



DE82750519

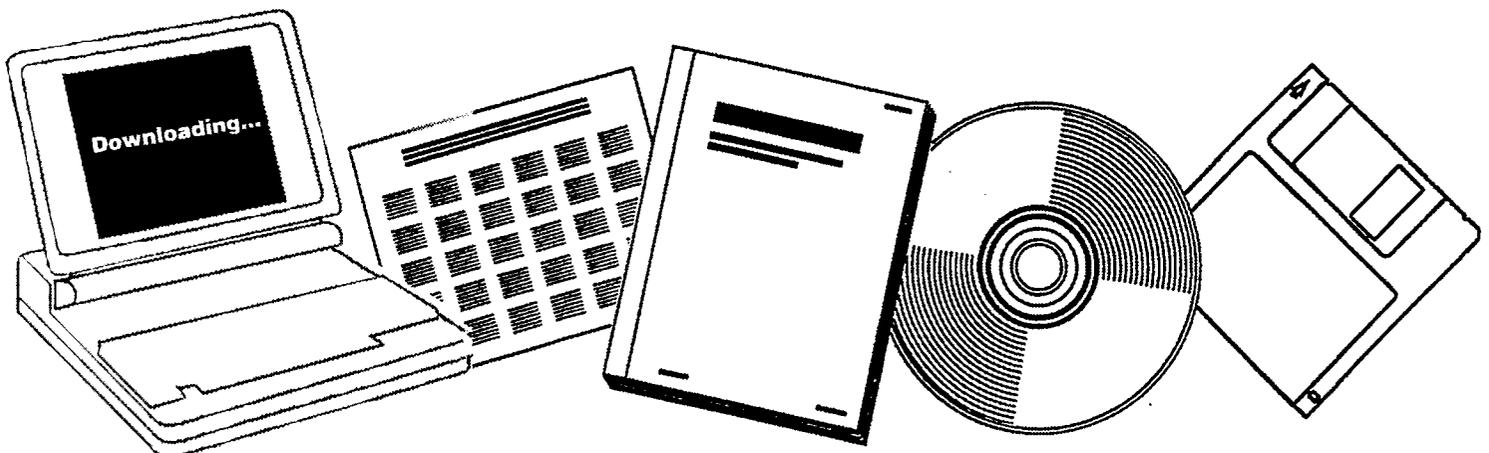
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

FUNDAMENTAL RESEARCH ON FISCHER-TROPSCH-SYNTHESIS

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

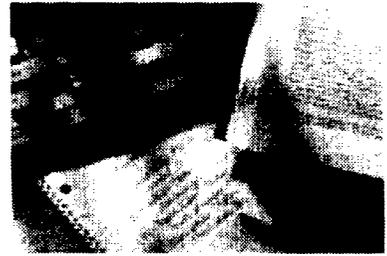
JAN 1982



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 provide 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



LEGIBILITY NOTICE

A major purpose of the Technical Information Center is to provide the broadest dissemination possible of information contained in DOE's Research and Development Reports to business, industry, the academic community, and federal, state and local governments.

Although a small portion of this report is not reproducible, it is being made available to expedite the availability of information on the research discussed herein.

BMFT-FB-T 82-020

DE82750519



Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 82-020

Technologische Forschung und Entwicklung
- Nichtnukleare Energietechnik -

Grundlagenforschung zur Fischer-Tropsch-Synthese

von

M. Ritschel
H.-W. Buschmann
W. Vielstich

MASTER

Institut für Physikalische Chemie der
Universität Bonn

Januar 1982

BMFT-FB-T 82-020

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 07247/824600/01
Telex 7826487 fize d

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 22,70 + MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

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

ISSN 0340-7608

BMFT-FB-T--82-020

DB82 750519

BMFT-FB-T 82-020

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 82-020

Technologische Forschung und Entwicklung

- Nichtnukleare Energietechnik -

Grundlagenforschung zur Fischer-Tropsch-Synthese

von

Manfred Ritschel

Hans-Wilhelm Buschmann

Wolf Vielstich

Institut für Physikalische Chemie der

Universität Bonn

Institutsleiter

Prof.Dr. W. Vielstich

Januar 1982

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, 7514 Leypoldshafen 2

1. Berichtsnummer BMFT-FB-T 82-020	2. Berichtstyp Abschlußbericht	3. Nichtnukleare Energietechnik
4. Titel des Berichts Grundlagenforschung zur Fischer-Tropsch-Synthese		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Ritschel, Manfred Buschmann, Hans-Wilhelm Vielstich, Wolf		6. Abschlußdatum Juli 1981
		7. Veröffentlichungsdatum Februar 1982
8. Durchführende Institution (Name, Adresse) Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn Wegelerstr. 12 5300 B o n n		9. Ber. Nr. Auftragnehmer -
		10. Förderungskennzeichen 03E1131B/ETS6005A
		11. Seitenzahl 108
		13. Literaturangaben 15
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		14. Tabellen 7
		15. Abbildungen 49
16. Zusätzliche Angaben Folgebericht zu BMFT-FB-T 80-034 - Grundlagenforschung an Katalysatoren für die Kohlenoxid-Hydrierung		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -		
18. Kurzfassung Ein korrekter Vergleich der Wirtschaftlichkeit von Kohleveredelungsverfahren (Bergius-Pier, Mobil-Oil, Fischer-Tropsch) ist nach derzeitigem Wissensstand nicht möglich. Die ökonomische Anwendung der FT-Synthese hängt davon ab, inwieweit die wertvollen Anteile (z.B. C ₂ -C ