenwerte

b) MV = (CO+H₂)-Umsatz zu CH₄; s. Anlage 1

Besonders nachteilig macht sich bei den trägerhaltigen Katalysatoren die auch schon bei einer Reaktionstemperatur von 250°C ausgeprägte Neigung zur Methanisierung - die MV-Zahl gibt den Umsatz zu Methan, ausgedrückt in % des insgesamt verbrauchten Synthesegases an - und zur Bildung kurzkettiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe bemerkbar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Mehrzahl der durch Fällung hergestellten Katalysatoren durch hohe spezifische Oberflächen und durch große Mikroporenradien gekennzeichnet ist. Diese Katalysatoren sind zwar bereits bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen aktiv, ohne jedoch ausreichend selektiv zu sein. Eine mögliche Erklärung für die insgesamt nicht befriedigenden Ergebnisse mit Fällungskatalysatoren wird darin gesehen, daß Eisen erst bei Synthesetemperaturen ab etwa 300°C ausreichend selektiv arbeitet. Bei einem großen Angebot an spezifischer Metalloberfläche kann dieser Temperaturbereich wegen reaktionstechnischer Schwierigkeiten nicht mehr genutzt werden. Sinterkatalysatoren mit niedrigen spezifischen Oberflächen - die wiederum durch hohe Anteile an Aktivatoren begünstigt werden - sind erst in einem höheren Temperaturband ausreichend aktiv, so daß die Selektivität des Fe ausgeprägter wird.

5.1.3 Vorbehandlung

Katalysator-Vorprodukte (sogen. Grünkorn) werden häufig einer thermischen Vorbehandlung zur Beeinflussung der Struktur oder zur Vorwegnahme thermischer Effekte (Schrumpfung, Sinterung), die sonst unter Reaktionsbedingungen eintreten würden, unterworfen. Die normalerweise in Luft oder Inertgasatmosphäre ablaufende Vorbehandlung kann als separater Schritt oder in Kombination mit der Aktivierung durch reduzierende Medien im Reaktor durchgeführt werden, wenn dieser entsprechend ausgelegt ist.

In Abhängigkeit von den erzielten Auswirkungen lassen sich an Eisenkatalysatoren für die thermische Vorbehandlung zwei Bereiche (grob) unterscheiden: bei 300 - 600°C, also unter relativ milden Bedingungen, werden Hydratwasser und Zersetzungsprodukte thermisch labiler Verbindungen (z.B. Kohlendioxid) ausgetrieben, das Gefüge verfestigt und der Kristallisationsgrad auf Kosten der amorphen Anteile erhöht. Die makroskopische Struktur von Katalysatoren wird erst bei höheren Temperaturen im Bereich von 600 - 1100°C merklich beeinflusst, und zugleich erfahren Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung zunehmende Veränderungen. Wie auch aus der Literatur bekannt ist, kommt es bei der thermischen Behandlung von Oxidgemischen bei 800 - 1100°C zu gegenseitiger Lösung unter Bildung von Mischphasen oder zur Verbindungsbildung durch Feststoffreaktionen, was bei Sinterkatalysatoren Bestandteil des Herstellungsverfahrens ist. Grundsätzlich ist mit höherer Temperatur (gelegentlich nach Durchlaufen eines Minimums) die Bildung größerer Kristalle begünstigt. Besonders bei Fällungskatalysatoren, die bevorzugt aus kleinen Primärkristalliten bestehen, bewirkt daher die thermische Vorbehandlung eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche und eine Verschiebung des Porendurchmesserspektrums zu größeren Werten. Für die reduktive Be-

handlung, für die in bezug auf die Struktur das Entsprechende gilt, ergeben sich folgende Unterschiede: Sinterkatalysatoren oder bei Temperaturen oberhalb 4000C getemperte Fällungskatalysatoren gewinnen durch die Reduktion im allgemeinen an spezifischer Oberfläche. Bei Fällungskatalysatoren, die keine oder nur eine bei Temperaturen unter 3000C ablaufende Vorbehandlung durchlaufen haben, nimmt häufig die Oberfläche durch die Reduktion ab.

In Tab. 11 sind charakteristische Werte zweier Katalysatorproben (gefällte Eisenkatalysatoren) im oxidischen, getemperten und reduzierten Zustand (Temperung und Reduktion jeweils bei 2700C) zusammengetragen.

Die reduzierende Vorbehandlung von Katalysatoren erfolgt durch Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Gemischen beider Gase im Temperaturbereich von etwa 250 - 4500C über 2 - 24 Stunden. Der dabei erreichte Reduktionszustand beeinflusst wesentlich den Start und den weiteren Verlauf der Synthesereaktion: an hoch reduzierten, oberflächenreichen Katalysatoren, die mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert worden sind, läuft die Synthese bereits auf einem relativ niedrigen Temperaturniveau mit hohem Umsatz ab, so daß durch Anwendung dämpfender Maßnahmen (hoher Gaskreislauf, niedriger Pegel an $\text{CO}+\text{H}_2$ im Synthesegas durch Verdünnen) ein "Durchgehen" der Synthese durch Überhitzung im Katalysatorbett vermieden werden muß. Wird hingegen die Reduktion beispielsweise mit Synthesegas und bei niedriger Temperatur durchgeführt und eine vollständige Reduktion des Katalysators vermieden, so verlaufen auch Start und Synthese mit niedrigem Umsatz bzw. es wird erst bei erhöhter Synthesetemperatur ein gleich hoher Umsatz erreicht.

Tabelle 11: Charakteristische Werte zweier Katalysatorproben im oxidischen, getemperten und reduzierten Zustand (Temperung und Reduktion jeweils bei 270°C). Messungen aus dem Arbeitskreis von Prof. Kölbel, TU Berlin, an Modellsystemen

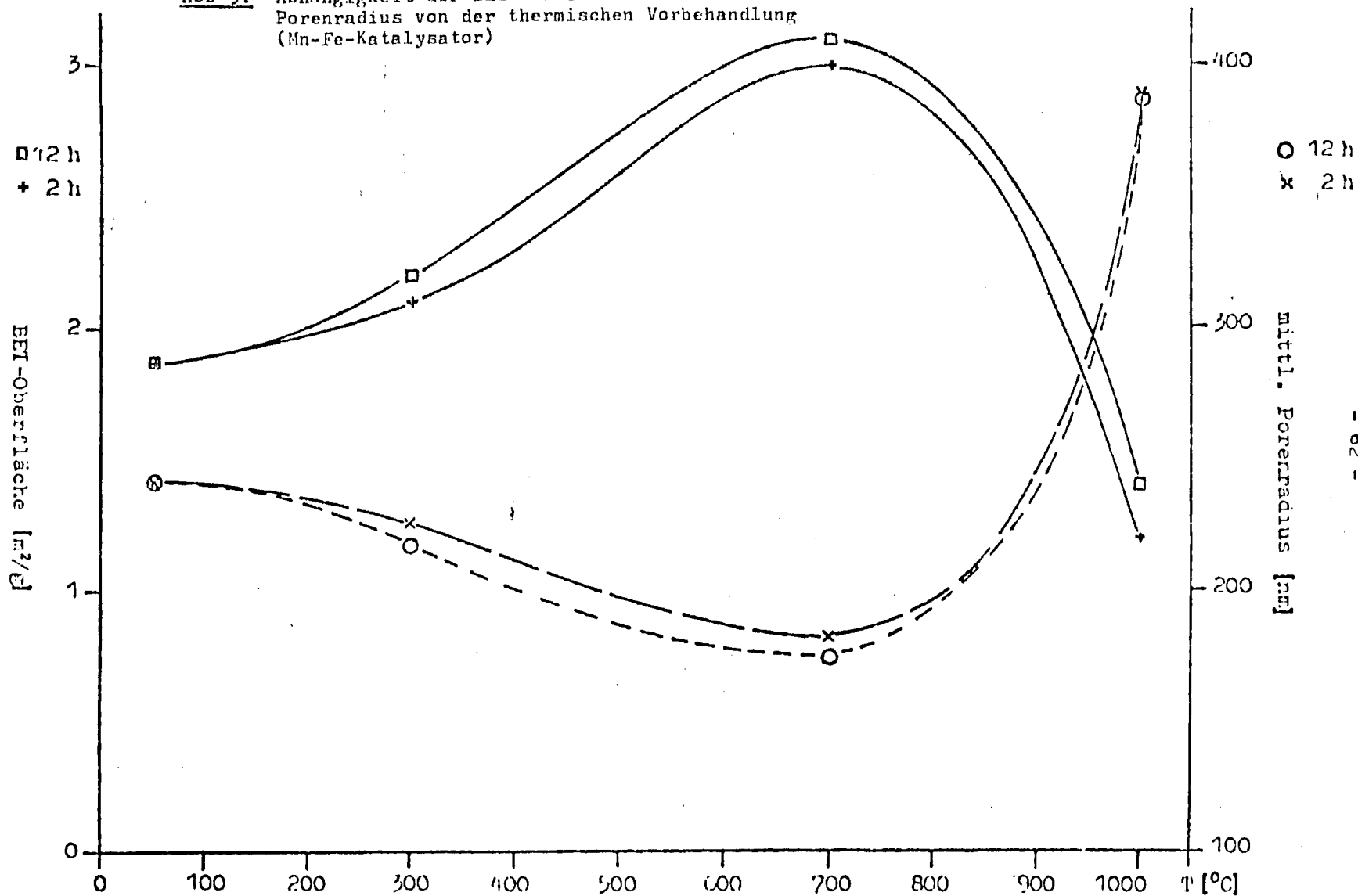
Behandlung	BET-Fläche (m ² /g Fe)	Mikroporen volumen (cm ³ /g Fe)	häufigster Mikroporen- radius (Å)
a) promotorfreier Katalysator			
Oxid	292,2	0,407	18,7
24 h getempert	167	0,496	19,5
72 h getempert	126	0,447	30,6
24 h getempert und 24 h carbidiert ohne Temperung	54,6	0,137	65,4
reduziert	41,1	0,225	73,4
getempert und reduziert	42,9	0,292	131
b) Katalysator mit 0,2 % K ₂ CO ₃			
Oxid	27,1	0,387	17,3
24 h getempert	152	0,390	27,6
72 h getempert	126	0,400	30,2
getempert ung reduziert	44,7	0,243	115,0

Zur Kontrolle von Verlauf und Ausmaß der Reduktion von Eisenkatalysatoren werden die Anteile an Fe(0), Fe(II) und Fe(III) analytisch bestimmt und so der "Reduktionswert" ermittelt. Sind im Katalysator merkliche Anteile an redox-aktiven Elementen (z.B. Mo, W, Cr, V, Mn) neben Eisen vorhanden, so wird die analytische Methode unzuverlässig oder versagt gänzlich. In solchen Fällen wurde auf eine hierfür entwickelte Apparatur zurückgegriffen, mit der der zeitliche Verlauf der Wasserstoffaufnahme des Katalysators messend verfolgt und das gebildete Reaktionswasser erfaßt werden kann. Die meist gute Übereinstimmung zwischen H_2 -Verbrauch und Anfall an Reduktionswasser ermöglichte die rechnerische Abschätzung von Verlauf und Ausmaß des Reduktionsvorganges und die Festlegung geeigneter Bedingungen für die Durchführung der Reduktion im größeren Maßstab.

In Abb. 9 sind die Ergebnisse hierzu anhand experimenteller Messungen, die im Rahmen der Zusammenarbeit auf dem Gebiet der modifizierten FT-Synthese im Arbeitskreis von Prof. Baerns durchgeführt wurden, am von RCH entwickelten Mischoxidkatalysator Sin 20 auf Mn-Fe-Basis graphisch zusammengefaßt. Die dargestellte Abhängigkeit der BET-Oberfläche und des mittleren Porenradius von den Bedingungen der thermischen Vorbehandlung steht in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur. Ein Vergleich der Oberfläche nach 2 bzw. 12 Stunden Nachbehandlung zeigt den vergleichsweise geringen Einfluß der Behandlungsdauer auf die Größe der Oberfläche. Sehr deutlich läßt sich erkennen, daß das Minimum der Porenradien mit dem Maximum der spezifischen Oberfläche nahezu exakt zusammenfällt.

Die spezifische BET-Oberfläche einer bei $300^\circ C$ getemperten Mischoxid-Probe wird durch die Reduktion mit Wasserstoff bei $300^\circ C$ bis zu etwa siebenmal größer, ehe sie sich nach Steigerung der Reduktionstemperatur auf $500^\circ C$

Abb 9: Abhängigkeit der BET-Oberfläche und des mittleren Porenradius von der thermischen Vorbehandlung (Mn-Fe-Katalysator)



verringert (negativer Temperatureffekt). An zwei für die Synthese ausgewählten Proben des Mischoxid-Katalysators Sin 2o, deren Herstellweise und chemische Zusammensetzung identisch sind und die sich nur aufgrund der unterschiedlichen Reduktionsbedingungen in den strukturellen Daten (Tab. 12) charakteristisch unterscheiden, wurden die aus der unterschiedlichen Vorbehandlung sich auf das Syntheseverhalten ergebenden Auswirkungen untersucht.

Tabelle 12: Abhängigkeit der prozentualen Aufteilung der nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe und des Olefin/Paraffin-Verhältnisses von der Reaktionstemperatur am unterschiedlich vorbehandelten Mischoxid-Katalysator Sin 2o

Prozentuale Aufteilung der nachgewiesenen KW in C-Atom %				
Katalysator	Sin 2o		Sin 2o	
Reduktionstemperatur °C	300		500	
BET-Oberfläche (m ² /g)	16		6,9	
Porenvolumen (cm ³ /g)	0,4		0,4	
mittlerer Porenradius (nm)	90		171	
Reaktionstemperatur °C	306	342	335	351
C ₁	31,7	36,7	23,3	23,1
C ₂	18,4	18,4	18,2	22,0
C ₃	2,6	3,1	1,7	2,3
C ₄	17,6	17,3	20,5	16,4
C ₅	1,6	1,5	1,1	1,3
C ₆	10,7	9,8	13,1	11,8
CH ₃ OH	2,6	2,0	2,3	2,3
	10,7	9,5	14,2	11,3
	3,4	3,4	5,7	5,6
	0,6	0,3	0,6	3,9
Olefin / Paraffin-Verhältnis				
C ₂	7,1	5,9	10,7	9,6
C ₃	11,0	11,5	18,6	12,6
C ₄	4,1	4,9	5,7	5,1

Die Versuche wurden drucklos in einem Quarzrohr mit einem inneren Durchmesser von 17 mm bei Temperaturen von ca. 300 - 350°C durchgeführt. Vergleicht man nach Tab. 12 die prozentuale Verteilung der bei der Synthese, an den beiden unterschiedlich reduzierten Katalysatorproben gebildeten und quantitativ erfaßten C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe einschließlich des gebildeten Methanols, so ergibt sich im einzelnen folgendes Bild:

- Der aktivere Katalysator ($\sigma = 16 \text{ m}^2/\text{g}$; $\bar{r}_p = 90 \text{ nm}$) liefert im Vergleich zum grobporigen, erst bei höheren Temperaturen (335°C bzw. 351°C gegenüber 306°C bzw. 342°C) im entsprechenden Umsatzbereich (5 - 20 %) arbeitenden Katalysator ($\sigma = 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$; $\bar{r}_p = 171 \text{ nm}$) mehr Methan. Die Bildung des Methans geht dabei in erster Linie zu Lasten der C₃-C₆-Kohlenwasserstoffe, wohingegen der C₂-Anteil nahezu konstant bleibt.
- Mit steigender C-Zahl sinkt der Anteil der gebildeten Kohlenwasserstoffe.
- Das Olefin/Paraffin-Verhältnis, das weit auf der Seite der ungesättigten Kohlenwasserstoffe liegt, zeigt keine starke Temperaturabhängigkeit (siehe jedoch C₃/C₃ am bei 500°C reduzierten Katalysator bei 335°C).
- Der grobporige Katalysator ist in bezug auf die Ausbeute an gasförmigen Olefinen dem oberflächenreicheren Katalysator überlegen. Dies zeigt sich auch im stark erhöhten Ethylen/Ethan- und Propylen/Propan-Verhältnis.

Aus den aufgezeigten Abhängigkeiten läßt sich ableiten, daß über die Vorbehandlung des Katalysators das Produktspektrum positiv beeinflußt werden kann.

In der Literatur werden häufig eine mehrstündige aktivierende Vorbehandlung von Katalysatoren mit Kohlenmonoxid und eine nachgeschaltete Behandlung mit Wasserstoff bei Raumgeschwindigkeiten von über 1000 beschrieben. Diese im allgemeinen drucklos erfolgende Aktivierung soll bei Temperaturen durchgeführt werden, die um 10 - 500°C oberhalb der zum Erreichen der optimalen Syntheseaktivität erforderlichen Anfangstemperatur liegen. Am Mn-Fe-Fällungskatalysator hat sich in RCH-Versuchen gezeigt, daß CO- und H₂-Formierungstemperaturen von ca. 300 bis 350°C (Standardbedingungen 270°C) infolge einer stärkeren Carbidierung des Katalysators die Selektivität in Richtung der Bildung kurzkettiger Olefine positiv beeinflussen. Gegenüber einer ausschließlichen Vorbehandlung des Katalysators mit H₂ erhöht sich unter diesen Umständen die C₂-C₄-Olefin-Selektivität um ca. 10 %. Nach der thermischen und der reduzierenden Vorbehandlung der modifizierten FT-Katalysatoren hat es sich im allgemeinen für die Anfahrperiode als notwendig erwiesen:

- nach der Reduktions-/Formierungsphase zunächst die Temperatur auf ca. 200°C zu senken, danach
- mit H₂ den Synthesedruck auf 10 bar einzustellen und erst dann den Katalysator in einer wasserstoffreichen Atmosphäre mit Synthesegas (V/Vh = 500) zu beaufschlagen.

Wird der Katalysator nach seiner Aktivierung im Temperaturbereich der späteren Synthese sofort CO-reichem Synthesegas ausgesetzt, kommt es im Zuge von Adsorptions-, Chemisorptions- und Synthesevorgängen zu Temperaturspitzen, die häufig 500 - 600°C erreichen und die zu frühzeitigen Schädigungen des Katalysators (C-Aufnahme, Zerfall des Katalysatorkorns) führen. Dieses Verhalten zeigen nicht

nur oberflächenaktive Fallungskatalysatoren mit hohem Reduktionswert, sondern auch bei hohen Temperaturen thermisch vorbehandelte, wenig oberflächenaktive Sinterkatalysatoren. Nach der vorsichtigen Beaufschlagung mit Synthesegas können die Arbeitstemperaturen angehoben werden und dann beispielsweise mit Hilfe des Kreislaufgas/Frischgasverhältnisses Umsatz und Ausbeute gesteuert werden. Durch eine drastische Erhöhung der Kreislaufgasmenge ($V/Vh \sim 20000$) und der damit verbundenen Verkürzung der Verweilzeit des Synthesegases am unverdünnten Katalysator ist es dann möglich, das Durchgehen der Reaktion zu verhindern, da die Reaktionswärme mit Hilfe des Kreislaufgases abgeführt wird und infolge der geringeren Verweilzeit von CO , H_2 und den gebildeten Reaktionsprodukten am Katalysatorkorn die weitere Umsetzung sofort unterbunden wird.

Bei Versuchen zur Optimierung der Reduktionsbedingungen des grobporigen Mischoxidkatalysators Sin 16 auf Fe-V-Basis hat es sich im Gegensatz zum Mn-Fe-Fallungskatalysator als günstig erwiesen, den Katalysator nur mit Wasserstoff vorzubehandeln. Die besten Ergebnisse bezüglich der Olefin-Selektivität und der molaren Verteilung innerhalb der C_2 - C_4 -Fraktion wurden nach einer zweistündigen thermischen Behandlung bei $600^\circ C$ (hohe mechanische Festigkeit, Stabilisierung der Struktur) und der sich anschließenden vierstündigen Reduktion (H_2 - $V/Vh = 2000$) bei $450^\circ C$, die mit einem 6 - 7 %igen Gewichts- und Volumenschwund verbunden ist, erzielt. Bei einer Temperatur von $290^\circ C$ und einer Raumgeschwindigkeit $V/Vh = 500$ ergaben sich unter Synthesebedingungen als kurzfristige Spitzenwerte die folgenden Kennzahlen:

U = $(CO+H_2)$ -Umsatz	53 %
A = Ausbeute an KW ohne Methan	97 g/Nm ³ Synthesegas

Auf die gasförmigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe des C₂-C₄-Bereiches entfielen mit 76 g 78 % der Gesamtausbeute A. Verbunden mit der bevorzugten Synthese von Ethylen bildeten sich pro Nm³ eingesetzten Synthesegases neben 10 g CH₄ und 41 g Ethylen noch 29 g Propylen und 6 g Butylene.

Infolge der noch unbefriedigenden kurzen Katalysatorstandzeit und der häufig beobachteten Erscheinung, daß mit zunehmender Laufzeit des Versuches der Ethylen-Anteil in der C₂-C₄-Fraktion rückläufig ist, müßten obige Ergebnisse bezüglich der Reproduzierbarkeit und des Standzeitverhaltens verbessert werden.

Bei der Ermittlung des Einflusses der Reduktionsbedingungen auf das Reaktionsverhalten des mit MgO-dotierten Eisen-Vandin-Katalysators Sin 106/2 wurde beobachtet, daß sich Reduktionstemperaturen von 350 bzw. 500°C gegenüber den Standard-Reduktionsbedingungen (T = 450°C, 4 h, H₂-V/Vh = 2000 h⁻¹) negativ auf das Standzeitverhalten und die Olefin-Ausbeute auswirken. Demgegenüber ist kein merklicher Einfluß der Reduktionsdauer (Steigerung von 4 auf 20 h) und der Gasbelastung (Erhöhung von 2000 h⁻¹ auf 10000 h⁻¹) auf das Reaktionsverhalten festzustellen.

An einem unter Standard-Reduktionsbedingungen bei 450°C vorbehandelten MgO-haltigen Fe-V-Katalysator gelang es, wie aus Tab. 13 hervorgeht, über mehrere hundert Stunden einen konstanten Synthesebetrieb mit durchschnittlichen C₂-C₄-Olefin-Ausbeuten von 63,3 g/Nm³ eingesetzten Synthesegases aufrechtzuerhalten. Die molare Verteilung der C₂-C₄-Olefine lag bei 36,2 % Ethylen, 42,9 % Propylen und 20,9 % Butylenen.

Tabelle 13: Reaktionsverhalten des mit MgO dotierten Fe-V-Mischoxid-Katalysators Sin 106/2 (Kleinreaktor 106)

Reaktionsbedingungen				Syntheseresultate				
Laufzeit (h)	Temperatur (°C)	Druck (bar)	V/Vh (h ⁻¹)	U(CO+H ₂) (%)	U _{CO} (%)	Ac ₂ -C ₄ -Olefine (g/Nm ³)	SCO+H ₂ (%)	SCO (%)
383	330	10,1	878	85	96,1	58,7	33,1	29,3
407	330	10,1	941	83,3	97,4	61,4	35,4	30,2
431	340	10,1	887	84,3	97,4	67,3	38,3	33,1
469	340	10,1	876	83,9	95,6	62,5	35,8	31,3
493	341	10,1	981	84,4	94,6	58,6	33,3	29,7
517	341	10,1	963	84,9	97,3	62,8	35,5	31,0
541	350	10,1	953	83,8	96,7	67,0	38,3	33,2
565	350	10,1	926	82,5	96,4	65,9	38,3	32,8
589	350	10,1	891	80,7	96,0	71,7	42,7	35,8
613	351	10,1	1954	78,1	94,7	64,9	39,9	32,9
637	350	10,1	1846	79,8	93,1	60,0	36,1	30,9
661	350	10,1	1747	78,9	92,4	59,2	36,0	30,7
685	350	10,1	1855	78,0	93,7	61,8	38,0	31,6
709	349	10,1	820	81,1	94,8	64,6	38,2	32,6
733	350	10,1	443	84,2	97,3	64,1	36,5	31,6

Ein identischer Katalysator mit ZnO statt MgO wies demgegenüber nur eine Standzeit von ca. 500 h auf.

Zur Vorbehandlung von Flüssigphase-Katalysatoren vergl. Kap. 5.2.2.

In der Anlage 3 sind in tabellarischer Form topographische Daten und Versuchsergebnisse, gegliedert nach der Zusammensetzung der Katalysatoren, zusammengestellt.

5.2 Einfluß der Betriebsweise

5.2.1 Gasphase-Verfahren

5.2.1.1 Allgemeines

Die in der ersten Projektphase erstellte Studie über Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese hatte bei der vergleichenden Bewertung von Verfahren unter reaktionstechnischen Gesichtspunkten zu einer Bevorzugung des Gasphase-Festbett-Verfahrens für eine selektive Reaktionslenkung geführt. Zugleich ließ sich jedoch eine Reihe von Argumenten für die Arbeitsweise in flüssiger Phase mit suspendiertem Katalysator anführen, so daß zunächst beide Verfahrensweisen als etwa gleichwertig einzustufen waren. Infolgedessen wurden bei der Prüfung von neuen Katalysatoren zunächst sowohl das Gasphase-Festbett- als auch das Flüssigphase-Verfahren für die Bewertung der Katalysatorleistung herangezogen (s. 5.2.2.). Für einen gegebenen Katalysatortyp war die Selektivität im Gasphase-Festbett-Verfahren höher als bei der Arbeitsweise in flüssiger Phase, was durch die erhöhte Verweilzeit der Reaktanden, durch limitierende Transportvorgänge durch die Phasengrenze und durch die höhere Rückvermischung in der Katalysatorsuspension erklärbar ist. Die Unterschiede in der Selektivität konnten durch sorgfältige Kontrolle der Reduktions- und Aktivierungsbedingungen bei der Arbeitsweise in flüssiger Phase verringert werden, jedoch wurden im Gasphase-Festbett-Verfahren im allgemeinen bessere Ergebnisse erhalten. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde daher die letztgenannte Arbeitsweise bevorzugt. Ergänzend dazu wurden auf Vorschlag des Projekttragers einige der bei der Ruhrchemie AG entwickelten Versuchskatalysatoren bei der Schering AG im Flüssigphase-Verfahren geprüft (s. 5.2.2), wobei die vorliegenden Erfahrungen im wesentlichen bestätigt wurden. Da die Ober-

tragbarkeit der Ergebnisse zwischen beiden Verfahrensweisen damit hinreichend belegt war, wurde das Flüssigphase-Verfahren bei der Ruhrchemie AG nicht weiter bearbeitet und für die Katalystorentwicklung wurde im folgenden das Gasphase-Festbett-Verfahren herangezogen.

Die Kombination von Labor-, Klein- und Technikumsreaktoren hat sich bewährt. Konstruktion und Anordnung der Kleinstreaktoren (Fahrweise im geraden Durchgang, 30 cm³ Katalysatorvolumen) gewährleistet einen weitgehend störungsfreien Betrieb und die Ausprüfung einer Vielzahl von Versuchskatalysatoren, die zum Teil anhand von DTA-Messungen und Kurzversuchen in Laborreaktoren unter Normaldruck vorab ausgewählt wurden. In systematischen Versuchen konnte so der Einfluß von Zusammensetzung, Herstellweise, Aktivierung und Reaktionsbedingungen auf das Syntheseverhalten abgeschätzt und in mit Gaskreislaufpumpen ausgerüsteten Kreislaufreaktoren (150 - 300 cm³ Katalysatorvolumen) weiter eingegrenzt werden. Die Versuchsergebnisse, die dabei in verschiedenen Reaktoren unter Anwendung eines Gaskreislaufes ohne Olefinabtrennung erzielt wurden, unterschritten jedoch deutlich die Ergebnisse, die in Kleinstreaktoren im geraden Durchgang erhalten wurden. Im Zuge der wiederholten Führung des Kreislaufgases über die Katalysatorschüttung kommt es zum Ablauf der folgenden Reaktionen:

- Neubildung von C₂-C₄-Olefinen aus dem im Kreislaufgas vorliegenden und noch nicht umgesetzten CO und H₂

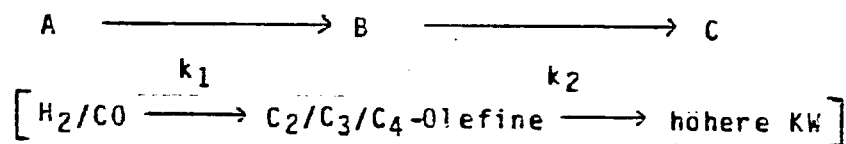
- Weiterreaktion der bereits gebildeten C₂-C₄-Olefine durch Hydrierungs-, Spalt- und Aufbaureaktionen.

Da die Folgereaktionen mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen wie die Bildungsreaktionen der kurzketigen, gasförmigen Olefine, gelingt es nicht, durch Erhöhung der linearen Strömungsgeschwindigkeit (Variation der Raumgeschwindigkeit und des Kreisgas- zu Frischgasverhältnisses) die Synthese der als Primärprodukte gebildeten ungesättigten C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe gegenüber ihrer Weiterreaktion signifikant zu begünstigen. Die erzielten Ergebnisse unterschreiten daher deutlich die Resultate der Fahrweise des geraden Durchganges sowohl bezüglich der Gesamtausbeute an Ethylen, Propylen und Butylenen als auch bezüglich ihrer molaren Verteilung. Hierauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

5.2.1.2 Fahrweise mit Gaskreislauf

Zur Verdeutlichung der Befunde soll anhand einer stark vereinfachten Modellrechnung der selektivitätsmindernde Einfluß der Gaskreislaufführung ohne Abtrennung der reaktiven Olefine aufgezeigt und dem Verhalten eines idealen Strömungsrohrreaktors ohne Rückvermischung und Kreislaufgasführung gegenübergestellt werden.

Der einfachste Fall eines Folgesystems liegt in zwei gemäß



hintereinander geschalteten Teilreaktionen erster Ordnung vor. Die Konzentrations-Zeit-Kurven für ein derartiges Folgesystem sind in Abb. 10 wiedergegeben. Es wurde für die Kurven das Verhältnis $k_1/k_2 = 3 : 1$ angenommen. Die Reaktion startet mit $A_0 = 1$ sowie B_0 und $C_0 = 0$. Die Konzentration des Zwischenstoffs B durchläuft ein Maximum, das um so früher passiert wird und um so höher ausfällt, je größer das Verhältnis k_1/k_2 ist. Während der Anfangsperiode ist die Bildung von C gering und die Selektivität der Bildung von B entsprechend groß. Am Zeitpunkt der maximalen Konzentration von B zeigt die Bildungsgeschwindigkeit von C einen Höchstwert. Spätestens zu diesem Zeitpunkt muß die Reaktion beendet werden, wenn B das Zielprodukt ist. In der nachfolgenden Tab. 14 ist die Selektivität der Bildung von B in Abhängigkeit vom Umsatz von A aufgeführt.

Abb. 10: Konzentrations-Zeit-Verlauf für ein Folgesystem
 $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

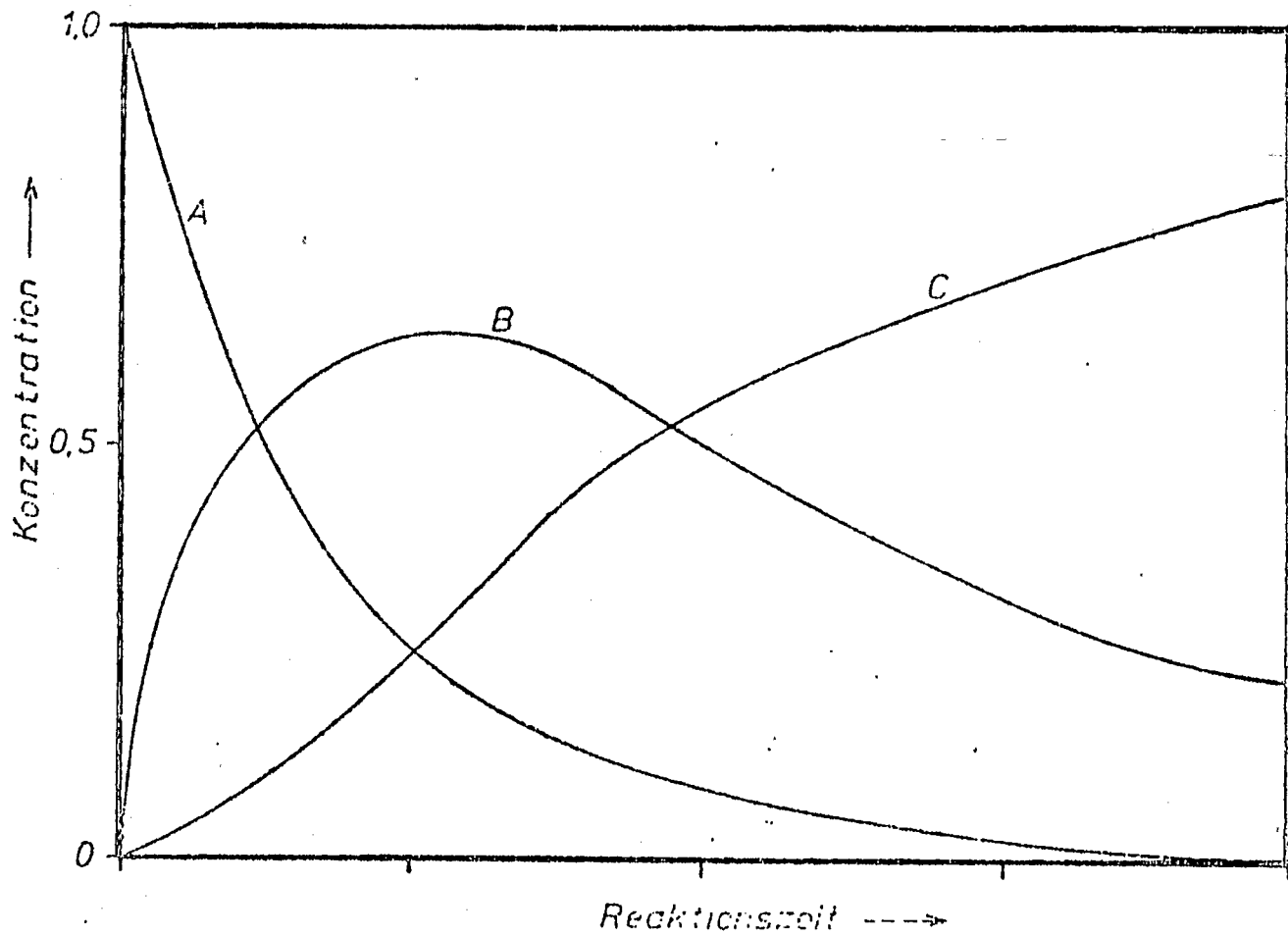


Tabelle 14: Modellrechnung zum Umsatz- und Selektivitätsverhalten in einem idealen Strömungsreaktor (= ohne Rückvermischung, ohne Kreislaufgas)

$k_1 : k_2 = 3 : 1$				
Umsatz von A	Selektivität zu B	Reaktionsprodukt		
		A	B	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
25	92,8	75	23,2	1,8
50	86,4	50	43,2	6,8
75	75,7	25	56,8	18,2
80,3	71,6	19,7	57,6	22,7
85	67,1	15	57,0	28,0

Die hier aufgeführte Modellrechnung gibt etwa die Verhältnisse in einem Strömungsrohrreaktor ohne Gaskreislauführung wieder. Ein Reaktor mit hohem Gaskreislauf wird angenähert durch das Modell eines kontinuierlich betriebenen Rührreaktors beschrieben. Für den Rührreaktor mit idealer Rückvermischung verläuft die Selektivität der Bildung von B in Abhängigkeit vom Umsatz von A wie in Tab. 15 angegeben.

Tabelle 15: Modellrechnung zum Umsatz- und Selektivitätsverhalten in einem Reaktor mit vollständiger Rückvermischung (Arbeitsweise mit hohem Kreislauf-Frischgas-Verhältnis)

$k_1 : k_2 = 3 : 1$				
Umsatz von A	Selektivität		Reaktionsprodukt	
	zu B	A	B	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
50	75,0	50	37,5	12,5
66,7	60,0	33,3	40,0	26,6
75	50,0	25	37,5	37,5
80	42,9	20	34,3	45,7
81	41,3	19	33,5	47,5
85	34,6	15	29,4	55,6

Die Selektivität zum Zwischenprodukt als Zielprodukt ist sowohl im idealen Strömungsrohrreaktor ohne Rückvermischung als auch im Reaktor mit idealer Rückvermischung (= hoher Gaskreislauf) stark vom Umsatz abhängig. Bei niedrigem Umsatz kann das Zwischenprodukt nach beiden Verfahrensweisen mit ausreichender Selektivität gewonnen werden. Bei Erhöhung des Umsatzes nimmt die Selektivität ab, und zwar bei der Kreislauffahrweise erheblich rascher als bei der Synthese im geraden Durchgang.

Daß die FT-Synthese diesen Modellvorstellungen gehorcht, belegen verschiedene Tabellen aus den 5. und 6. Zwischenberichten zur modifizierten FT-Synthese. Typische Werte aus den genannten Tabellen seien daher nachfolgend noch einmal aufgeführt (Tab. 16).

Tabelle 16: Abhängigkeit der Olefinselektivität vom CO/H₂-Umsatz bei Kreislauffahrweise

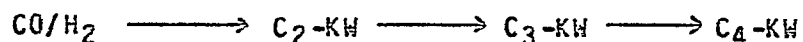
(CO/H ₂)- Umsatz	C ₂ -C ₄ - Olefin- Selekti- vität	(CO/H ₂)- Umsatz	C ₂ -C ₄ - Olefin- Selektivität	Verteilung C ₂ /C ₃ /C ₄ -Olefine in Mol.-%		
%	%	%	%			
a) 6. Zwischenbericht, b) 5. Zwischenbericht, Tabelle 1						
Tabelle 6						
8,0	87,1	45	40	33	47	20
9,7	70,1	50	25	33	50	17
12,0	69,7	57	26	34	49	17
16,9	50,6	65	21	37	41	22
17,3	45,9	70	21	23	53	24
18,1	39,1	76	19	27	50	23
19,9	43,1					
20,8	48,5					
21,4	38,7					
30,0	28,2					
36,1	27,6					

Mit steigendem Synthesegasumsatz nimmt die Selektivität der Bildung kurzkettiger Olefine bei Kreislauffahrweise deutlich ab und entsprechend nimmt die Kettenlänge der entstehenden Kohlenwasserstoffe zu. Besonders bei Kreislauffahrweise kann somit nur bei niedrigem Synthesegasumsatz hohe Selektivität in bezug auf kurzkettige Kohlenwasserstoff erzielt werden.

Die hier angeführten Modellrechnungen beziehen sich auf das einfache System der Folgereaktion



Bei der Übertragung dieser Modellrechnung auf die erweiterte Folgereaktion



durchlaufen die Kurven für die Zwischenstoffe Ethylen, Propylen, Butylene usw. im Konzentrations-Zeit-Diagramm zeitlich nacheinander ein Maximum. Das Maximum für Ethylen wird zuerst erreicht, die Selektivität der Bildung von Ethylen ist daher besonders stark vom CO/H₂-Umsatz abhängig. Aus dieser Überlegung kann die vergleichsweise geringe Ethylenausbeute in den Versuchsbeispielen der obigen Tabelle erklärt werden. Aus der gleichen Überlegung heraus muß sich die Kreislauffahrweise besonders auf die Ethylenausbeute negativ auswirken: in Übereinstimmung mit dieser Annahme stehen die im 6. Zwischenbericht, Tabelle 2, mitgeteilten Ergebnisse.

Tabelle 17: (Auszug aus Tabelle 2, 6. Zwischenbericht)

Zusammensetzung der C₂-C₄-Olefinfraktionen bei Arbeitsweise

- a) mit Gaskreislauf
- b) im geraden Durchgang mit einer olefinfreien Modellgasmischung (CO + H₂ + CO₂ + CH₄)

a) Kreislauffahrweise
36 Mol.-% Ethylen
42 Mol.-% Propylen
22 Mol.-% Butylen

b) gerader Durchgang
51 Mol.-% Ethylen
31 Mol.-% Propylen
18 Mol.-% Butylen

Diese Deutungen werden durch Befunde gestützt, die sich bei Versuchen zur Zuspeisung von 5 Vol.-% Ethylen zum Einsatz-Synthesegas ergaben. Ein Vergleich des Produktspektrums ergibt bei weitgehend gleichem Synthesegas-Umsatz (63,1 % mit Ethylen-Dotierung gegenüber 65 % ohne Ethylen-Zuspeisung) das in Tab. 18 angeführte Ergebnis:

Tabelle 18: Vergleich der Produktspektren mit und ohne Zuspeisung von ca. 5 % Ethylen (entsprechend 74 g/Nm³) zum Synthese-Frischgas bei Fahrweise im geraden Durchgang (10 bar; T = 320°C; Frischgas-V/Vh ca. 550; CO/H₂ = 1 : 1)

Ausbeute (g/Nm ³ CO+H ₂)	mit Ethylen- Zuspeisung	ohne Ethylen- Zuspeisung
CH ₄	15,3	13,4
C ₂ H ₆	7,7	2,4
C ₂ H ₄	66,5	10,2
C ₃ H ₈	1,1	1,4
C ₃ H ₆	11,8	15,3
C ₄ H ₁₀	1,1	1,7
C ₄ H ₈	7,8	11,2
C ₅ -KW	6,7	6,3
C ₆ -KW	5,1	3,3
C ₇ -KW	4,1	1,8
C ₈ -KW	1,7	0,9
C ₂ -C ₈ -KW	113,6	54,5
Gesamtausbeute A (ohne Methan)	116,4	125,1
(CO+H ₂)-Umsatz (%)	63,1	65

Zu den zugespeisten 74 g Ethylen pro Nm³ Einsatzgas können unter der Voraussetzung, daß keine Spaltungs-, keine Hydrierungs- und keine Aufbaureaktionen ablaufen, durch die Neubildung noch 10,2 g Ethylen hinzukommen. Stattdessen sind im abströmenden Reaktionsgas, bezogen auf 1 Nm³ eingesetzten Synthesegases, nur noch 66,5 g Ethylen enthalten. Der Hauptteil des für Folgereaktionen verbrauchten Ethylens wird zur Bildung von Ethan und von höheren Kohlenwasserstoffen oberhalb von C₄ verbraucht.

Als Konsequenz aus diesen Befunden ergibt sich die Forderung, bei Anwendung eines Gaskreislaufs das primär gebildete Ethylen möglichst quantitativ aus dem Kreislaufgas abzutrennen, um selektivitätsmindernde Folgereaktionen des Ethylens zu vermeiden. Die Abtrennung kann durch physikalische Maßnahmen (Kondensation, Absorption) oder auch durch chemische Reaktion erfolgen: die bei Durchgang des Synthesegases durch den Reaktor gebildeten kurzkettigen Olefine können zu Derivaten umgesetzt und damit aus dem Kreislaufgas entfernt werden, z.B. in der Weise, daß die im Kreislaufgas enthaltenen Olefine hydroformyliert werden. Die Kombination der modifizierten FT-Synthese mit nachgeschalteter Oxo-Synthese zielt darauf ab, das Reaktionsgas des FT-Synthese-Reaktors ohne Isolierung der primär gebildeten Olefine nach einem Niederdruckverfahren, beispielsweise an modifizierten und/oder heterogenisierten Rh-Katalysatoren, direkt mit nicht umgesetztem CO/H₂ zu hydroformylieren. Durch diese Maßnahme kann neben der "Erhöhung" der Olefin-Selektivität eine verfahrenstechnisch wesentlich einfachere Abtrennung der höher als die Olefine siedenden Hydroformylierungsprodukte aus dem Gaskreislauf erreicht werden.

In einem orientierenden Versuch wurde das Reaktionsgas der modifizierten FT-Synthese, das neben nicht umgesetztem CO und H₂ noch 20 % CO₂, Wasserdampf und je 3 % an gasförmigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen

enthielt, in einen nachgeschalteten Gasphase-Festbett-Hydroformylierungsreaktor geleitet, mit dem Ziel, die Olefine in die entsprechenden Aldehyde und Alkohole umzuwandeln. Bei einem Druck von 9 - 10 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 200 - 350 V/Vh ließen sich am heterogenisierten Rh-Katalysator (0,7 % Rh auf Contarbons FX-Aktivkohle, mit Triphenylphosphin modifiziert) die gasförmigen Olefine umsetzen. Im Temperaturbereich von 80 - 120°C und bei einem C₂-C₄-Umsatz von bis zu 40 % betrug der Ethylen-Umsatz 54 - 84 %, der des Propylens 6 - 22 % und der der Butylene 10 - 38 %. Anhand einer Kombination verschiedener Auswertungsverfahren (analytische Kennzahlen, gaschromatographische Untersuchungen in gepackten und in Kapillar-Säulen) ließ sich das Oxo-Rohprodukt weitgehend quantitativ analysieren. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Oxo-Rohproduktes betrug:

- ca. 68 % Aldehyde
- ca. 19 % Alkohole
- ca. 7 % Kohlenwasserstoffe
- ca. 5 % Ester
- ca. 1 % Säuren

Als Folge einer unzureichenden Kühlung (Wasserkühler) des Endgases der FT-Synthese gelangten auch längerkettige Olefine in den Hydroformylierungsreaktor. Die C-Zahl-Verteilung der Aldehyd-Mischung einschließlich des n/i-Verhältnisses geht aus Tab. 19 hervor.

Tabelle 19: Zusammensetzung der durch kombinierte FT- und Oxo-Synthese gebildeten Aldehyd-Mischung einschließlich des n/i-Verhältnisses

	Aldehyd-Zusammensetzung	n/i-Verhältnis
Propanal	8,6 Gew.-%	
n-Butanal	5,1 Gew.-%	2,7
i-Butanal	1,9 Gew.-%	
n-Pentanal	13,5 Gew.-%	4,8
i-Pentanal	2,8 Gew.-%	
n-Hexanal	15,8 Gew.-%	6,6
i-Hexanal	2,4 Gew.-%	
n-Heptanal	16,0 Gew.-%	5,9
i-Heptanal	2,7 Gew.-%	
n-Oktanal	11,3 Gew.-%	4,4
i-Oktanal	2,6 Gew.-%	
n-Nonanal	3,9 Gew.-%	2,6
i-Nonanal	1,5 Gew.-%	
C ₁₀ -Aldehyd	3,8 Gew.-%	
C ₁₁ -Aldehyd	2,6 Gew.-%	
C ₁₂ -Aldehyd	1,9 Gew.-%	
C ₁₃ -Aldehyd	1,6 Gew.-%	
C ₁₄ -Aldehyd	1,3 Gew.-%	
C ₁₅ -Aldehyd	0,7 Gew.-%	

Dieses aus einem ersten orientierenden Versuch hervorgegangene Versuchsergebnis unterstreicht die Möglichkeit der Entfernung von Olefinen aus dem Produkt der modifizierten FT-Synthese durch Kombination mit der Oxo-Synthese. Allerdings muß durch Verbesserung der Aktivität des Hydroformylierungskatalysators und der Reaktionsführung dafür gesorgt werden, daß bei einmaligem Durchgang alle gasförmigen Olefine annähernd quantitativ umgesetzt werden. Dies sollte erfahrungsgemäß lediglich bei Proben der Optimierung der nachgeschalteten Oxo-Stufe darstellen.

5.2.1.3 Fahrweise im geraden Durchgang

Beim Vergleich der Ergebnisse, die in verschiedenen konzipierten und unterschiedlich dimensionierten Reaktoren erzielt wurden, hat sich gezeigt, daß es in allen Reaktoren möglich ist, unter bestimmten Bedingungen Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Fischer-Tropsch-Katalysator im hohen Umsatzbereich zu Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Ein Problem stellt dabei die schnelle Abführung der pro Kubikmeter umgesetzten Synthesegases freierwerdenden Wärmemenge von ca. 600 kcal dar. Bei den konduktiv beheizten und mit Kühlluft betriebenen Technikumsreaktoren mit 2 l Katalysatorvolumen und einem Rohrdurchmesser von 35 bis 44 mm ist es - wenn man von einer Fahrweise am durch Inertmaterial verdünnten Katalysator oder mit durch Inertgas verdünnten Synthesegas absieht - nicht möglich, die Synthese im einfachen, geraden Durchgang zu betreiben, da die Abführung der Reaktionswärme durch die Reaktorwand nicht ausreicht, Obertemperaturen in vertretbaren Grenzen zu halten, so daß eine schnelle Desaktivierung des Katalysators die Folge ist. In diesen Reaktoren muß daher ein großer Teil der Reaktionswärme direkt über das mit einem hohen Kreislaufverhältnis zu "verdünnende" Reaktionsgas abgeführt werden. Die unter diesen Bedingungen erzielten Ergebnisse ermöglichen es zwar, die Synthese im hohen Umsatzbereich zu betreiben, jedoch werden die guten Selektivitäts-Werte für die Bildung kurz-kettiger Olefine bei der Fahrweise im geraden Durchgang in den Kleinst- und Kleinreaktoren nicht erreicht. In der Tab. 20 ist das beste, allerdings nur kurzzeitig erreichbare Ergebnisse bei einer Fahrweise im geraden Durchgang einem repräsentativen Produktspektrum bei Kreislauffahrweise gegenübergestellt.

Tabelle 2o: Reaktionsbedingungen und Produktverteilung bei Kreislauffahrweise (Durchschnittswerte) bzw. im geraden Durchgang (kurzzeitig erreichte Spitzenwerte)

Reaktionsart	Kreislauf- Fahrweise	Gerader Durchgang
Reaktionstemperatur	300°C	310°C
Druck	18 bar	10 bar
Frischgas-V/Vh	310	500
Kreislaufverhältnis	15	-
H ₂ /CO-Verhältnis	1,3	1
(CO+H ₂)-Umsatz	55 %	86 %
Gesamtausbeute A (ohne Methan)	85 g/Nm ³	170 g/Nm ³
Ethylen	16 g/Nm ³	11 g/Nm ³
Propylen	14 g/Nm ³	74 g/Nm ³
Butylene	13 g/Nm ³	40 g/Nm ³
Σ C ₂ -C ₄ -Olefine	43 g/Nm ³	125 g/Nm ³
CH ₄	25 g/Nm ³	18 g/Nm ³
ges. C ₂ -C ₄ -Kohlenwasser- stoffe	18 g/Nm ³	39 g/Nm ³

Mit zunehmendem Reaktordurchmesser und mit steigender Synthesegasbelastung kommt es bei der Fahrweise im geraden Durchgang insbesondere am unverdünnten Katalysator sehr leicht zu lokalen Überhitzungen und zur schnellen Desaktivierung der Katalysatoren. So wurden im Kleinstreaktor (20 mm Reaktordurchmesser) bei einer Gasbelastung von 1000 V/Vh Temperaturdifferenzen zwischen Reaktorewand und Katalysatormitte von bis zu 160°C gemessen (vgl. Ka-

pitel 4.3 des 8. Zwischenberichtes), die einen stabilen Synthesebetrieb unmöglich machten. Es mußten daher weitere Maßnahmen eingeleitet werden, um die Übertemperatur im Katalysatorbett auf maximal ca. 300°C zu begrenzen und damit die Voraussetzungen für einen störungsfreien Synthesebetrieb im geraden Durchgang in Kleinst-, Klein- oder Technikumsreaktoren zu schaffen.

Neben der Verdünnung des Synthesegases durch Wasserstoff (Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, Senkung des CO-Partialdruckes), auf die im Kapitel 5.3 näher eingegangen wird, hat sich in allen Reaktorsystemen eine Verdünnung des Katalysators positiv ausgewirkt. Dabei erwies sich bei einer Gasbelastung V/Vh 1000 eine Verdünnung mit fünf Raumteilen hochgeglühtem Aluminiumoxid pro Volumenteil Katalysator in den Kleinst-, Klein- und auch in den flüssigkeitsgekühlten Großreaktoren als ausreichend.

Beim Versuch der Übertragung der am extern verdünnten Eisen-Vanadin-Katalysator erzielten Versuchsergebnisse in den konduktiv beheizten und luftgekühlten Großreaktor 3004 ergab sich die Notwendigkeit, das Verdünnungsverhältnis (Volumina Al_2O_3 pro Volumen Katalysator) auf 10 anzuheben. Trotz des selbst dann noch unbefriedigenden Temperaturprofils - insbesondere an den Übergängen zwischen den drei Zonen - konnte die Synthese durchgeführt werden. Die im Temperaturbereich von 350 - 380°C erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Versuchsergebnisse am extern mit 10 Teilen Al_2O_3 verdünnten Eisen-Vanadin-Katalysator (Reaktor 3004)

Druck	(bar)	10	10	10	10
Temperatur	(°C)	350	370	380	380
H_2/CO -Verhältnis		1	1	1	1
Frischgas-V/Vh	(h-1)	1022	1011	1036	1465
($\text{CO}+\text{H}_2$)-Umsatz	(%)	84,2	85,5	84,4	83,4
CO-Umsatz	(%)	96,4	96,3	96,0	95,3
C_2 - C_4 -Olefin-					
Ausbeute	(g/Nm ³)	48,5	45,8	48,3	53,8
C_2 - C_4 -Olefin-					
Selektivität	(%)	27,6	25,7	27,4	31,0

Eine weitere Verbesserung sowohl der Ausbeute an Wertolefinen als auch der Betriebsweise (gleichmäßigere Temperaturverteilung) konnte durch den Austausch des als Wärmeüberträger fungierenden Aluminiumoxids gegen Siliziumcarbid - mit metallähnlicher Wärmeleitfähigkeit - erreicht werden. Die maximal beobachteten C_2 - C_4 -Olefin-Ausbeuten lagen bei dieser Verfahrensweise auch im konduktiv beheizten und luftgekühlten Technikumsreaktor etwas oberhalb von 60 g pro Nm³ eingesetzten Synthesegases (s. Tab. 22).

Die Versuchsergebnisse (Tab. 22) zeigen, daß auch in Technikumsreaktoren ohne Wärmeträgerkreislauf und bei verfahrenstechnisch ungünstigen Versuchsbedingungen (schlechte Abführung der Reaktionswärme) durch eine externe Verdünnung des Katalysators mit einem gute Wärmeleitfähigkeit aufweisenden Inertmaterial Verbesserungen zu erzielen sind.

Tabelle 22: Versuchsergebnisse am Eisen-Vanadin-Katalysator (verdünnt durch 10 Volumenteile Al_2O_3 , extern)
Reaktor: 3004

Druck (bar)		10	10	10
Temperatur (°C)		370	380	380
Frischgas-V/Vh		1075	1022	1008
H_2/CO -Verhältnis		1	1	1
($CO+H_2$)-Umsatz (%)		83,4	84,7	86,9
C_2-C_4 -Olefin-Selektivität (%)		34,9	35,7	32
Ausbeute (g/Nm ³)				
CH_4	"	39,5	36,8	36,1
C_2H_6	"	12,1	13,2	12,6
C_2H_4	"	14,3	14,6	13,1
C_3H_8	"	6,7	7,3	6,6
C_3H_6	"	28,4	29,6	27,0
C_4H_{10}	"	4,6	4,5	5,4
C_4H_8	"	18,0	18,6	17,9
C_5-KW	"	15,2	14,6	13,9
C_6-KW	"	8,9	7,4	6,8
C_7-KW	"	2,9	1,9	1,7
C_8-KW	"	0,8	1,0	0,7
ΣC_2-C_4 -ges. KW	"	23,4	25,0	24,6
ΣC_2-C_4 -Olefine	"	60,7	62,8	58,0
ΣC_2-C_8 -KW	"	111,9	112,7	105,7
ΣKW ohne CH_4	"	125,9	131,6	136,9

5.2.2 Flüssigphase-Verfahren

Zugleich mit der Synthese in der Gasphase an Festbettkatalysatoren wurde ein Reaktor für Synthesen an suspendiertem Katalysator in Betrieb genommen. Dieser Reaktor bestand aus einem Rohr von 3,3 m Länge und 4,5 cm lichter Weite, das mit den entsprechenden Meß- und Regeleinrichtungen für den Synthesebetrieb ausgerüstet wurde. Wie bei den Gasphasereaktoren konnte auch hier wahlweise mit CO- oder mit H₂-reichem Synthesegas gearbeitet werden, wobei das Gas durch eine Sintermetallplatte am Fuß des Reaktors in die auf 2 m Standhöhe geregelte Suspension eintrat. Die Suspension konnte, u.a. zur besseren Wärmeabfuhr über ein externes Kühlsystem, im Kreislauf geführt werden. Ein Prinzipschema der Flüssigphasesynthese ist in Anlage 4 wiedergegeben.

Nach Prüfung auf Funktionsfähigkeit und Beseitigung verfahrenstechnischer Schwierigkeiten (Gasdosierung, Standregelung, Produktgewinnung) wurde zunächst ein Standard-Eisenkatalysator (Sasol-Festbettkatalysator, 100 Fe - 5 Cu - 5 K₂O - 25 SiO₂) in Pulverform eingesetzt. Durch eine Serie von Versuchsreduktionen wurde sichergestellt, daß der Katalysator unter den apparativ erreichbaren Bedingungen in situ reduziert werden kann und somit das Arbeiten mit vorreduziertem und pyrophorem Katalysatorpulver nicht erforderlich ist. Die Syntheseversuche wurden unter Verwendung schwefelfreien Dicköls als Suspensionsmittel durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 270°C und einem Synthesedruck von 10 bar wurden (CO+H₂)-Umsätze von ca. 30 % erzielt. An dem im Kreislauf geführten Standard-Sasol-Katalysator bildeten sich neben 15 bis 20 % flüssigen Kohlenwasserstoffen im Benzinbereich und ca. 80 % wachsartigen Produkten keine merklichen Mengen niederer gasförmiger Kohlenwasserstoffe (<1 Vol.-% im Abgas).

Zur Erhöhung des Umsatzes wurde ein Umbau der Anlage vorgenommen, da sich zeigte, daß der Katalysator bei seinem Kreislauf nach der FT-Reaktion in reduzierender Atmosphäre (CO , H_2) außerhalb des Reaktionsrohres der oxidierenden Atmosphäre der Reaktionsprodukte (CO_2 , H_2O) ausgesetzt ist und dieser ständige Wechsel der Reaktionsbedingungen wahrscheinlich die Gleichgewichtseinstellung am Katalysator erschwert.

Nach Beendigung der Umbauarbeiten konnte bei einer Arbeitsweise im einfachen Durchgang ohne Kreislauf am gleichen Katalysator der Umsatz auf mehr als das Doppelte gesteigert werden. Der bei 290°C und 20 bar Synthesegasdruck erzielte Umsatz von ca. 60 %, verbunden mit der Bildung von hauptsächlich flüssigen Produkten im Benzin- und Wachsereich - 30 % der Produkte im Siedebereich bis 170°C und 50 % Hochsieder oberhalb 290°C - stellt für diesen Katalysator, an dem zunächst lediglich die grundsätzliche Eignung dieses Verfahrens überprüft werden und erste Erfahrungen gesammelt werden sollten, das Maximum dar.

Bei der Fortführung dieser Arbeiten wurde ein trägerfreier, eisenhaltiger Fällungskatalysator (100 Fe - 0,2 Cu - 0,2 K_2O) nach Angaben der Patentliteratur (Prof. Kölbel, Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen, DE-PS 764 705) nachgearbeitet und ausgetestet.

Die Aufgabe bestand darin, die Formierungs- und Aktivierungsbedingungen des Katalysators zu ermitteln, bei denen unter optimal eingestellten Verfahrensparametern wie Druck, Temperatur, Synthesegaszusammensetzung und linearer Strömungsgeschwindigkeit das Produktspektrum in Richtung auf die Bildung gasförmiger Olefine verschoben werden konnte. In einer Serie von Versuchen wurden die Verfahrensbedingungen für den Formierungsprozeß, bei dem es an derartigen Eisenkatalysatoren zur Bildung der kataly-

tisch aktiven Phasen (Fe , Fe_2C , Fe_3O_4) und einer weitgehend kolloidalen Katalysatorsuspension kommt, ermittelt. Dabei stellten sich folgende Reaktionsparameter für eine verbesserte Verfahrensführung als entscheidend heraus:

Formierungstemperatur	2900°C
Suspensionsflüssigkeit	FT-Gatsch
Synthesedruck	12 bar
Gaszusammensetzung	60 Vol.-% CO und 40 Vol.-% H_2
Katalysatorkonzentration	70 g Fe/l Suspensionsflüssigkeit
Gasbelastung	800 l/h

Die bei der Formierung einsetzende Reaktion ist von einer Gaskontraktion in Höhe von 50 % begleitet, wobei im abströmenden Restgas der CO_2 -Gehalt auf 60 Vol.-% ansteigt.

An diese Aktivierungsphase schließt sich die eigentliche Synthesepériode an, in deren Verlauf sich über einen mehrtägigen Zeitraum konstante Verhältnisse am Katalysator einstellen, so daß anschließend eine exakte Bilanzierung durchgeführt werden kann. Aus den Ergebnissen der Orsat-Gasanalyse in Kombination mit einer gaschromatographischen Aufspaltung des Produktspektrums lassen sich folgende Kennzahlen berechnen:

U = ($\text{CO}+\text{H}_2$)-Umsatz	91 %
MV = ($\text{CO}+\text{H}_2$)-Umsatz zu Methan	19 %
A = Ausbeute an KW (ohne Methan)	148 g/ Nm^3 Synthesegas

Im niederen C-Zahl-Bereich liegt folgende Produktverteilung vor:

Ausbeute in g/Nm³ eingesetzten Synthesegases

C ₂ H ₄	3,1
C ₂ H ₆	20,7
C ₃ H ₆	10,8
C ₃ H ₈	20,1
C ₄ H ₈	15,2
C ₄ H ₁₀	12,0
C ₅ H ₁₀	8,4
C ₅ H ₁₂	<u>5,2</u>
	95,5

Der olefinische Anteil beträgt im C₂-C₅-Bereich ca. 40 %.

Wie diese Ergebnisse zeigen, besteht die Möglichkeit, selbst an einem Katalysator, dessen Produktspektrum normalerweise im Flüssigbereich der Siedelage bis 310°C liegt, durch geeignete Wahl der Formierungs- und Syntheseparameter zu einem wesentlich erhöhten Anteil an niederen gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu kommen.

Nach Abschluß dieser Versuche wurde ein gesinterter Eisenkatalysator (Katalysator-Kombination Fe I, 2. Zwischenbericht, S. 13), der sich in der Gasphase bereits durch die Bildung erhöhter Mengen gasförmiger Olefine ausgezeichnet hatte, eingesetzt. Erste Versuchsergebnisse zeigten jedoch unter vergleichbaren Formierungs- und Synthesebedingungen wie in der Gasphase einen relativ niedrigen Umsatz von 20 %, bei allerdings erwünscht hoher Selektivität zu olefinischen Kohlenwasserstoffen. Durch Reduzierung des CO/H₂-Verhältnisses im Synthesegas von 1,5 auf 1 und bei Einhaltung der nachfolgend aufgeführten Reaktionsbedingungen ließ sich auch in der Flüssigphase eine wesentliche Verbesserung des Umsatzes und der Olefinselektivität erreichen:

Synthesetemperatur	340°C
Synthesedruck	20 bar
Gaszusammensetzung	50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H ₂
Katalysatorkonzentration	70 g Fe/l Suspensions- flüssigkeit
Gasdurchsatz	1800 l/h
Katalysatorbelastung	8 Nl/g Fe
lineare Gasgeschwindigkeit	3,5 cm/s
U = (CO+H ₂)-Umsatz	60 %
A = Ausbeute an KW (ohne Methan)	100 g/Nm ³ Synthesegas

Von den gebildeten rund 100 g Kohlenwasserstoffen pro Nm³ Synthesegas entfallen 71 g mit einem Olefinanteil von 76 % auf die C₂-C₅-Fraktion. Dies entspricht 54 g Olefinen pro Nm³ eingesetzten Synthesegases. Der Gehalt an gasförmigen Olefinen liegt damit beträchtlich über den bis dahin in Flüssigphasereaktoren erzielten Ausbeuten und schließt an die bei der Gasphase-Fahrweise erzielten Ergebnisse an.

Den starken Einfluß der Formierungsbedingungen auf das Syntheseverhalten dieses Katalysators zeigt eine Änderung der Vorbehandlungsparameter, die im Hinblick auf eine weitere Selektivitätsverbesserung vorgenommen wurde. Nach der Reduktion des in Paraffinöl suspendierten Katalysators mit reinem Wasserstoff (1800 l/h, 20 bar, 350°C) wurden unter Synthesebedingungen die folgenden Ergebnisse erzielt:

Synthesetemperatur	350°C
Synthesedruck	20 bar
Gasdurchsatz	1800 l/h (CO : H ₂ = 1)
Katalysatorkonzentration	70 g Fe/l Paraffinöl
U = (CO+H ₂)-Umsatz	83 %
A = Ausbeute an KH (ohne Methan)	127 g/Nm ³ Synthesegas

Von den gebildeten 127 g Kohlenwasserstoffen entfallen 83 % = 103 g in den C-Zahl-Bereich C₂-C₅. Das Verhältnis von gesättigten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde gaschromatographisch bestimmt und liegt weit auf der Seite der ungesättigten Verbindungen. So bilden sich neben 27 Mol-% Propan 73 Mol-% Propen, und auf 21 Mol-% Butan entfallen 79 Mol-% Butenen. Die Ausbeute im Bereich der niederen gasförmigen Kohlenwasserstoffe beträgt damit ca. 75 g/Nm³ eingesetzten Synthesegases.

Nachdem auch aus Versuchen in der Flüssigphase erfolgversprechende Syntheseeergebnisse vorlagen, wurde in Absprache mit dem Projektträger die Weiterentwicklung selektiver FT-Katalysatoren für das Flüssig- und das Gasphase-Verfahren der Ruhrchemie AG übertragen, wobei die Ausprüfung der Katalysatoren nach dem Flüssigphase-Verfahren bei der Schering AG durchgeführt werden sollte. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse sind im Abschlußbericht der Schering AG über "Bau und Betrieb einer Fischer-Tropsch-Laboranlage mit Flüssigphasereaktor" vom Juni 1979 enthalten.

5.3 Einfluß der Reaktionsparameter

Wie aus Tab. 23 hervorgeht, sinkt allgemein mit fallendem Druck der (CO+H₂)-Umsatz und damit die Kohlenwasserstoffausbeute. Zugleich kommt es jedoch zu einer Verschiebung des Produktspektrums in Richtung einer erhöhten Bildung kurzkettiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Eine weitere Verbesserung der Selektivität der primär gebildeten, unter Normalbedingungen gasförmigen Olefine ergibt sich durch die Erhöhung der Frischgasbeaufschlagung, so daß zwar an diesem Katalysator bei Kreislauffahrweise nicht die kurzzeitig erreichbaren Spitzenausbeuten der Fahrweise im geraden Durchgang (100 - 115 g C₂-C₄-Olefine bei einem Umsatz von ca. 70 %) erreicht werden, durch die obige Maßnahme jedoch die Olefinselektivität von knapp 20 % auf 40 % gesteigert werden kann. Der Einfluß der Reaktionsparameter auf die Verteilung von Ethylen, Propylen und Butylenen innerhalb der C₂-C₄-Fraktion ist dagegen relativ gering, und eine Steuerung des Produktspektrums sollte daher eher z.B. über die Zusammensetzung, die Vorbehandlung und Formierung des Katalysators möglich sein.

Tabelle 23: Abhängigkeit der Olefinselektivität vom Druck und der Frischgas-Raumgeschwindigkeit bei Kreislaufverfahren

Katalysator auf Basis Fe-Ti
 Gasphase-Festbett
 Synthesetemperatur 260°C
 Gesamt-V/Vh 6200

Druck bar	Frisch- gas- V/Vh	(CO+H ₂)- Umsatz %	Gesamt- ausbeute A(g/Nm ³)	C ₂ -C ₄ - Olefin- selekti- vität	Verteilung C ₂ -C ₃ -C ₄ in Mol-%		
20	~ 230	76	141	19	27	50	23
20	~ 350	50	84	25	33	50	17
15	~ 240	70	134	21	23	53	24
15	~ 320	65	120	21	37	41	22
10	~ 230	57	106	26	34	49	17
10	~ 330	45	72	40	33	47	20

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Reaktionsparameter Druck und Frischgas-Raumgeschwindigkeit auf das Produktspektrum unter den Bedingungen der Kreislauffahrweise, wie sie für das Katalysatorsystem Fe-Ti durchgeführt wurde, ergab auch für das Fe-V-Katalysatorsystem ähnliche Abhängigkeiten (s. Tab. 24).

Tabelle 24: Abhängigkeit der Olefinselektivität vom Druck und von der Frischgas-Raumgeschwindigkeit bei Kreislauffahrweise

Katalysator auf Basis Fe-V
 Gasphase-Festbett
 Synthesetemperatur 310 - 3150c
 --Gesamt-V/Vh 3200

Druck bar	Frisch- gas-V/Vh	(CO+H ₂)- Umsatz %	Gesamt- ausbeute A(g/Nm ³)	C ₂ -C ₄ - Olefin- selek- tivität	Verteilung C ₂ -C ₃ -C ₄ in Mol-%		
20	~ 230	75	156	20	35	44	21
20	~ 330	57	107	24	33	46	21
15	~ 200	75	143	20	39	39	22
15	~ 320	63	117	24	37	44	19

Für jeden Katalysator existiert ein für die Selektivität optimaler Temperaturbereich, wie in der Tab. 25 gezeigt ist.

Tabelle 25: Umsatz- und Selektivitätsverhalten in unterschiedlich dimensionierten Reaktoren (Kreislauffahrweise) auf verschiedenen Temperaturniveaus

Katalystor auf Basis Fe-V
Gasphase-Festbett

Reaktor- temperatur °C	(CO+H ₂)- Umsatz %		C ₂ -C ₄ -Olefin- Ausbeute g/Nm ³		C ₂ -C ₄ -Olefin- selektivität	
	10 ⁷	300 ⁴	10 ⁷	300 ⁴	10 ⁷	300 ⁴
250	19,9 ⁺	23,3 ⁺	17,9	23,7	43,1	3,8
260	9,7	17,3	14,3	16,5	70,7	45,9
270	8,0	20,8	14,4	21,1	87,1	48,5
275	12,0	21,4	17,4	17,3	69,7	38,7
280	16,9	30	16,7	17,1	50,6	28,2
290	18,1	36,1	14,8	20,7	39,1	27,6

⁺ erhöhter (CO+H₂)-Umsatz, bedingt durch die Anfangsaktivität des Katalysators

Im vorliegenden Fall sind Reaktortemperaturen um 270°C günstig. Die Tabelle enthält einen wichtigen Hinweis auf die Betriebsweise von Gasphase-Festbettreaktoren mit unterschiedlichen Abmessungen. Gute Umsatz- und Selektivitätswerte sind an spezielle Versuchsanordnungen gebunden, wie z.B. eine Arbeitsweise im geraden Durchgang oder mit Gaskreislauf, was zu erheblichen Veränderungen der Produktzusammensetzung führen kann, wie in den Abschnitten 5.2.1.2 und 5.2.1.3 gezeigt wurde.

Zur Vervollständigung des Eigenschaftsbildes des Eisen-Vanadin-Sinterkatalysatorsystems wurden die Einflüsse der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur auf Umsatz U , Ausbeute A und C_2-C_4 -Olefin-Selektivität S untersucht. Die Untersuchungen wurden im Kleinstreaktor im Rahmen eines Langzeitversuches von 1038 Betriebsstunden im geraden Durchgang durchgeführt. Die Versuchsergebnisse, die in Tab. 26 zusammengestellt sind, zeigen, daß bei starker Gasbelastung und hoher Synthesetemperatur eine maximale Olefin-Selektivität von 48 % erreicht werden kann. Da der $(CO+H_2)$ -Umsatz jedoch bei 310°C und einer V/V_h von 1230 h^{-1} nur 7,2 % betrug, ist der unter diesen Bedingungen erhaltene Wert wenig befriedigend.

Tabelle 26: Einfluß der Raugeschwindigkeit und der Temperatur auf Umsatz, Ausbeute und Olefin-Selektivität

Reaktionsbedingungen: $p = 10 \text{ bar}$; $\text{CO:H}_2 = 1$
 Katalysator : Mischoxid-System
 Eisen-Vanadin
 Fahrweise : gerader Durchgang

V/Vh (h ⁻¹)	T (°C)	U(CO+H ₂) (%)	UCO (%)	AC ₂ -C ₄ (g/Hm ³)	SC ₂ -C ₄ (%)
500	260	39,5	50,4	20,5	25
	270	47,8	60,6	24,8	25
	280	59,7	74,0	38,0	30,6
	290	72,7	88,6	44,6	28,5
	300	62,5	74,3	28,5	21,9
750	260	21,1	23,6	8,8	20
	270	29,1	37,0	15,2	25
	290	64,0	79,6	38,1	28,6
		61,0	69,0	31,8	25
	300	30,9	41,9	20,6	32
310	23,4	32,7	15,8	17,8	
1230	290	24,1	36,6	18,3	36,6
	300	24,6	36,7	17,8	34,7
	310	7,2	13,8	7,2	48

Zur Ermittlung des Einflusses des H₂/CO-Verhältnisses auf das Produktspektrum und das Standzeitverhalten der neuentwickelten Katalysatoren im Bereich von Temperaturen oberhalb von 300°C, die die Bildung kurzkettiger Produkte begünstigen, wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Dabei ergaben sich an zwei modifizierten FT-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen, die denen der Flugstaub-Fahrweise der klassischen FT-Synthese nahe-

kommen, die folgenden Erkenntnisse:

- das Standzeitverhalten dieser auf Basis Eisen hergestellten Katalystoren wird durch die Verwendung wasserstoffreichen Synthesegases (H_2/CO -Verhältnis 5 : 1 bis 6 : 1) positiv beeinflusst;
- die Verwendung wasserstoffreichen Synthesegases ermöglicht es zwar, oberhalb von $300^\circ C$ störungsfrei die Synthese zu betreiben, zugleich wird jedoch die Bildung gesättigter, kurzkettiger Kohlenwasserstoffe merklich beeinflusst;
- mit zunehmendem CO -Gehalt im Synthesegas steigt die C_2-C_4 -Olefin-Selektivität (siehe Tab. 27) und parallel dazu allerdings insbesondere die Bildung von Kohlendioxid und auch die zur Desaktivierung führende Abscheidung von Kohlenstoff über die Boudouard-Reaktion.

Tabelle 27: Abhängigkeit der C_2-C_4 -Olefin-Selektivität vom H_2/CO -Verhältnis im Synthesegas

Druck : 10 bar
Temperatur : 325 - 350°C
Frischgas-V/Vh: 610 - 850

H_2/CO -Verhältnis im Synthesegas	4,5	2,4	1
$(CO+H_2)$ -Umsatz (%)	49	57	59
C_2-C_4 -Olefin-Ausbeute (g/Nm ³)	13	31	47
C_2-C_4 -Olefin-Selektivität (%)	13	26	38
Kohlendioxid-Bildung (g/Nm ³)	45	217	330

Tab. 27 belegt den merklichen Einfluß der Synthesegas-Zusammensetzung auf die Olefin-Selektivität und zugleich die Schwierigkeiten beim Synthesebetrieb im Bereich hoher Synthesetemperaturen. Es ist daher von besonderem Interesse, die modifizierte FT-Synthese unter Verwendung CO-reicher Gase bei tieferen Temperaturen - und damit bei Temperaturen, bei denen die Nebenreaktion nach Boudouard noch nicht gravierend wird - durchzuführen.

Am Fe-V-Mischoxidkatalysator wurden entsprechende Untersuchungen bei Temperaturen von 300, 310 und 330°C durchgeführt. Die Zuspeisung von Kohlenmonoxid zum Synthesegas (H_2 -CO-Verhältnis jeweils 1 bzw. 0,6) führte zwar zu einer besseren Angleichung von Gasangebot und Verbrauch, zugleich machte sich jedoch neben der Begünstigung von Desaktivierungsvorgängen ein reaktionsbestimmender Einfluß des Kohlenmonoxids in der Weise negativ bemerkbar, daß - wie Tab. 28 zu entnehmen ist - mit sinkendem Synthesegas-Umsatz die C_2 - C_4 -Olefin-Selektivität und die Methanisierung zurückgingen, während der Anteil an längerkettigen Reaktionsprodukten mit einer C-Zahl größer 8 deutlich zunahm.

Tabelle 28: Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens des Eisen-Vanadin-Katalysators Sin 94/24 von der Synthesegas-Zusammensetzung (Reaktor 107)

Druck	(bar)	10	10	10	10	10	10
Temperatur	(°C)	301	300	310	310	330	331
Frischgas-V/Vh	(h ⁻¹)	1025	1040	861	1080	933	1008
H_2 /CO-Verhältnis		1	0,6	1	0,6	1	0,5
(CO+H ₂)-Umsatz	(%)	47,5	26,8	59,7	49,6	81,3	70,2
C_2 - C_4 -Olefin-Selektivität	(%)	31,6	19,7	34,5	15,5	33,3	26,5
Anteil an C_{1+} in Gew.-%							
CH ₄	(%)	11,6	3,7	10,2	6,5	15,3	11,2
C_2 - C_4 -Olefine	(%)	32,6	20,0	35,5	16,0	34,6	27,4
KW C ₉	(%)	23,7	45,6	22,6	63,9	18,8	38,1

Für die Beeinflussung der Selektivität der FT-Reaktion sind somit die Reaktionstemperatur und die Synthesegas-Zusammensetzung die wichtigsten Parameter, während die Variation des Druckes nur einen verhältnismäßig geringen Effekt ausübt. Temperatur und Gaszusammensetzung sind jedoch nicht voneinander unabhängig variierbar: aus Gründen der erhöhten Selektivität erwünschte hohe Kohlenmonoxid-Partialdrücke sind an niedrige Reaktionstemperaturen gebunden, wenn eine vorzeitige Desaktivierung des Katalysators vermieden werden soll, andererseits nimmt an einem gegebenen Katalysator die Selektivität der C₂-C₄-Olefinbildung mit steigender Temperatur im allgemeinen zu. Beide Parameter, Druck und Synthesegas-Zusammensetzung, müssen daher sorgfältig auf den zu untersuchenden Katalysator abgestimmt werden, um maximale Selektivität zu erzielen.

6. Stand der Entwicklung aus heutiger Sicht

Für eine Bewertung des Entwicklungsstandes ist anzumerken:

- die Selektivität der Bildung kurzkettiger Olefine ist im Vergleich zur konventionellen FT-Synthese wesentlich gesteigert worden;
- in Rohrreaktoren mit Abmessungen, die denen technischer Einheiten nahe kommen, können nach dem Gasphase-Festbett-Verfahren 65 g/Nm³ eingesetztes Synthesegas an C₂- bis C₄-Olefinen erzeugt werden. Bezogen auf die theoretische Maximalausbeute bei vollständigem Synthesegasumsatz (208,5 g pro Nm³) entspricht dies einer Selektivität von 35 - 40 %;
- die erreichbare Selektivität wird wesentlich von den Reaktorabmessungen und von der Arbeitsweise ohne/mit Gaskreislauf bestimmt (Tab. 29), so daß für eine Bewertung die jeweilige Betriebsweise mit betrachtet werden muß;
- die Forderung, an einem Katalysator hohe Olefinselektivität bei hohem Synthesegasumsatz und zugleich lange Katalysator-Standzeiten zu erzielen, konnte nur zum Teil erfüllt werden. Die erreichbare Betriebszeit beträgt gegenwärtig 1500 - 2500 h. Sie ist vor allem deshalb begrenzt, weil eine hohe Olefinselektivität an Reaktionsbedingungen gekoppelt ist, die auch unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. die Boudouard-Reaktion, und Alterungsvorgänge im Katalysator begünstigen.

Die im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich erhöhte Selektivität wurde in erster Linie durch die Entwicklung verbesserter Katalysatoren erzielt, die neben Eisen als syntheseaktiver Komponente relativ hohe Anteile oxidischer Promotoren enthalten, wodurch - abgesehen von katalytischen Effekten - in Kombination mit geeigneten Herstellverfahren die Topographie der Katalysatoren günstig beeinflusst wird. Da die Bildung kurzketziger Olefine bei der FT-Reaktion im allgemeinen mit steigender Temperatur zunimmt, müssen die Katalysatoren bei zugleich ausreichender chemischer und thermischer Beständigkeit in ihrer spezifischen Aktivität dem Temperaturniveau angepaßt sein, um die Synthese kontrolliert durchführen zu können. Die zwangsläufig mit steigender Reaktionstemperatur zunehmenden Nebenreaktionen (Boudouard-Reaktion, Konvertierung, etc.) begrenzen den nutzbaren Temperaturbereich und auch die erreichbare Betriebszeit, so daß die Reaktionsbedingungen nicht beliebig wählbar sind und die Reaktionsführung auf die Unterdrückung von Temperaturspitzen ausgelegt werden muß.

Die erwähnten Befunde besitzen offenbar allgemeine Gültigkeit und stehen in Obereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen Arbeitskreisen. In Untersuchungen am Institut für Technische Chemie der Universität Berlin wurde festgestellt, daß die Selektivität der dort entwickelten Mangan-Eisen-Katalysatoren mit steigendem Reaktordurchmesser und mit zunehmender Länge der Katalysatorschüttung abnimmt¹¹⁾. Weiterhin wird ausgeführt, daß der Einsatz kohlenmonoxidreicher Gase bei Temperaturen, die für hohe Synthesegas-Umsätze erforderlich sind, verstärkt zur Kohlenstoff-Abscheidung und damit zu vorzeitiger Desaktivierung der Katalysatoren führt. In einem Laborreaktor ohne Gaskreislauf wurden im Gasphase-Verfahren bis zu 120 g/Nm^3 eingesetzten Synthesegases an C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen mit einem Olefinanteil von 50 - 70%

(entspr. 60 - 84 g/Nm³ C₂- bis C₄-Olefine) erhalten, wobei Propylen in der Olefinfraktion das Hauptprodukt war. In vergleichbarer Größenordnung (48 - 64 g C₂- bis C₄-Olefine/Nm³) und mit ähnlicher C-Zahl-Verteilung wurden Olefine an dotierten Eisen-Whisker-Katalysatoren im Arbeitskreis von Prof. Vielstich¹²) am Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn erhalten. Die angeführten und die bei Ruhrchemie AG erhaltenen Ergebnisse liegen in der gleichen Größenordnung, jedoch sind die mit der Reaktionsführung und den Katalysatoreigenschaften zusammenhängenden Probleme vielfach so komplex, daß sie nur bei Berücksichtigung aller für das Verfahren und den Katalysator kennzeichnenden Eigenschaften beurteilt werden können.

In diesem Zusammenhang muß erneut darauf hingewiesen werden, daß die an einem gegebenen Katalysator erreichbare Selektivität der Olefinbildung dann besonders hoch ist, wenn Übertemperaturen und Rückvermischung, z.B. durch Kreislaufgasführung, vermieden werden. Für die Versuchsführung und für den Vergleich von Ergebnissen bedeutet das, daß Reaktorabmessungen und Reaktionsbedingungen übereinstimmen müssen, da andernfalls erhebliche Abweichungen auftreten können. Dieser Befund läßt sich leicht dementieren, wenn ein Katalysatortyp in unterschiedlich dimensionierten Reaktoren eingesetzt und zusätzlich mit oder ohne Kreislaufgasführung gearbeitet wird. Die in Tab. 29 zusammengestellten Ergebnissen werden erhalten in

Kleinstreaktoren : im geraden Durchgang
Kleinreaktoren : im geraden Durchgang und mit
Kreislaufgasführung
Technikumsreaktoren: mit Kreislaufgasführung

Besonders auffällig ist der Rückgang der Selektivität bei Übergang auf Reaktoren, deren Abmessungen denen technischer Reaktionsrohre nahekommen, und in denen nur mit Kreislaufgasführung ein stabiler Synthesezustand einstellbar ist (s. Tab. 29). Die ausschlaggebenden Gründe hierfür sind im Abschnitt 5.2 belegt und diskutiert worden.

Tabelle 29: Zusammenfassung der innerhalb des Fe-V-Katalysatorsystems besten Versuchsergebnisse in den unterschiedlich dimensionierten Kleinst-, Klein- und Technikumsreaktoren

Katalysator-system	Katalysator-ml	Kreisgas: Frisch-gas	Umsatz (CO+H ₂) (%)	Ausbeute an gasförmigen Reaktionsprodukten		
				Methan g/Nm ³	Olefine g/Nm ³	ges. KW g/Nm ³
Eisen-Vanadin	301)	-	53	10	775)	38
	301)	-	86	19	1264)	40
	1502)	-	74	15	53	21
	1502)	16 : 1	57	18	41	14
	15003)	14 : 1	71	10	30	14

- 1) Kleinstreaktor
- 2) Kleinreaktor
- 3) Technikumsreaktor
- 4) kurzzeitiger, nicht reproduzierbarer Spitzenwert
- 5) max. Normalniveau

Spitzenwerte von 100 - 125 g/Nm³ an C₂- bis C₄-Olefinen wurden des öfteren an Katalysatoren erhalten, wenn diese bei hoher Temperatur- und Gasbelastung kurz vor der völligen Desaktivierung standen. Die kaum reproduzierbaren Umsatz- und Ausbeutewerte aus einem solchen Katalysator-Betriebszustand waren durch einen spontanen Umsatzanstieg gekennzeichnet, der nahezu ausschließlich der Olefinbildung zugute kam, dem jedoch ausnahmslos in wenigen Stunden völlige Blockierung des gesamten Katalysatorbettes durch Kohlenstoff (20 - 50 Gew.-% der Katalysatorfüllung) folgte. Versuche, diesen Synthesezustand (Beispiel in Tab. 29) zu stabilisieren, schlugen fehl, und die Ergebnisse waren nicht eindeutig zu interpretieren, so daß angestrebt wurde, die Katalysatorleistung auf möglichst hohem Ausbeuteniveau zu halten und zugleich eine ausreichend hohe Betriebszeit zu erreichen.

Die Übertragung der Ergebnisse aus Kleinstreaktoren (ca. 75 g/Nm³ an C₂- bis C₄-Olefinen) auf Reactoren mit größeren Abmessungen und Katalysatorvolumina bereitete zunächst Schwierigkeiten apparativer und prinzipieller Art. Die mit der Temperaturführung in Technikumsreaktoren zusammenhängenden Probleme konnten bald überwunden werden, während zur Dämpfung von Temperaturspitzen in Technikumsreaktoren (Rohrdurchmesser 38 bzw. 44 mm) die Anwendung eines Gaskreislaufes mit den angeführten Nachteilen erforderlich war. Eine weitgehende Nivellierung des Temperaturprofils und die Unterdrückung von Hydrierungs-, Spaltungs- oder Aufbaureaktionen primär gebildeter Olefine wurde auch in Technikumsreaktoren dadurch erreicht, daß die Katalysatorschüttung mit Inertmaterial verdünnt wurde, wobei Materialien mit guter Wärmeleitfähigkeit (z.B. SiC) besonders vorteilhaft waren. Die "externe" (Mischen von Katalysator-Partikeln mit Inertmaterial) Verdünnung führt dabei zu höherer Olefinselektivität als die "interne" (Einarbeiten von Inertmaterial in die Katalysatorpartikel) Verdünnung.

Als Beispiel für die an einem Eisen-Vanadium-Katalysator über mehrer hundert Stunden Betriebszeit erreichbaren Durchschnittswerte sind in Tab. 30 Ergebnisse aufgeführt, die mit einem extern mit SiC verdünnten Katalysator (5 Teile SiC pro Teil Katalysator) in einem Kleinreaktor (Bettvolumen 150 ml) erhalten wurden. Vergleichbare Werte für Umsatz, Selektivität und Betriebszeit können auch in größeren Reaktoren (Bettvolumen 1,5 bis 2 l) erhalten werden, wenn im geraden Durchgang mit extern verdünntem Katalysator gearbeitet wird.

Tabelle 30: Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse Gasphase-Festbett-Verfahren (Durchschnittswerte) am Fe-V-Katalysator

Reaktionsbedingungen		
Temperatur	(°C)	330 - 350
Druck	(bar)	10
Belastung	(V/Vh)	1000 - 2000
CO/H ₂ -Verhältnis		1
Gaskreislauf		-
Umsatz		
(CO+H ₂)-Umsatz	(%)	85 - 78
CO-Umsatz	(%)	97 - 92
Ausbeute (g/Nm ³)		
CH ₄		24
C ₂ H ₄		16
C ₂ H ₆		8
C ₃ H ₆		29
C ₃ H ₈		5
C ₄ H ₈		19
C ₄ H ₁₀		3
C ₅ +		61
Σ C ₂ - bis C ₄ -Olefine		64
Σ C ₂ - bis C ₄ -Paraffine		16
Σ Kohlenwasserstoffe (ohne CH ₄)		141

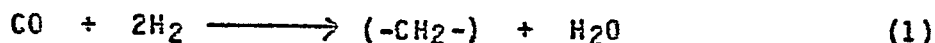
Wie erwähnt, müssen olefinselektive Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen eingesetzt werden, die durch Kohlenstoff-Abscheidung und thermisch bedingte Alterungsvorgänge die Desaktivierung begünstigen. Versuche zur Entwicklung von Katalysatoren, die bereits im Temperaturbereich von 240 bis 270°C gute Selektivität aufweisen, ("Tiefemperatur-Katalysatoren") waren insgesamt nicht erfolgreich, da entweder Umsatz oder Selektivität unzureichend waren. Oberhalb des genannten Temperaturbereiches nahm allgemein die Selektivität der untersuchten Katalysatoren zu ("Hochtemperatur-Katalysatoren"), ohne daß das nachteilige Boudouard-Gleichgewicht überspielt werden konnte, so daß sich vorrangig die Aufgabenstellung ergab, ein ausreichendes Zeitstandverhalten bei hoher Belastung und bei zugleich guter Selektivität zu erreichen. Dies gelang im wesentlichen durch relativ hohe Anteile oxidischer Promotoren im Katalysator, durch die Begrenzung der spezifischen Katalystoraktivität und durch Schaffung einer Mesoporenstruktur, die die Einflüsse von Diffusions- und Stofftransport-Vorgängen begrenzt. Inwieweit durch die Art und den Anteil der oxidischen Promotoren die Tendenz zur Kohlenstoff-Abscheidung unterdrückt wird, konnte nicht quantifiziert werden. Es gibt jedoch Hinweise, daß sich einzelne Promotoren in dieser Hinsicht erheblich unterscheiden.

Der positive Einfluß hoher Kohlenmonoxid-Anteile im Synthesegas auf die Selektivität muß gegen die Nachteile abgewogen werden, die aus der erhöhten Tendenz zur Kohlenstoff-Abscheidung resultieren (s. Abschnitt 5.3). Der Einsatz von wasserstoffreichem Synthesegas ($H_2 : CO \ 1 : 1$) führt zwar zu einer Erhöhung der Standzeit der Katalysatoren, zugleich erhöht sich jedoch deutlich der Anfall an gesättigten Kohlenwasserstoffen und an Methan. Die Möglichkeiten für die Variation des $H_2 : CO$ -Verhältnisses sind daher begrenzt, wobei die gegenläufigen Effekte jeweils gegeneinander abgewogen werden müssen.

Unter Berücksichtigung der angeführten Randbedingungen liegt das Ausbeuteniveau für C₂- bis C₄-Olefine der selektiven FT-Synthese gegenwärtig bei ca. 60 - 70 g/Nm³ eingesetzten Synthesegases. Einige Möglichkeiten zur Steigerung der Ausbeute werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Ausgehend vom derzeitigen Stand der Entwicklung weist die direkte, einstufige Synthese kurzkettiger Olefine eine geringere Selektivität auf als mehrstufige, ebenfalls auf Synthesegas basierende Verfahren, die beispielsweise über Methanol als Zwischenprodukt verlaufen. Eine vorläufige Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der selektiven FT-Synthese (Preis-Kosten-Basis Ende 1979) führt zu dem Ergebnis, daß je nach Einsatzstoff (Steinkohle, Heizöl S) in die Synthesegaserzeugung für die Verhältnisse in der Bundesrepublik etwa 45 - 65 % der Herstellkosten durch den Erlös für die Produkte gedeckt werden können. Dieser Kostendeckungsgrad korrespondiert mit voraufgegangenen Abschätzungen¹³⁾, in denen von deutscher Steinkohle als Rohstoff für die Synthesegaserzeugung ausgegangen wurde. Die selektive FT-Synthese ist gegenwärtig in der Bundesrepublik nur dann wirtschaftlich durchführbar, wenn von extrem preisgünstiger Kohle ausgegangen werden kann oder wenn die Kosten für die Synthesegaserzeugung drastisch gesenkt werden können.

7. Möglichkeiten zur Steigerung der Olefin-Selektivität -
Reaktionstechnische Berechnungen

Bei der modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese bestimmt das eingesetzte Synthesegas mit einem ca. 80 %igen Kostenanteil die Herstellkosten der Reaktionsprodukte. Von elementarer Bedeutung für eine wirtschaftliche Herstellung kurzkettiger, gasförmiger Olefine ist daher die optimale Nutzung des in Form von Kohlenmonoxid in den Reaktor eingebrachten Kohlenstoffs. Die maximal möglichen Ausbeuten lassen sich nur dann erzielen, wenn die umzusetzenden Reaktanden CO und H₂ in dem Verhältnis angeboten werden, in dem sie bei der Synthese verbraucht werden. Je nach dem angewandten Katalysator und den eingestellten Reaktionsbedingungen lassen sich verschiedene Bruttoreaktionsgleichungen für den Reaktionsverlauf formulieren. Diese lassen sich im Falle einer ausschließlichen Bildung von Olefinen auf zwei Grundreaktionen reduzieren: der eigentlichen Fischer-Tropsch-Umsetzung unter Bildung von Wasser



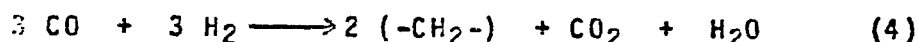
und der häufig als Folgereaktion ablaufenden Wasserkonvertierung



Unter Berücksichtigung dieser Folgereaktion ergibt sich bei quantitativer Konvertierung des primär gebildeten Wassers - begünstigt wird diese Reaktion durch hohe Synthesetemperaturen, lange Verweilzeiten und den Einsatz von Eisen-Katalysatoren - die Bruttogleichung (3) als Summe der Gleichungen (1) und (2)



Die Reaktionen nach Gleichung (1) und (3) - entsprechendes Angebotsverhältnis von CO : H₂ = 1 : 2 bzw. CO : H₂ = 2 : 1 - ergeben bei stöchiometrischem, vollständigem Umsatz eine Olefin-Ausbeute von maximal 208,5 g pro Nm³ Synthesegas. Neben diesen beiden extremen Synthesegaszusammensetzungen mit 33,3 % bzw. 66,7 % Kohlenmonoxid im Reaktionsgas (Rest Wasserstoff) läßt sich bei artgerechter Aufarbeitung, d.h., wenn das Verbrauchsverhältnis dem Angebotsverhältnis entspricht, für jedes Gas mit Kohlenmonoxid-Gehalten zwischen 33,3 und 66,7 % eine entsprechende Olefin-Ausbeute von 208,5 g/Nm³ Synthesegas erzielen. Im Falle eines beispielsweise aus gleichen Teilen CO und H₂ zusammengesetzten Synthesegases müssen zur Erreichung der maximalen Olefin-Ausbeute, wie in Reaktionsgleichung (4) dargestellt, äquimolare Mengen an Wasser und Kohlenmonoxid gebildet werden:



Jede Abweichung des Angebotsverhältnisses vom Verbrauchsverhältnis führt zu einer Minderung der Olefin-Ausbeute. In der nachfolgenden Tabelle sind anhand einiger Beispiele die maximal erreichbaren Ausbeuten bei artgerechter bzw. bei nicht artgerechter Aufarbeitung des Synthesegases zusammengestellt.

Tabelle 31: Olefin-Ausbeuten bei artgerechter bzw. nicht artgerechter Aufarbeitung des Synthesegases

Verbrauchsverhältnis CO : H ₂	Angebotsverhältnis CO : H ₂		
	1 : 2	1 : 1	2 : 1
1 : 1	208,5	156,3	104,3
1 : 1	137,7	208,5	138,7
2 : 1	104,3	156,3	208,5

Bei der Ausprüfung des breiten Spektrums möglicherweise geeigneter Fischer-Tropsch-Katalysatoren zeigte sich, und dies gilt insbesondere für die Fahrweise im geraden Durchgang, daß olefinselektive Katalysatoren bei einem Angebotsverhältnis von 1 im allgemeinen einen höheren Kohlenmonoxid- und einen niedrigeren Wasserstoff-Verbrauch aufweisen. Das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis liegt nicht selten bei 0,6 bis 0,7.

Um unter diesen Bedingungen eine maximale Ausnutzung des eingesetzten Synthesegases (bei der Ölvergasung fällt ein Synthesegas der Zusammensetzung ca. 50 : 50 an) zu Wertolefinen erzielen zu können, müßte dieses 58,8 - 62,5 % CO und 37,5 - 41,2 % H_2 enthalten. Als Nachteile bei der Zuspelung von Kohlenmonoxid zum Synthesegas konnten häufig durch die Erhöhung des CO-Partialdruckes neben der bevorzugten Bildung langkettiger Reaktionsprodukte sowohl ein Umsatzrückgang als auch eine Begünstigung der Boudouard-Reaktion nicht unterdrückt werden. Ein Rückgang der Olefin-Ausbeute und eine Verkürzung der Katalysatorstandzeit waren die Folge.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch die Zuspelung von Wasserstoff zum Synthesegas das Verbrauchsverhältnis von H_2 zu CO am Katalysator auf 1 einzustellen (maximale Ausnutzung des bei der Ölvergasung anfallenden Gasgemisches) und den nicht umgesetzten Wasserstoff in die Synthese zurückzuführen. Neben dem problemloseren Synthesebetrieb gegenüber einer Fahrweise mit CO-reichen Synthesegasen ergibt sich - wie aus Tab. 32 hervorgeht - eine bessere Nutzung des zu C_2-C_4 -Wertolefinen umgesetzten Kohlenstoffs. Vom umgesetzten Kohlenstoff gehen durchschnittlich 32 % - gegenüber 19 % bei Einsatz von Synthesegas der Zusammensetzung 50 Vol.-% H_2 und 50 Vol.-% CO - in Richtung der Bildung von Wertprodukten, zugleich steigen jedoch auch die Bildung von Methan und die absolute Ausbeute an C_2-C_4 -Olefinen/ Nm^3 eingesetzten Synthesegases in vergleichbarer Größenordnung wie bei Einsatz äquimolarer CO/ H_2 -Mischungen.

Tabelle 32: Gegenüberstellung der Fahrweise mit und ohne Zuspiesung von H₂ am extern durch Al₂O₃ verdünnten Fe-V-Katalysator

Reaktor 106
 Betriebszeit 582 - 887 h
 Reaktionsbedingungen
 Temperatur °C 350°C
 Druck bar 10 bar
 Belastung V/Vh 1000 - 1100

Synthesegas l/Nm ³			Nichtumge- setzt l/Nm ³		Umsatz in %			Umge- setzte Mole C	Ange- bots- verh.	Ver- brauchs- verh.	Gebildete Produkte in g/Nm ³ eingesetzten Synthesegases		
H ₂	CO	H ₂ -Zusatz	H ₂	CO	CO+H ₂	CO	H ₂		H ₂ :CO	H ₂ :CO	CH ₄	C ₂ -C ₄ - Olefine	CO ₂
268	268	464	413	13	55,7	95,1	43,6	11,4	2,6	1,1	25,8	57,5	174
359	359	282	298	12	68,6	96,4	53,4	15,5	1,8	1	24,8	59,6	251
306	306	387	411	16	57,2	94,8	40,5	12,9	2,3	1	29,4	56,9	231
500	500		162	23	81,6	95,5	67,6	21,3	1	0,7	16,7	61,5	434
500	500		189	49	76,1	90,2	62,0	20,1	1	0,7	13,5	44,2	414
500	500		234	91	67,7	81,8	53,5	18,3	1	0,7	20,7	48,6	392

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit CO-reichem Synthesegas bevorzugt langkettige und mit H₂-reichen Synthesegasen bevorzugt kurzkettige, methanreiche Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das relative Optimum der Synthesegaszusammensetzung für die bevorzugte Bildung kurzkettiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe muß für jeden Katalysator separat ermittelt werden und liegt für Fe-V-Mischoxid-Katalysatoren im Bereich äquimolarer Mengen an CO und H₂.

Am Ende des Versuchszeitraumes wurde versucht, durch Zusp eisung kurzkettiger Alkohole auf dem Weg über eine adsorptive Verdrängung der reaktiven Olefine am Fe-V-Standardkatalysator deren Ausbeute gegenüber einer ausbessern. Neben Ethanol und Propanol wurde auch Methanol in die Zusp eisungsversuche zur adsorptiven Verdrängung unter FT-Bedingungen einbezogen. Anschließend wurde in Blindversuchen das Reaktionsverhalten der Alkohole unter Inertgas ermittelt. Obwohl die Aussagekraft der Ergebnisse, u.a. aufgrund der mit größeren systematischen Fehlern behafteten Versuchsdurchführung, eingeschränkt ist, wird der Versuchsverlauf (siehe Tab. 33 - 35) tendenziell richtig wiedergegeben.

Im H₂-Strom (T = 330°C, p = 10 bar, V/Vh = 300 - 600 h⁻¹) erfolgt bei Einsatz von Methanol als Hauptreaktion die Rückspaltung in Synthesegas und die Bildung von Methan, während Propanol in erster Linie dehydriert wird und daneben noch C₃-C₈-KW bildet. Ethanol liefert neben Aldehyden und Estern noch erhebliche Mengen an Säuren und Olefinen sowie gasförmige C₁-C₈-KW.

Im Falle der Zusp eisung von Alkoholen zum Synthesegas konnte gegenüber der Fahrweise allein mit Synthesegas ein Anstieg der Wertproduktausbeuten um durchschnittlich ca. 60 % erzielt werden (ca. 75 g C₂-C₄-Olefine, bezogen auf einen Nm³ eingesetzten Synthesegases). Die Betriebsdauer des Versuches, der ohne Desaktivierung des Katalysators durchgeführt werden konnte, betrug 2400 h.

Tabelle 33: Zuspeisung von Methanol bei der FT-Synthese im Reaktor 106 (Umsatz- und Ausbeute-Angaben mit eingeschränkter Aussagekraft)

Einsatzprodukte		Synthese- gas	Synthese- gas plus Methanol	Stickstoff plus Metha- nol
Katalysator		Sin 94/24 plus SiC (1:5 Vol.)		
Betriebszeit	(h)	1873	1705	1345-1417
Temperatur	(°C)	335	335	330
Druck	(bar)	10	10	10
(CO+H ₂)-Einsatz	(V/Vh)	1005	944	-
N ₂ -Einsatz	(V/Vh)	-	-	940
Alkohol (Gas- Einsatz	(V/Vh)	-	562	591
(CO+H ₂)-Umsatz	(%)	83,7	-	-
Alkohol-Umsatz	(%)		55,2	27,2
zu Aldehyden/Ketonen	(%)		1,0	1,0
Säuren	(%)		0,2	0,1
Estern	(%)		0,6	0,4
Olefinen	(%)		0,1	0,1
Wasser	(%)		35,0	2,1
CO ₂	(Vol.-%)			~ 3
CO	(Vol.-%)			~ 13
H ₂	(Vol.-%)			~ 33
Ausbeute	(g/Nm ³)			
Methan	(g/Nm ³)	41,8	64,1	19,6
Ethan	(g/Nm ³)	24,7	25,5	Spuren
Ethylen	(g/Nm ³)	2,8	13,0	
Propan	(g/Nm ³)	30,3	37,2	
Propylen	(g/Nm ³)	22,7	39,0	
Butane	(g/Nm ³)	8,8	8,7	
Butene	(g/Nm ³)	15,2	24,8	
C ₅ -KW	(g/Nm ³)	13,1	20,0	
C ₆ -KW	(g/Nm ³)	7,0	10,9	
C ₇ -KW	(g/Nm ³)	2,3	7,3	
C ₈ -KW	(g/Nm ³)	0,5	3,7	
C ₂ -C ₄ -Olefine	(g/Nm ³)	40,7	76,8	-

Tabelle 34: Zuspeisung von Ethanol bei der FT-Synthese im Reaktor 106 (Umsatz- und Ausbeute-Angaben mit eingeschränkter Aussagekraft)

Einsatzprodukte		Synthese- gas	Synthese- gas plus Ethanol	Stickstoff plus Etha- nol
Katalysator		Sin 94/24	plus SiC (1 : 5 Vol)	
Betriebszeit	(h)	992	1225	1273-1321
Temperatur	(°C)	330	330	330
Druck	(bar)	10	10	10
(CO+H ₂)-Einsatz	(V/Vh)	839	920	-
N ₂ -Einsatz	(V/Vh)	-	-	933
Alkohol (Gas)- Einsatz	(V/Vh)	-	365	397
(CO+H ₂)-Umsatz	(%)	77,0	-	-
Alkohol-Umsatz	(%)	-	68,0	48,0
zu Aldehyden/Ketonen	(%)	-	14,5	13,8
Säuren	(%)	-	2,4	3,1
Estern	(%)	-	13,3	11,3
Olefinen	(%)	-	1,9	0,6
Wasser	(%)	-	10,5	8,8
CO ₂	(Vol.-%)			-
CO	(Vol.-%)			-
H ₂	(Vol.-%)			~ 13,5
Ausbeute	(g/Nm ³)			
Methan	(g/Nm ³)	14,6	11,5	0,7
Ethan	(g/Nm ³)	2,9	18,7	3,0
Ethylen	(g/Nm ³)	12,6	21,3	3,7
Propan	(g/Nm ³)	2,6	3,0	0,2
Propylen	(g/Nm ³)	18,8	28,7	0,9
Butane	(g/Nm ³)	1,7	1,6	0,2
Butene	(g/Nm ³)	13,1	24,7	5,6
C ₅ -KW	(g/Nm ³)	11,8	9,2	} 2,5
C ₆ -KW	(g/Nm ³)	6,5	4,8	
C ₇ -KW	(g/Nm ³)	1,6	1,0	
C ₈ -KW	(g/Nm ³)	0,5	0,4	
<u>C₂-C₄-Olefine</u>	(g/Nm ³)	44,5	74,7	10,2

Tabelle 35: Zuspeisung von Propanol bei der FT-Synthese im Reaktor 106 (Umsatz- und Ausbeute-Angaben mit eingeschränkter Aussagekraft)

Einsatzprodukte		Synthese- gas	Synthese- gas plus Propanol	Stickstoff plus Pro- panol
Katalysator		Sin 94/24	plus SiC (1 : 5 Vol)	
Betriebszeit	(h)	992	1160	800 - 920
Temperatur	(°C)	330	330	330
Druck	(bar)	10	10	10
(CO+H ₂)-Einsatz	(V/Vh)	839	866	-
H ₂ -Einsatz	(V/Vh)	-	-	850
Alkohol (Gas)-Ein- satz	(V/Vh)	-	288	289
(CO+H ₂)-Umsatz	(%)	77,0	-	-
Alkohol-Umsatz	(%)	-	77,1	80,5
zu Aldehyden/Ketonen	(%)	-	47,4	68,1
Säuren	(%)	-	0,9	0,05
Estern	(%)	-	1,2	0,1
Olefinen	(%)	-	4,0	3,3
Wasser	(%)	-	7,3	5,2
CO ₂	(Vol.-%)			-
CO	(Vol.-%)			-
H ₂	(Vol.-%)			~ 29
Ausbeute	(g/Nm ³)			
Methan	(g/Nm ³)	14,6	17,0	-
Ethan	(g/Nm ³)	2,9	6,8	-
Ethylen	(g/Nm ³)	12,6	9,3	-
Propan	(g/Nm ³)	2,6	23,4	6,2
Propylen	(g/Nm ³)	18,8	35,3	7,0
Butane	(g/Nm ³)	1,7	1,6	0,5
Butene	(g/Nm ³)	13,1	11,8	3,1
C ₅ -KW	(g/Nm ³)	11,8	6,7	} 11,2
C ₆ -KW	(g/Nm ³)	6,5	5,0	
C ₇ -KW	(g/Nm ³)	1,6	1,2	
C ₈ -KW	(g/Nm ³)	0,5	0,7	
C ₂ -C ₄ -Olefine	(g/Nm ³)	44,5	56,4	10,1

In einem abschließenden Versuch sollte danach versucht werden, an dem höhere Olefine-Ausbeute liefernden Katalysator Sin 106/2 durch die Zugabe von Methanol das gegenwärtige Ausbeute-Niveau von ca. 60 - 65 g deutlich zu überschreiten.

Zunächst wurde der Katalysator unter den üblichen Reaktionsbedingungen ($p = 10$ bar, $V/V_h = 1000$, $CO/H_2 = 1$, $T = 340^\circ C$) in den Umsatzbereich von ca. 80 % gebracht, wobei sich 54 g C_2-C_4 -Olefine pro Nm^3 eingesetzten Synthesegases bildeten. Danach wurden dem Synthesegas wechselnde Mengen an Methanol - ca. 20, 50 bzw. 100 ml/h - zugegeben und zum Schluß in einem Blindversuch das Reaktionsverhalten des Methanols unter Inertgas ermittelt. In der Tab. 36 sind die erhaltenen Versuchsergebnisse vergleichend gegenübergestellt. Wie bereits früher dargelegt wurde, besitzen die Resultate aufgrund der Schwierigkeiten bei der Versuchsdurchführung und der Auswertung nicht die übliche Aussagekraft. Um den Fehler möglichst klein zu halten, wurden in die Tabelle nur Durchschnittswerte aus einem jeweils mehrtägigen Synthesebetrieb aufgenommen. Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse wie folgt darstellen:

- die Zuspelung von Methanol führt auch an diesem Katalysator zu einem Anstieg der Wertproduktausbeute bezogen auf einen Nm^3 eingesetzten Synthesegases;
- mit zunehmender Methanol-Beaufschlagung (20 bzw. 50 ml/h) steigt der C_2-C_4 -Olefin-Anfall von 53,7 g auf 68,1 bzw. 85,5 g/ Nm^3 $CO + H_2$. Dies entspricht einem Wertproduktzuwachs von 27 bzw. 59 %;

- die Verdoppelung der Methanolmenge auf stündlich ca. 100 ml führt zu einem Rückgang des Methanol-Umsatzes und zum Aufbau eines Differenzdruckes über der Katalysatorschüttung, so daß der anfängliche Olefin-Anstieg auf Werte oberhalb von 90 g nicht aufrechterhalten werden konnte (durchschnittlich ca. 85 g/Nm³);
- im N₂-Strom erfolgt beim Methanol (ca. 50 ml/h) neben der Rückspaltung in H₂-reiches Synthesegas (ca. 50 % der in den Vergleichsversuchen eingesetzten Synthesegasmenge) die Bildung merklicher Mengen an C₁-C₈-Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 36: Zuspeisung von Methanol bei der selektiven FT-Synthese im Reaktor 1o7 (Umsatz- und Ausbeute-Angaben mit eingeschränkter Aussagekraft; Durchschnittswerte)

Einsatzprodukte	Synthesegas	Synthesegas plus Methanol			Stickstoff plus Methanol
		ca. 2o ml/h	ca. 5o ml/h	ca. 1oo ml/h	
Katalysator	Sin 1o6/2	plus SiC (1 : 5 Vol.)			
Betriebszeit (h)	744 - 793	841 - 9o1	6oo - 72o	925 - 997	1o45 - 1o93
Temperatur (°C)	34o	34o	34o	34o	34o
Druck (bar)	1o	1o	1o	~ 12	12,9 - 14,9
(CO+H ₂)-Einsatz (V/Vh)	1o73	1o4o	1o68	983	-
N ₂ -Einsatz (V/Vh)	-	-	-	-	ca. 1oo0
Alkohol (Gas)-Einsatz (V/Vh)	-	227	585	1229	6o3
(CO+H ₂)-Umsatz (%)	81,6	-	-	-	-
Alkohol-Umsatz (%)		75,4	65,6	56,6	39,7
zu Aldehyden/Ketonen (%)		3,4	2,3	1,1	1,1
Säuren (%)		2,4	1,3	o,4	o,2
Estern (%)		4,5	5,4	4,1	2,0
Olefinen (%)		o,07	o,3	1,1	o,7
Wasser (%)		55,0	36,0	7,0	7,4
CO ₂ (Vol.-%)					6,1
CO (Vol.-%)					4,2
H ₂ (Vol.-%)					29,0
Ausbeute (g/Nm ³)					
Methan (g/Nm ³)	29,6	31,8	41,1	38,9	13,2
Ethan (g/Nm ³)	8,1	8,0	8,0	7,6	1,6
Ethylen (g/Nm ³)	14,4	18,0	23,3	24,9	6,5
Propan (g/Nm ³)	5,8	~ 11,6 ⁺	7,4	14,3	1,2
Propylen (g/Nm ³)	25,0	31,1	37,1	34,5	7,8
Butane (g/Nm ³)	2,8	3,4	5,4	4,8	o,8
Butene (g/Nm ³)	14,1	18,9	25,1	25,8	5,7
C ₅ -KH (g/Nm ³)	1o,4	17,3	24,4	22,1	4,7
C ₆ -KH (g/Nm ³)	6,9	9,5	14,1	19,1	4,7
C ₇ -KH (g/Nm ³)	3,5	5,2	7,7	13,9	4,7
C ₈ -KH (g/Nm ³)	o,8	1,1	1,9	5,2	5,3
C ₂ -C ₄ -Olefine (g/Nm ³)	53,5	68,0	85,5	85,2	2o,0

⁺ Propan im Einsatzgas

Tabelle 37: Reaktionsmodell: Vergleich berechneter und gemessener Werte (Zusammenarbeit Prof. M. Baerns/ Ruhrchemie AG)

Bedingungen		Versuchsreaktor (Einzelrohr, Ø 2 cm)		Laborreaktor (int. Recycle, Ø 5 cm)	
		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
P _{gesamt}	(bar)	10	10	15	15
Temperatur	(°C)	270	270	250	250
P _{H₂} /P _{CO}		0,982	0,982	0,953	0,953
Belastung	(V/Vh)	251	251	97,44	97,44
Kreislauf- Verhältnis		0	0	15 - 20	20
Reaktorlänge	(cm)	50,8	80	1,7	1,7
<hr/>					
CO-Umsatz	(%)	68,1	68,0	17,5	14,4
H ₂ -Umsatz	(%)	50,0	34,0	20,5	14,1
Produkte	(g/Nm ³)				
CH ₄		15,5	14,5	3,2	2,4
C ₂ H ₄		6,9	6,0	1,8	1,7
C ₂ H ₆		5,9	7,0	1,2	1,4
C ₃ H ₆		15,8	15,4	3,4	3,1
C ₃ H ₈		3,1	2,2	0,6	0,4
C ₄ H ₈		9,7	12,4	2,4	2,7
C ₄ H ₁₀		2,5	1,5	0,4	0,3
C ₅ +		58,1	32,4	28,0	11,1

Die Einstellung einer optimalen technischen Reaktionsführung zur Erzielung der gewünschten Produktverteilung an einem olefin-selektiven Katalysator hängt von so vielen Einflußgrößen ab, daß eine rein empirische Vorgehensweise bei der Auslegung sehr zeit- und kostenaufwendig ist. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Baerns in einem Laborreaktor (Berty-Reaktor) Geschwindigkeitsansätze für die sich bildenden einzelnen Reaktionsprodukte formuliert, ein Reaktormodell erstellt und mit diesem die Produktverteilung und Umsätze für unter technischen Bedingungen betriebene Reaktoren vorausgesagt. Einige Ergebnisse solcher Berechnungen und der Vergleich mit experimentell erhaltenen Daten sind in der folgenden Tab. 37 zusammengestellt.

Ergänzend ist auf die Ergebnisse hinzuweisen, die mit dem Rechenprogramm FIBSAS (Fixed-Bed Reactor Simulation and Analysis System) bei der Auswertung von Versuchen erhalten wurden. Das Programm ermöglicht Analyse und Simulation des Verhaltens von Katalysatorschüttungen in Rohrreaktoren anhand experimenteller Daten. Die Anwendung dieses Programmes auf Versuche in unterschiedlich dimensionierten Reaktoren führte zu folgenden Ergebnissen:

Die Selektivität der Bildung von C₂- bis C₄-Alkenen nimmt ab mit

- zunehmendem Synthesegas-Umsatz
- zunehmender Katalysator-Schütthöhe
- zunehmendem Rohrdurchmesser
- zunehmendem Temperaturgradienten in der Schüttung
- Kreisgas-Fahrweise

Für eine maximale Ausbeute an C₂- bis C₄-Alkenen sind vorteilhaft

- Synthesegas-Umsatz $\leq 60 - 70 \%$
- Rohrdurchmesser $\leq 25 - 30 \text{ mm}$
- Katalysator-Schütthöhe $\leq 1,0 - 1,5 \text{ m}$
- Temperaturgradient $\leq 150^\circ\text{C}$
- Arbeitsweise im geraden Durchgang

Damit sind die grundsätzlichen Ergebnisse der Versuche umrissen, nämlich

- die mit einem gegebenen Katalysator erreichbare Selektivität hängt wesentlich von der Wahl der Versuchsbedingungen ab;
- die Ergebnisse aus unterschiedlich dimensionierten und betriebenen Reaktoren sind nicht direkt miteinander vergleichbar, auch wenn gleiche oder ähnliche Katalysatoren eingesetzt werden;
- und schließlich müssen jedem Katalysatortyp Reaktorabmessungen und Reaktionsbedingungen gesondert angepaßt und optimiert werden.

- 1) Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen, Bd. II, Teil I. Studie der Ruhrchemie AG im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Oberhausen 1976
- 2) H. Kölbel in Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen, Bd. II, S. 68. Studie der Ruhrchemie AG im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Oberhausen 1976
- 3) M. Araki, V. Ponec, J. Catalysis 44, 439 (1976)
- 4) H. Pichler, H. Schulz, Chemie-Ing.-Techn. 42, 1162 (1970)
- 5) H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, The Fischer Tropsch and Related Syntheses, John Wiley and Sons, New York 1951
- 6) W. Brötz, H. Spengler, Brennstoff-Chem. 31, 97 (1950)
- 7) H. Kölbel, K.D. Tillmetz, Ber. d. Bunsengesellschaft 11, 1156 (1972)
- 8) H. Kölbel, K.D. Tillmetz, J. Catal. 34, 307 (1974)
- 9) F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag, Berlin 1956
- 10) O. Roelen, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 30, 456 (1977)
- 11) H. Kölbel, M. Ralek, Chem.Ind. 31, 700 (1979)
- 12) D. Kitzelmann, W. Vielstich, Zeitschrift für physikalische Chemie, Neue Folge 112, 215 (1978)
- 13) J. Schulze, Chem.Ind. 30, 74 (1978)

Anlage 1

Vereinfachte Kennzahlen- und Ausbeuteberechnung
bei der FT-Synthese 10)

Zur Vereinheitlichung der Angaben über Umsatz, Ausbeute und andere wichtige Kennzahlen von FT-Syntheseversuchen werden die Definitionen solcher Kenndaten zusammengestellt. Die früher übliche Bezeichnungsweise wurde beibehalten, vor allem um einen Vergleich zwischen heutigen und damaligen Versuchsergebnissen und mit den Angaben anderer Autoren zu ermöglichen.

Zeichenerklärung:

$\text{CO}_2, \text{C}_n\text{H}_{2n}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2$ Vol.-% Gehalt der Gasarten
im Eintrittsgas (Synthesegas)

$\text{CO}_2, \text{C}_n\text{H}_{2n}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2$ Vol.-% Gehalt der Gasarten
im Austrittsgas (Syntheserestgas)

I = Vol.-% Gehalt an CO + H₂ im Eintrittsgas

I = Vol.-% Gehalt an CO + H₂ im Austrittsgas

B = Faktor für Reinformethan im gefundenen Methanvolumen
(s. Anmerkung)

n = Mittelwert für das Verhältnis H : C in den gebildeten KW ohne Methan (s. Anmerkung)

C-Zahl = die bei der Orsatanalyse gefundene mittlere C-Zahl des Gemisches von Methan und höheren KW

R = Restvolumen des Austrittsgases, bezogen auf das Volumen des Eintrittsgases (Synthesegas). R kann auf zwei verschiedene Arten ermittelt werden:

RH = durch direkte Messung bzw. als RMr durch direkte Messung und Umrechnung auf Normalbedingungen

RS = durch Berechnung aus den N₂-Gehalten von Eintrittsgas (N₂) und Austrittsgas (N₂);

$$RS = N_2 / N_2$$

- a = verbrauchtes Kohlenmonoxid = $CO - R \cdot CO$
 b = verbrauchter Wasserstoff = $H_2 - R \cdot H_2$
 c = gebildetes Methan = $R \cdot CH_4 \cdot B - CH_4 \cdot B$
 d = gebildetes Kohlendioxid = $R \cdot CO_2 - CO_2$
 U = $(CO+H_2)$ -Umsatz in % von I $U = \frac{a+b}{I} \cdot 100$
 MV = $(CO+H_2)$ -Umsatz zu Methan, $MV = \frac{4 \cdot c}{a+b} \cdot 100$
 ausgedrückt in % des insgesamt verbr. $(CO+H_2)$
 A = Ausbeute an KW $(CH_2)_n$ (ohne CH_4) in g/Nm^3 eingesetzten Synthesegases

$$A = 0,893 (5 a + b - 4 (2c + d))$$

Anmerkungen zu einigen Zeichenerklärungen

- B - Wird in dem durch Orsatanalyse gefundenen %-Gehalt an C_2H_{2n+2} eine größere C-Zahl als 1,05 ermittelt, so muß dieses Volumen auf "Reinmethan" mit dem Faktor B umgerechnet werden. Für B gilt dabei folgende Regel:

C-Zahl 1,00 - 1,05	B = 1,0
C-Zahl 1,05 - 1,15	B = 0,9
C-Zahl > 1,15	B = 0,85

- A - Die Ausbeute A gibt an, wieviel g KW der mittleren Zusammensetzung $(CH_2)_n$ (ohne CH_4) je Nm^3 eingesetzten Synthesegases gebildet werden. Die Ausbeute enthält auch diejenigen KW, die durch H_2O -Abspaltung aus sauerstoffhaltigen Verbindungen entstanden sind. Nach der Gleichung



stellen 208 g $(\text{CH}_2)_n$ pro eingesetztem Nm^3 Synthesegas das Maximum der Ausbeute dar. Die Synthesegaszusammensetzung muß angegeben werden.

Für die heutige Zielsetzung reicht die Angabe der Ausbeute allein nicht aus, sie sollte durch Aufschlüsselung der Anteile an gebildeten Alkanen und Alkenen sowie durch Angabe des zugleich gebildeten CO_2 und CH_4 ergänzt werden. Ausbeuteangaben sind auf ganze Zahlen aufzurunden.

In Klein- oder Kurzversuchen können Umsatz und Ausbeute durch Kohlenstoffabscheidung im Reaktor verfälscht werden.

Der Wert von A wird durch eine Rechenoperation aus der Analyse des Abgases nach Abscheidung der Flüssigprodukte errechnet. Er sollte von Zeit zu Zeit durch eine Bilanzierung der Flüssigprodukte und der in den Abgasen enthaltenen Produkte überprüft werden.

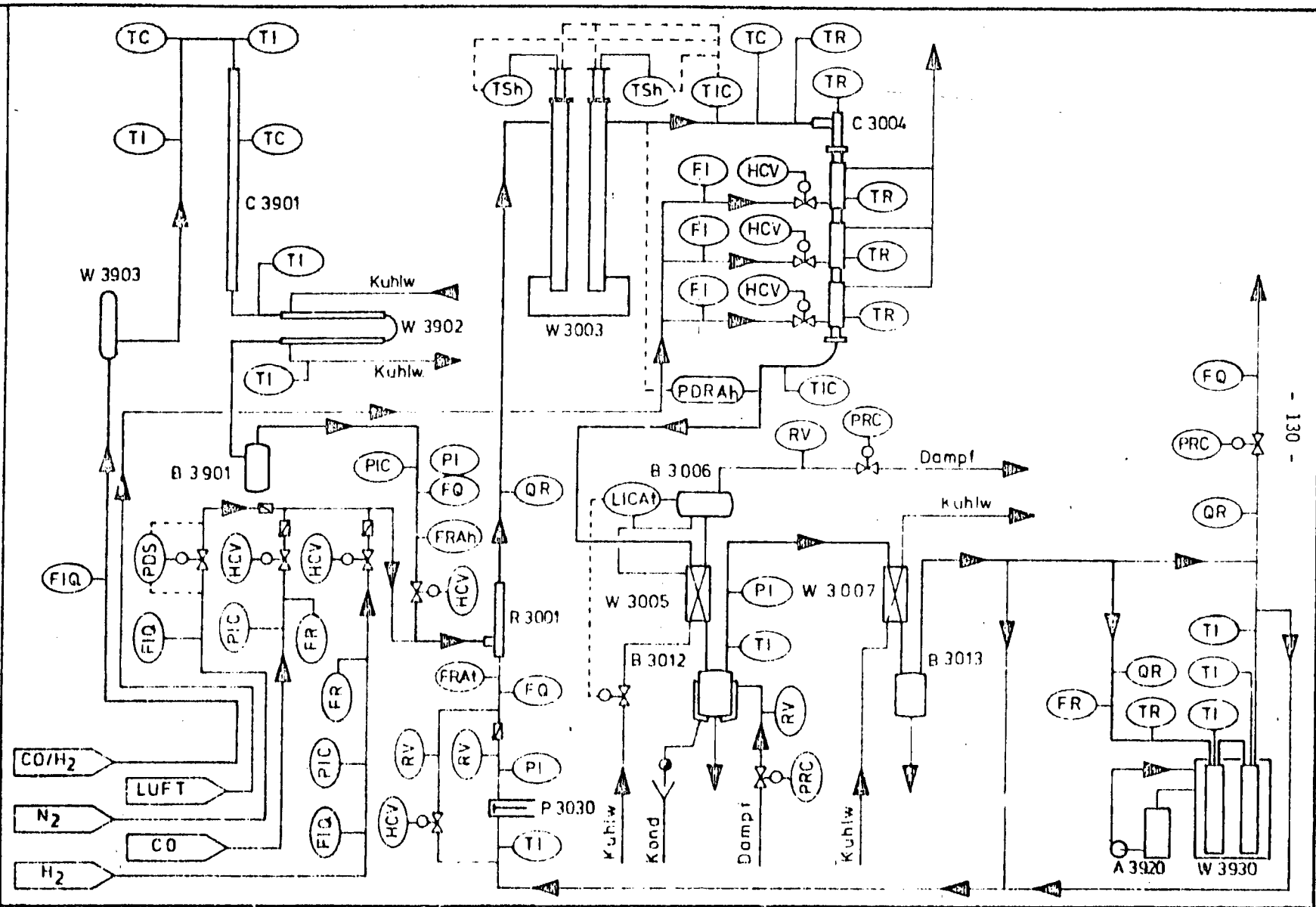
- n - Die Angabe des mittleren C-H-Atomverhältnisses in den gebildeten KW (ohne Methan!) ist für Berechnungen im allgemeinen nicht erforderlich und kann durch GC-Analyse und Kennzahlen besser ausgedrückt werden. Für die früheren Syntheseveruche ($\text{CO} : \text{H}_2$ wie 1 : 2) lag n etwa zwischen 2,0 und 2,3. Berechnungsbasis für n:

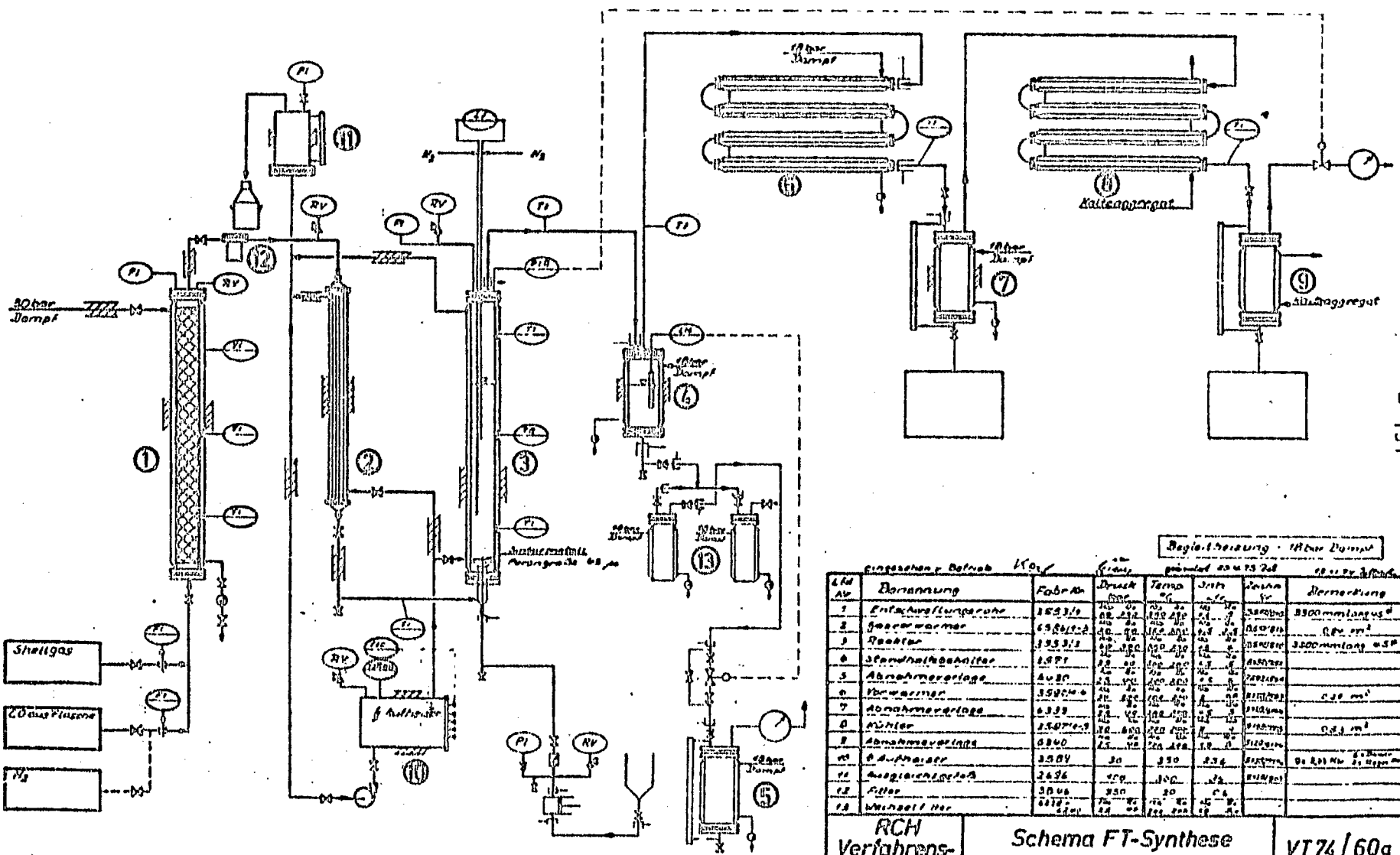
$$n = 2 \frac{(b + 2 d) - (a + 2 c)}{a - (c + d)}$$

Anlage 2: Schema FT-Synthese Gasphase

Schema FT-Synthese Sumpphase

Verfgrensschemo F I - Synthese
 - Gasphase -





Regelheizung - 10 bar Dampf

Id. Nr.	Benennung	Fabr. Nr.	Druck bar	Temper. °C	Umfang m	Stamm Nr.	Bemerkung
1	Erfassungsturbine	1553/9	10	150	10	1553/9	3300 mm lang u. 8"
2	Gaswärmer	1526/12	10	150	10	1526/12	800 mm
3	Reaktor	1553/3	10	150	10	1553/3	3300 mm lang u. 8"
4	Standhaltebehälter	1597	10	150	10	1597	
5	Abnehmeranlage	1507/3	10	150	10	1507/3	
6	Wärmer	1597/4	10	150	10	1597/4	0,3 m ³
7	Abnehmeranlage	1533	10	150	10	1533	
8	Abnehmeranlage	1507/3	10	150	10	1507/3	0,3 m ³
9	Abnehmeranlage	1540	10	150	10	1540	
10	0. d. Phase	1507	10	150	10	1507	0,3 m ³ u. 8"
11	Ausgleichsgefäß	1436	10	150	10	1436	
12	Filter	1506	10	150	10	1506	
13	Wärmer / Heizer	1517	10	150	10	1517	

RCH Verfahrenstechnik Schema FT-Synthese (Sumpphase) VT 74/60a

A. 5. 1. 8. 0. 0. 0. 3

Tabelle 1: Ti - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellungslos	Falltemperatur °C	Fall-pK-Wert
1	Host 977/1	-	-	-
2	"TT 65"	2 a	90	8,1
3	TT 21	2 a	~ 90	7,5
4	Si 37	-	-	-
5	Si 33	-	-	-
6	Si 35	-	-	-
7	Si 39	-	-	-
8	Si 5/1-70	-	-	-
9	Si 51	-	-	-
10	Si 53	-	-	-
11	Si 54	-	-	-
12	Si 59	-	-	-
13	Si 60	-	-	-
14	Si 61	-	-	-
15	Si 63	-	-	-
16	Si 31	-	-	-
17	Si 23	-	-	-
18	Si 27	-	-	-
19	Si 30	-	-	-
20	Si 32	-	-	-

Tabelle 2: Ti - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Fol.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion RT-Oberfläche	Anspringtemp.	Erstes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Alkane)	Temperatur
1	949	MSZ 977/1	600°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	270°C	~ 5 %	340°C
3	715	FT 81	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	240°C	~ 5 %	240°C
3	718	FT 81/1	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	270°C	~ 20 %	285°C
5	667	SiZ 33	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	310°C	29 %	350°C
6	673	SiZ 38	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	310°C	37 %	320°C
7	675	SiZ 39	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	300°C	33 %	320°C
8	642	SiZ 5/1	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	220°C	26 %	340°C
9	650	SiZ 51	350°C 4 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	250°C	28 %	250°C
10	748	SiZ 53	350°C 6 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	230°C	~ 16 %	240°C
15	770	SiZ 63	350°C 3 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	250°C	~ 18 %	240°C
16	651	SiZ 31	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	290°C	35 %	370°C
17	653	SiZ 28	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	340°C	~ 24 %	390°C
19	655	SiZ 30	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	350°C	-	390°C
20	660	SiZ 32	350°C 2 h H ₂ -V/V ₀ = 2000	400°C	~ 20 %	430°C

*) geschätzte Umätze und angenommene Mol-Verteilungen

Tabella 3:

V - enthaltende Katalysatoren ; Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellung	Fälltemperatur	Fäll-pH-Wert
1	"FT 35"	Tränkungkatalysator		
2	FT 117	1 c	70°C	4,1
3	FT 118	1 c	70°C	4,0
4	FT 115	1 c	80°C	5,3
5	FT 116	1 c	70°C	4,0
5	FT 116/1	1 c	75-76°C	3,9
6	FT 122	1 c	70°C	4,0
7	FT 13	2 a	80°C	10,9
8	FT 11	2 a	90°C	7,0
9	FT 15	2 a	95-90°C	6,7
10	FT 16	2 a	90°C	6,7
11	"FT 34"	2 a	90°C	8,2 V_2O_5 zugesetzt
12	"FT 34"	2 a	90°C	8,1 "
13	"FT 87"	2 a	90°C	8,2 "
14	FT 113	1 b	70°C	3,7
14	FT 113/1	1 a	70°C	3,7
14	FT 113/2	1 a	70°C	3,8
15	FT 114	1 c	70°C	3,6
16	FT 173	1 b	70°C	6,2
17	FT 173/2	2 b	70°C	6,2
18	FT 173/3	1 a	70°C	6,2
19	FT 173/4	2 a	70°C	6,3
20	FT 174	1 b	70°C	6,3
21	FT 176	1 c	75°C	6,2
22	FT 176/1	1 c	75°C	6,2
23	FT 180	1 a	75°C	6,2
23	FT 180/1	1 c	75°C	6,9
23	FT 180/2	1 c	75°C	6,4
23	FT 180/3	1 c	75°C	6,1
24	FT 180/7	1 c	75°C	6,3
25	FT 183	1 a	60°C	6,2
26	FT 184	1 a	70°C	6,2
27	FT 190	1 a	75°C	6,3
28	FT 190 A	1 a	75°C	6,2
29	FT 190 A'	1 a	75°C	6,2
30	FT 191	1 a	75°C	6,2
31	FT 190 B	1 a	75°C	6,2

Tabelle 3:

Änderung: - Seite 4 -

V - enthaltende Katalysatoren : Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellung	Fülltemperatur	Füll-pH-Wert
32	FT 191 A	1 a	75°C	6,2
33	FT 197	1 a	80°C	6,2
34	FT 198	1 a	80°C	6,2
35	FT 19	2 a,a	-	9,5
36	FT 20	2 a,a	90°C	7,8
37	FT 21	2 a,a	90°C	7,8
38	"FT 33"	2 a	90°C	8,2 V_2O_5 zugesetzt
39	FT 181	1 a	75°C	6,2
40	FT 182	1 a	75°C	6,3
41	FT 183	1 a	70°C	6,2
42	FT 200	1 b	80°C	6,2
43	FT 201	1 a	80°C	6,2
44	FT 6	2 a	80-90°C	10,0
45	FT 15	2 a	= 90°C	6,7
46	FT 17	2 a	= 95°C	7,5
47	FT 32	2 a	90°C	8,1 V_2O_5 zugesetzt
48	FT 31	2 a	90°C	8,0
49	FT 2	2 a	95°C	6,7
50	FT 4		95°C	7,5
51	Stn 17			
52	Stn 19			
53	Stn 35			
54	Stn 10			
55	Stn 9			
56	Stn 15			
57	Stn 4			
58	Stn 89			
59	Stn 83			
60	Stn 90			
61	Stn 16			
62	Stn 55			X Cl-Zusatz
63	Stn 56			
64	Stn 57			
65	Stn 58			
66	Stn 75			
67	Stn 77			
68	Stn 85			
69	Stn 87			

Tabelle 3:

enthaltende Katalysatoren ; Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellweise	Fälltemperatur	Fäll-pH-Wert
71	Sin 93			
72	Sin 94			
73	Sin 95			
74	Sin 104			
75	Sin 105			
76	Sin 106			
77	Sin 107			
78	Sin 108/1	Fe ₃ O ₄ -Alan-1004-Kra		
79	Sin 109	" " " "		
80	Sin 110	" " " "		
81	Sin 111			
82	Sin 112			
83	Sin 113			
84	Sin 114			
85	Sin 115			
86	Sin 116			
87	Sin 117			
88	SE 1	Schmelz-Katalysator (3 h, 1000°C)		
89	Sin 91			
90	Sin 18			
91	Sin 79			
92	Sin 80			
93	Sin 25			
94	Sin 62			
95	Sin 68			
96	Sin 69			
97	Sin 50			
98	Sin 52			
99	FT-190 B	1 a	50°C	6,2
100	FT-191 A	1 a	50°C	6,2
101	Sin 16/32	-	-	-
102	Sin 94	-	-	-
103	FT-200	1 a + b	50°C	6,2
104	FT-201	1 c	50°C	6,2
105	Sin 111	-	-	-
106	Sin 117	-	-	-
107	Sin 16/32	-	-	-
108	Sin 94	-	-	-
109	FT-190/17018	1 c	50°C	6,2

Anlage 3: - Seite 6 -

Tabell 3: V - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellung	Fälltemperatur	Fäll-pH-Wert
110	FT-18a/17+18	1 a	25°C	6,2
111	Si ₂ 94/8	-	-	-
112	Si ₂ 16/28	-	-	-
113	Si ₂ 94/8	-	-	-
114	Si ₂ 16/28	-	-	-
115	Si ₂ 16/28	-	-	-
116	Si ₂ 94/8	-	-	-
117	Si ₂ 16/28	-	-	-
118	Si ₂ 94/8	-	-	-
119	Si ₂ 16/32	-	-	-
120	Si ₂ 94/8	-	-	-
121	Si ₂ 16/32	-	-	-
122	Si ₂ 94/13	-	-	-

V - enthaltende Katalysatoren + Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion: RT-Ober- fläche	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
2	827	FT-117	350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	bei 240°C Differenzdruck Versuch beendet	24 %	245°C
3	839	FT-118	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	260°C	23 %	260°C
4	826	FT-115	350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	270°C	20 %	285°C
9	874	FT-15	520°C 2 h H ₂ -V/Va = 1000	360°C	~ 24 %	360°C
12	682	FT-54	600°C 2 h H ₂ 350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	300°C	~ 25 %	310°C
12	924	FT-54	450°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000 27,2 m ² /g	270°C	~ 43 %	310°C
14	821	FT-113	350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	250°C	16 %	265°C
18	996	FT-173/3	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	260°C	34 %	330°C
19	997	FT-173/4	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	260°C	41 %	330°C
21	1010	FT-176	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	250°C	34 %	310°C
22	1011	FT-176/1	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	250°C	27 %	290°C
23	1040	FT-180	450°C 4 h H ₂ -V/Va = 1000	250°C	36 %	290°C
23	1041	FT-180	250°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	260°C	24 %	260°C

Pos.	Vorgabe-Nr.	Katalysator	Bedingungen 250-300- filts	Anspringtemp.	Erstes Ergebnis Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
23	1027	Fe-15	450°C 2 h E ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000 63,7 m ³ /h	240°C	44 %	240°C
23	1029	Fe-16	250°C 2 h E ₂ 250°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000	270°C	60 %	300°C
23	1023	Fe-15	420°C 2 h E ₂ 420°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000	260°C	31 %	270°C
25	1044	Fe-15	420°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000	250°C	20 %	320°C
26	1045	Fe-15	250°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000	260°C	30 %	300°C
39	1031	Fe-131	420°C 2 h E ₂ 420°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000 47,2 m ³ /h	250°C	23 %	250°C
40	1032	Fe-132	420°C 2 h E ₂ 420°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000 62,3 m ³ /h	270°C	13 %	290°C
41	1046	Fe-133	420°C 2 h E ₂ 420°C 4 h H ₂ -V/2h = 2000	260°C	30 %	340°C
45	570	Fe-13	300°C 2 h H ₂ -V/2h = 1000	350°C	~ 65 %	370°C
49	545	Fe-2	300°C 2 h H ₂ -V/2h = 1000	300°C	~ 25 %	300°C
50	547	Fe-4	300°C 2 h H ₂ -V/2h = 1000	300°C	13 %	300°C
51	555	Fe-17	300°C 2 h H ₂ -V/2h = 1000	310°C	~ 25 %	320°C

No.	Verwendb.-Nr.	Katalysator	Reaktion K ₂ O- $\frac{V}{D}$ - Flüssig	Anspringtemp.	Ester Erträge	
					Selektivität (gasförmige Ester)	Temperatur
56	581	Al ₂ 15	525°C 2 h H ₂ -V/D = 1000	250 - 255°C	~ 25 %	250 - 255°C
57	555	Al ₂ 6	525°C 2 h H ₂ -V/D = 1000	250°C	~ 14 %	260°C
58	973	Al ₂ 89	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	250°C	29 %	240°C
59	973	Al ₂ 85	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	250°C	~ 41 %	250°C
61	814	Al ₂ 16/10	525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	275°C	22 %	335°C
61	772	Al ₂ 12/10	525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000 525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	250°C	20 %	220°C
61	520	Al ₂ 16	525°C 2 h H ₂ -V/D = 1000	270°C	35 %	320°C
61	470	Al ₂ 12/10	525°C 2 h H ₂ -V/D = 1000	260°C	37 %	320°C
61	813	Al ₂ 16/14	525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	250°C	32 %	275°C
61	852	Al ₂ 16/3	600°C 15 h H ₂ -V/D = 2000	260°C	23 %	290°C
61	839	Al ₂ 16/3	450°C 4 h H ₂ -V/D = 2000 450°C 9 h H ₂ -V/D = 2000	260°C	20 %	290°C
62	784	Al ₂ 35	525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	265°C	50 %	265°C
63	541	Al ₂ 35	600°C 2 h 525°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	270°C	21 %	275°C
64	920	Al ₂ 37	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/D = 2000	260°C	36 %	250°C

No.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reaktion Zeit-Dauer- fläche	Anspringtemp.	Eutekt. Gemische	
					Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
64	968	Sia 57	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	240°C	38 g	270°C
65	969	Sia 53	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	230°C	25 g	260°C
66	842	Sia 74	600°C 2 h 350°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	270°C	~ 22 g	330°C
67	825	Sia 77	350°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	270°C	33 g	295°C
69	961	Sia 87	450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	bis 450°C kein Anspringen		
70	977	Sia 92	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	250°C	~ 70 g	250°C
71	978	Sia 93	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	250°C	29 g	260°C
72	991	Sia 94	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	240°C	48 g	300°C
72	1038	Sia 94	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/v ₂ = 10000	240°C	27 g	250°C
72	1039	Sia 95	450°C 2 h H ₂ 450°C 6 h H ₂ -V/v ₂ = 2000	240°C	36 g	270°C

Tabelle 4: A. B. I. N. G. 2: - Seite 11 - V - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion KZ-Dauer- Fläche	Absorptions- temp.	Bestes Ergebnis Selektivität: (gasförmige Elefina)	Temperatur
72	1037	SiA 94	250°C 2 h H ₂ 250°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	260°C	33 %	270°C
72	935	SiA 94	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000 25,3 g ² /g	250°C	67,9 %	310°C
73	935	SiA 95	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	240°C	18,2 %	260°C
76	1067	SiA 106	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	240°C	35,8 %	240°C
77	1063	SiA 107	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	240°C	38,2 %	240°C
78	1064	SiA 108/1	570°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	250°C	45,8 %	330°C
78	1065	SiA 108/1	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	250°C	45,4 %	300°C
81	1073	SiA 111	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	255°C	64 %	295°C
82	1071	SiA 112	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	250°C	14 %	350°C
83	1072	SiA 113	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	270°C	11 %	280°C
84	1074	SiA 114	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ -V/T ₂ = 2000	250°C	29 %	260°C

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Exposition Temperatur Fläche	Anspringtemp.	Reaktionsergebnis	
					Selektivität (gasförmige Elofine)	Temperatur
85	1079	Stn 115	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	240°C	43,1 %	260°C
85	1080	Stn 116	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	250°C	-	-
88	730	Stn 1	320°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	300°C	52 %	320°C
89	976	Stn 91	450°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	250°C	42 %	260°C
90	995	Stn 18	510°C 2 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 1000	550°C	~ 33 %	550°C
91	935	Stn 79	650°C 4 h H ₂ 110°C 17 D H ₂ 450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	310°C	50 %	350°C
92	936	Stn 60	600°C 2 h H ₂ 450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	350°C	~ 34 %	400°C
93	643	Stn 23	350°C 2 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	250°C	~ 19 %	310°C
94	778	Stn 62	350°C 3 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	270°C	43 %	275°C
97	849	Stn 50	bei 600°C Anspringtemp. 350°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	270°C	30 %	275°C
98	747	Stn 32	600°C 2 h H ₂ 350°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	275°C	~ 25 %	295°C
101	1091	Stn 16/32	450°C 4 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	~ 280°C	21,7 %	315°C
102	1093	Stn 94	450°C 2 h H ₂ E ₂ -V/Vh = 2000	~ 240°C	23,9 %	270°C

Tabelle 4: V - enthaltende Katalysatorm: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion RT-Ge- fläche	Anspringtem.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Olefin)	Tempera- tur
105	1098	Sin 111	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 230°C	20,1 %	240°C
106	1099	Sin 117	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 240°C	8,3 %	250°C
107	1100	Sin 16/32	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 250°C	24,8 %	280°C
108	1105	Sin 94	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 250°C	30,6 %	280°C
109	1107	FT-180/17+18	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 240°C	19,8 %	260°C
110	1108	FT-180/17+18	250°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 250°C	14,8 %	250°C
111	1126	Sin 94/8	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 240°C	26,4 %	250°C
112	1130	Sin 16/28	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 260°C	21,4 %	265°C
113	1131	Sin 94/8	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 250°C	27,9 %	265°C
114	1125	Sin 16/28	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 240°C	16,1 %	250°C
115	1138	Sin 16/28	520°C 8 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	} bei 335°C erhalten	14,2 %	335°C
116	1139	Sin 94/8	520°C 8 h H ₂ -V/V ₂ = 2000		15,4 %	335°C
117	1140	Sin 16/28	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	32,8 %	250°C
118	1141	Sin 94/8	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 250°C	33,9 %	260°C
119	1144	Sin 16/32	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 300°C	30,6 %	310°C
121	1166	Sin 16/32 2 h, 680°C, kalkiniert	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 330°C	3,5 %	330°C
122	1167	Sin 94/13 2 h, 680°C, kalkiniert	450°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	~ 320°C	33,1 %	330°C

*) geschätzte Umätze und angenommene Molverteilungen

A.B.L.A.G.S. 3:

- Seite 14 -

Tabelle 5: Cr - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellweise	Fülltemperatur	Füll-g-Wert
1	FT 97	1 e	80°C	7,0
2	FT 97 b	1 e	80°C	7,5
3	FT 98	1 b	80°C	7,4
4	FT 97 a	1 c	80°C	6,5
5	FT 164	2 b	80°C	7,0
6	FT 155	2 b	80°C	7,0
7	FT 156	2 b	80°C	7,0
8	FT 162	2 b	80°C	7,0
9	FT 163	2 b	80°C	7,0
10	FT 100	1 b	80°C	7,5
11	FT 101	1 b	80°C	7,5
12	FT 22	1 e	90°C	7,8
13	FT 13	2 e	90 - 95°C	6,7
14	FT 35	2 a	90°C	~ 7,0
15	FT 158	2 b	81°C	7,1
16	FT 23	1 e	90°C	7,8
17	FT 14	1 e	85°C	7,9
18	FT 12	1 e	80 - 75°C	7,6 - 7,5
19	Bin 13	-	-	-
20	Bin 7	-	-	-
21	Bin 35	-	-	-
22	Bin 14	-	-	-

Tabelle 6: Cr - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reaktions- RT-Über- fläche	Anspringtemp.	Beob. Ergebnis Selektivität (gasförmige Glykole)	Temperatur
5	92a	FT 164	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	320°C	~ 50 g	320°C
6	904	FT 155	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	270°C	~ 40 g	300°C
7	905	FT 155	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	~ 24 g	270°C
9	917	FT 163	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	340°C	~ 50 g	340°C
13	579	FT 13	500°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	350°C	~ 65 g	370°C
14	591	FT 35	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	490°C	-	490°C
15	915	FT 154	450°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	~ 49 g	270°C
16	611	FT 23	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	250°C	~ 3 g	250°C
17	58A	FT 14	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	250°C	~ 10 g	310°C
19	571	81a 13	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	~ 340°C	~ 30 g	340°C
20	565	81a 7	520°C 2h H ₂ -V/V ₂ = 1000	310°C	~ 43 g	310°C
21	637	81a 33	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	380°C	41,7 g	400°C
22	573	81a 10	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	460°C	~ 15 g	590°C
25 a	915	FT 154	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	26 g	270°C

^{*)} geschätzte Gewichte und angenommene Mol-Verteilung

Tabella 71. Ho - enthaltende Katalysatoren: Herstellungs

Pos.	Katalysator	Herstellungsweg	Filtertemperatur	Filterwert
1	"FT 8"	Zinkungskatalysator	-	-
2	-	Zinkungskatalysator	-	-
3	FT 7	1 o/s	75°C	6,9
4	"FT 9"	Zinkungskatalysator	-	-
5	FT 10a	2 a	80°C	7,7
6	FT 121	2 a	90 - 85°C	4,0
7	FT 21/1	2 a	90 - 85%	4,0
8	FT 127	2 a	80°C	7,7
9	FT 128	2 a	80°C	7,7
10	FT 144	2 a	80°C	7,0
11	FT 175	2 c	60 - 85°C	6,9
12	FT 175/1	2 c	60 - 90°C	6,9
13	FT 175/2	2 c	60 - 90°C	6,9
14	FT 175/3	2 a	60 - 90°C	6,9
15	FT 175/4	2 c	60 - 90°C	6,9
16	FT 175/5	2 c	60 - 90°C	6,9
17	FT 88	2 c	80°C	7,5
18	FT 89 bzw. 89/1	2 a	80°C	7,7
19	FT 89/3	2 a	90°C	8,4
20	FT 89/4	2 a	90°C	8,2
21	FT 89/5	2 a	90°C	8,2
22	FT 89/6	2 a	80°C	3,9
23	FT 89/7	2 a	90°C	4,0
24	FT 89/8	2 a	90°C	4,0
25	FT 89/9	2 a	80°C	7,7
26	FT 110	2 c	~ 100°C	2,8
27	FT 166	1 c	50 - 90°C	7,0
28	FT 166/1	1 c	60 - 90°C	7,2
29	FT 166/2	1 c	60 - 90°C	7,0
30	FT 166/3	1 c	60 - 80°C	6,9
31	FT 166/4	1 c	60 - 80°C	7,0
32	FT 166/5	1 c	60 - 85°C	7,0
33	FT 199	2 a	80°C	7,0
34	FT 211	2 c	95°C	4,0
35	FT 212	2 a	90°C	4,0
36	FT 1	1 c	90°C	5,4
37	FT 108	2	95°C	0,75
38	FT 106	2 c	80°C	7 - 7,5

Tabelle 7: Mo - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellweise	Falltemperatur	Fall-pH-Wert
26	FT 105	2 e	80°C	7 - 7,5
27	FT 113	1 c	70°C	3,7
28	FT 113/1	1 a	70°C	3,7
28	"	1 a	70°C	3,8
29	FT 114	1 c	100°C	3,6
30	FT 145	2 a	80°C	7,0
31	FT 146	2 a	80°C	7,0
32	FT 145/1-2	2 a	80°C	7,0
33	FT 148	2 a	80°C	7,0
34	FT 149	2 b	80°C	7,0
35	FT 150	2 b	80°C	7,1
36	FT 103	2 a	80°C	8,5
37	FT 3	2 a	95°C	7,5
38	Sin 81	-	-	-
39	Sin 82	-	-	-
40	Sin 82/1	-	-	-
41	Sin 84	-	-	-
42	Sin 70	-	-	-
43	Sin 70/1	-	-	-
44	Sin 70/2	-	-	-
45	Sin 71	-	-	-
46	Sin 72	-	-	-
47	Sin 83	-	-	-
48	Sin 85	-	-	-
49	Sin 86	-	-	-
50	Sin 77	-	-	-
51	Sin 77	-	-	-

Tabelle 5: Mo - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Fca.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion BET-Ober- fläche	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Glucose)	Temperatur
1	559	FT-8	520°C 2 h H ₂ -V/Va = 1000	350°C	-	380°C
2	543	Mo-Al ₂ O ₃	600°C 2 h H ₂ -V/Va = 500	500°C	-	500°C
4	560	FT-9	520°C 2 h H ₂ -V/Va = 1000	350°C	~ 15 %	455°C
5	806	FT-12a	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	Differenzdruck ab Synthesebeginn		
6	807	FT-12a	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	225°C	30 %	255°C
7	808	FT-12/1	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	215°C	14 %	215°C
8	802	FT-127	350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	210°C	16 %	210°C
9	823	FT-128	350°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	210°C	19 %	210°C
11	752	FT-83	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	230°C	~ 15 %	230°C
12	728	FT-83	300°C 3 h H ₂ -V/Va = 2000	200°C	~ 12 %	260°C
13	729	FT-89	300°C 5 h H ₂ -V/Va = 2000	200°C	~ 20 %	260°C
14	756	FT-89/1	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	270°C	23 %	290°C
15	755	FT-89/1	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	270°C	~ 26 %	290°C
16	743	FT-89	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	220°C	~ 44 %	250°C
16	751	FT-89	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	250°C	32 % 22 %	250°C
17	832	FT-89/9	350°C 2 h H ₂ -V/Va = 2000	250°C	14 %	250°C
18	771	FT-110	500°C 4 h H ₂ -V/Va = 2000	260°C	16 %	300°C

Tabelle 6: Mo - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion H ₂ -Ober- fläche	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Geflässe)	Temperatur
21	796	FT-111	500°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	260°C	7 B	380°C
22	544	FT-1	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	300°C	4 B	400°C
23	790	FT-108	500°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	270°C	8 B	340°C
24	797	FT-108	500°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	300°C	18 B	340°C
25	776	FT-104	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	~ 13 B*	335°C
26	777	FT-105	350°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	~ 16 B*	320°C
27	811	FT-113	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	16 B	305°C
28	785	FT-103	350°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	~ 22 B*	290°C
29	766	FT-103	350°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	~ 28 B*	290°C
30	546	FT-3	520°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 1000	400°C	~ 6 B*	400°C
31	964	SiA 82	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	240°C	43 B 22 B	250°C
32	807	SiA 70/2	500°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	~ 8 B*	230°C
33	788	SiA 71	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	260°C	11 B	330°C
34	789	SiA 72	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	260°C	11 B	300°C
35	802	SiA 73	500°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	310°C	~ 17 B*	350°C
36	805	SiA 77	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	270°C	36 B	300°C

*) geschätzte Umsätze und ungeordnete Mol-Verteilungen

A.B.I.S.G.S. 3:

- Seite 20 -

Tabelle 9: W - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Fos.	Katalysator	Herstellung	Fälltemperatur	Fäll-pH-Wert
1	FT 165	2 a	80°C	7,0
2	FT 152	2 a	80°C	7,0
3	FT 153	2 a	80°C	7,0
4	FT 160	2 a	80°C	7,0
5	FT 161	2 a	85°C	7,1
6	FT 205	2 a	80°C	6,1
7	FT 10	2 a	90°C	7,0
8	FT 151	2 a	80°C	7,0
9	FT 157	2 a	80°C	7,0
10	FT 158	1 a	70°C	7,0
11	FT 5	2 a	95°C	5,8
12	SiA 40	-	-	-
13	SiA 99	-	-	-
14	SiA 96	-	-	-
15	SiA 98	-	-	-
16	SiA 23	-	-	-
17	SiA 97	-	-	-

Tabelle 10: V - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pca.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reaktion ESt-Gesamtdose	Anspringtemp.	Erstes Ergebnis	
					Elektivität (gasförmige Gleits)	Temperatur
1	921	FT 153	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	~ 60 %	250°C
2	898	FT 152	350°C, 2 h tempora, dann: 3 h, 350°C, H ₂ -V/V ₂ = 2000	240°C	44 %	290°C
3	899	FT 153	350°C, 2 h tempora, dann: 3 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	28 %	270°C
4	909	FT 150	350°C, 1 h, tempora, dann: 3 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	25 %	280°C
4	911	FT 150	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	30 %	290°C
5	910	FT 161	350°C, 1 h, tempora, dann: 3 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	25 %	
5	912	FT 161	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	41 %	300°C
5	908	FT 151	350°C, 2 h, tempora, dann: 3 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000 230°C, 2 h, tempora, dann: 250°C, 3 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	28 %	270°C
5	901	FT 151	350°C, 2 h, tempora, dann: 3 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000 250°C, 2 h tempora, dann: 3 h, 250°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	230°C	~ 24 %	290°C
9	906	FT 157	350°C, 1 h, tempora, dann: 2 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	240°C	18 %	260°C
10	907	FT 158	350°C, 1 h tempora, dann: 2 h, 350°C H ₂ -V/V ₂ = 2000	240°C	8 %	270°C
11	605	FT 5	400°C 3 h H ₂ -V/V ₂ = 10000	250°C	~ 25 %	310°C
13	1005	Stn 99	450°C, 2 h, H ₂ überlagert 450°C, 2 h, H ₂ -V/V ₂ = 2000	240°C	65 %	310°C

Tabella 10: V - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Fca.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion RT- 200 - Flüssig	Anspringtemp.	Reaktionssystem	
					Selektivität (quantitative Olefin)	Temperatur
14	992	Si 96	45°C, 2 h, H ₂ -Überlagerung 45°C, 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	37 %	320°C
15	1004	Si 98	45°C, 2h H ₂ Überlagerung 45°C, 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	220°C	52 %	330°C
17	993	Si 97	45°C, 2h H ₂ Überlagerung 45°C, 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	250°C	55 %	320°C

*) gezeichnete V-anteile sind angenommene Mol-Verteilungen

Tab. 11: Mn - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Kerstellweise	Fälltemperatur °C	Fäll-pH-Wert
1	FT 57/1 - 2	1 a	70	3,6
2	FT 58	2 a	60	6
3	FT 59	1 a	100	7
4	FT 67	2 b	90	8,1
5	FT 66	2 a	90	7,7
6	FT 47	2 a	90	7,0
7	"FT 170"		Erkühlungsstadi	
8	"FT 192"		Erkühlungsstadi	
9	"FT 167"		Erkühlungsstadi	
10	FT 57	1 a	80	7,0
11	FT 97 a	1 c	80	6,5
12	FT 97 b	1 c	80	7,5
13	FT 180/3 - 5	1 c	90	7
14	FT 78	1 a	90	7,8
14	FT 78/1	1 c	90	7,7
14	FT 78/2	1 a	90	7,8
15	FT 150	1 a	87	7,1
16	FT 150/1	1 a	85	7,1
17	FT 95	1 a	90	7,8
18	FT 60	1 a	95	7,4
19	FT 65	2 a	100	~ 7,5
20	FT 64	2 b	95	7,5
21	FT 42			
22	FT 140	2 b	90	7,5
23	FT 141	2 a	95	7,5
24	FT 142	1 a	95	9,1
25	FT 159	1 a	85	7,2
26	FT 159/1	1 c	85	7,1
27	FT 159/2 - 3	1 a	87	7,2
28	FT 122	1 c	90	7,2
29	FT 122/1	1 c	90	7,4
30	FT 122/2	1 c	90	7,2
31	FT 122/4	1 c	85	7,1
31	FT 122/5	1 c	85	7,2
32	FT 122/6	1 a	85	7,1
32	FT 122/7	1 a	85	7,1
33	FT 125	1 a	90	7,2
34	FT 125/1	1 a	80	-

Tabelle 11: Mn - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Kristallgröße	Fülltemperatur °C	Füll-pH-Wert
35	FT 197	1 a	90	7,1
36	FT 197/1	1 a	85	7,1
37	FT 202	1 a	90	7,1
37 a	FT 202/1 - 2	1 b	70 - 95	7,1
38	FT 25	2 a	90	8,0
39	FT 93	2 a	90	7,8
40	FT 53	2 a	95	7 - 7,5
41	FT 101	1 b	85	7,5
42	FT 100	1 b	85	7,5
43	FT 72	2 a	90	7,9
44	FT 71	2 a	90	7,9
45	FT 70	1 a	90	7,8
46	FT 75	1 a	90	7,8
47	FT 74/1	1 a	90	7,8
48	FT 76	1 a	90	7,9
49	FT 77	1 a	90	7,8
50	FT 79	1 a	90	7,8
51	FT 73	2 a	85	7,5 - 7,7
52	FT 91	1 a	90	7,0
53	FT 94	1 a	90	7,7
54	FT 62	2 a	100	7,9
55	FT 65	2 a	95	7,5
56	FT 70	2 a	95	7,5
57	FT 69	2 a	90	7,9
58	FT 120		Kornstoff-Fällung	8,0
59	FT 125		Kornstoff-Fällung	8,0
60	"FT 131"		Fällungskornstoff	
61	"FT 132"		Fällungskornstoff	
62	"FT 137"		Träger: SiO_2 /2-4 in Sprühtrocknung	
63	"FT 138"		Träger: SiO_2 /2-4 in Sprühtrocknung + Al_2O_3 bei 1150°C	
64	MnO_2		in CO_2 -Fällung bei 500°C	
65	Si 47			
66	Si 41			
67	Si 35			
68	Si 30			
69	Si 37			
70	Si 40			
71	Si 100			
72	Si 78			

Tabelle 11: Mn - enthaltende Katalysatoren: Herstellung

Pos.	Katalysator	Herstellweises	Fälltemperatur °C	Fäll-pH-Wert
73	Sin 21			
74	Sin 43			
75	Sin 42			
76	Sin 1a1			
77	Sin 34			
78	Sin 2a			
79	Sin 2a/2			
8a	Sin 2a/6			
81	Sin 2a/8			
82	Sin 2a/9			
82 a	Sin 45			
83	Sin 25			
84	Sin 6			
85	"FT 192"			
86	FT 2a2	1 c	9a	7,1
87	FT 2a8	1 c	25	7,2
88	Kont 1a48/1	2 a	92 - 100	7,0
89	Kont 1a48/A 1	2 a	92 - 100	7,2
9a	Kont 1a48/1	2 a	92 - 100	7,0
91	Kont 1a48/A 1	2 a	92 - 100	7,2
92	Kont 1a48/1	2 a	92 - 100	7,0
93	Kont 1a48/A 1	2 a	92 - 100	7,2
93 a	KFT-1/A			
94	FT 2a5	1 c	85 - 95	7,1
95	MS-3			
96	KFT-2/3	kontinuierliche Fällung	2a	6,8 - 7,5
97	FT 2a6/2	2 a	2a	7,1

Trinkengehaltkatalysator

kontinuierliche Fällung

Molekulargewichtkatalysator

Tabelle 12: K₂ - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Foa.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion K ₂ -Oberfläche	Ansprungtemp.	Reines Ergebnis	
					Selektivität (ausgewogene Gleichen)	Temperatur
1	553	FZ-97	300°C 2 h H ₂ -V/VA = 1600	320°C	~ 37 %	340°C
2	557	FZ-98	300°C 2 h H ₂ -V/VA = 1000	320°C	~ 38 %	370°C
4	688	FZ-57	350°C 3 h H ₂ -V/VA = 2000	350°C	~ 3 %	350°C
5	690	FZ-56	350°C 2 h H ₂ -V/VA = 2000	350°C	~ 4 %	350°C
6	607	FZ-47	400°C 2 h H ₂ -V/VA = 2000	420°C	~ 42 %	430°C
13	706	FZ-80	350°C 2 h CO-V/VA = 1200	270°C	~ 30 %	260°C
			350°C 2 h H ₂ -V/VA = 1500		29 %	270°C
13	705	FZ-80	350°C 2 h H ₂ -V/VA = 2000	250°C	~ 27 %	260°C
14	707	FZ-79	350°C 2 h CO-V/VA = 1200	270°C	~ 28 %	265°C
			350°C 2 h H ₂ -V/VA = 1500			
14	708	FZ-79	350°C 2 h CO-V/VA = 1200	305°C	28 %	315°C
17	799	FZ-92/1	270°C 2 h CO-V/VA = 1200	270°C	21 %	290°C
			270°C 2 h H ₂ -V/VA = 1500			
18	672	FZ-60 V ₂ A-Beaktor	270°C 2 h CO-V/VA = 1200	280°C	41 %	315°C
			270°C 2 h H ₂ -V/VA = 1500		37 %	365°C
21	598	FZ-42	300°C 2 h H ₂ -V/VA = 1600	350°C	~ 9 %	410°C
22	855	FZ-140	350°C 4 h CO-V/VA = 1200	260°C	37 %	315°C
23	866	FZ-141	350°C 4 h CO-V/VA = 1200	350°C	~ 63 %	350°C

A.B.L.A.B.C. 2: - Seite 27 -

Tabelle 12: Mo - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion BET-Oberfläche	Anspringtemp.	Bestes Erg. 10	
					Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
24	826	FT-142	350°C 4 h CO-V/V ₂ = 1200 350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	240°C	~ 23 %	250°C
25	845	FT-122	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200 270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	300°C	25 %	310°C
28	846	FT-122	ohne Reduktion	310°C	16 %	355°C
28	817	FT-122	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200 270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	240°C	31 %	250°C
33	812	FT-123	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200 270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	240°C	14 %	315°C
37		FT-202	320°C 6 h CO-V/V ₂ = 1200	220°C	46 %	220°C
37 a ^x		FT-205/1-2	320°C 6 h CO-V/V ₂ = 1200 320°C 6 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	235°C	~ 50 %	240°C
39	732	FT-93	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200 270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	240°C	~ 32 %	330°C
40	612	FT-53	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	310°C	~ 23 %	370°C
40	623	FT-53	350°C 4 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	310°C	~ 40 %	360°C
40	709	FT-77	270°C 16 h CO-V/V ₂ = 1200 270°C 12 h H ₂ -V/V ₂ = 1500	260°C	~ 23 %	320°C

Tabelle 12: Mn - enthaltende Katalysatoren; Versuchsergebnisse

Fos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion BET-Oberfläche	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
50	710	FT-79	270°C 15 h CO-V/V ₀ = 1200	260°C	~ 2 %	320°C
			270°C 12 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
52	731	FT-9*	270°C 24 h CO-V/V ₀ = 1200	240°C	~ 33 %	360°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
54	684	FT-52	270°C 24 h CO-V/V ₀ = 1200	285°C	29 %	365°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
54	685	FT-62	270°C 24 h CO-V/V ₀ = 1200	345°C	22 %	365°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
55	702	FT-68 b	350°C 22 h CO-V/V ₀ = 1200	260°C	~ 24 %	330°C
			350°C 12 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
56	703	FT-70	350°C 22 h CO-V/V ₀ = 1200	250°C	22 %	350°C
			350°C 12 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
57	700	FT-69	350°C 17 h CO-V/V ₀ = 1200	260°C	23 %	320°C
			350°C 17 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
58	857	FT-134	270°C 24 h CO-V/V ₀ = 1200	240°C	~ 9 %	260°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			
60	854	FT-131*	270°C 24 h CO-V/V ₀ = 1200	260°C		260°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₀ = 1500			

Tabelle 12: Ni - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Pos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
			RHT-Oberfläche		Selektivität (gasförmige Olefin)	Temperatur
60	854	"72-131"	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200	260°C	-	260°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500			
61	855	"72-132"	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200	270°C	43 %	295°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500			
62	856	"72-137"	270°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200	400°C	~ 41 %	400°C
			270°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500			
66	695	Sin 41	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	420°C	~ 39 %	420°C
67	687	Sin 35	350°C 5 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	350°C	33 %	440°C
68	677	Sin 36	400°C 1,5 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	410°C	~ 39 %	450°C
69	678	Sin 37	400°C 1,5 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	430°C	~ 30 %	450°C
70	696	Sin 40	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	420°C	28 %	420°C
71	835	Sin 70 Sinterung 800°C	350°C 24 h CO-V/V ₂ = 1200	260°C	~ 62 %	300°C
			350°C 24 h H ₂ -V/V ₂ = 1500			
72	600	Sin 21	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	260°C	~ 27 %	260°C
74	694	Sin 43	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	320°C	~ 64 %	320°C
75	693	Sin 42	400°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	300°C	~ 28 %	320°C
77	667	Sin 34	350°C 2 h H ₂ -V/V ₂ = 2000	310°C	~ 36 %	350°C

Tabelle 1) Mn - enthaltende Katalysatoren: Versuchsergebnisse

Fos.	Versuchs-Nr.	Katalysator	Reduktion BET-Oberfläche	Anspringtemp.	Bestes Ergebnis	
					Selektivität (gasförmige Olefine)	Temperatur
75	662	Sin 2c	400°C 1,5 h H ₂ -V/Vh = 2000	270°C	50 %	350°C
76	660	Sin 2c	400°C 1,5 h H ₂ -V/Vh = 2000	280°C	20 %	360°C
77	663	Sin 2c/2 ungesintert	350°C 2 h H ₂ -V/Vh = 2000	Katalysator zerfallen	-	-
78	664	Sin 2c/2 gesintert	350°C 2 h H ₂ -V/Vh = 2000	330°C	~ 44%	350°C
79	647	Sin 2c	350°C 2 h H ₂ -V/Vh = 2000	350°C	~ 34 %	400°C
80	662	FT-192*	300°C 2 h H ₂ -V/Vh = 2000	bei 500°C kein Synthesegas		
81	712	FT-2c2	320°C 6 h CO-V/Vh = 1200 320°C 6 h H ₂ -V/Vh = 1500	~ 210°C	45,8 %	220°C
82	713	FT-2c3	320°C 6 h CO-V/Vh = 1200 320°C 6 h H ₂ -V/Vh = 1500	220°C	26,2 %	230°C
83	713	Kat 1045/1	350°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000	~ 250°C	27,6 %	240°C
84	714	Kat 1045/A 1	350°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000	~ 250°C	43,6 %	320°C
85	715	FT-1/A	320°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000	~ 250°C	~ 50 %	250°C
86	713	FT-2c5	320°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000	~ 230°C	57,7 %	250°C
87	714	MS-3	310°C 5 h H ₂ -V/Vh = 2000	~ 360°C Synthesegas V/Vh = 250	~ 24%	380°C
88	715	FT-2/3	320°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000	bis 325°C kein Synthesegas, danach sofort Differenzdruck		
89	715	FT-2c6/2	320°C 4 h H ₂ -V/Vh = 2000			

1) Der Versuch (Fos. 37 a) wurde in einem mit einer Innenthermoelement-Messung ausstatteten und regelungstechnisch verbesserten Kleinreaktor an durch Al₂O₃-verdünnten Katalysator durchgeführt.

*) geschätzte Werte und angenommene Halverteilungen

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**

▲ **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
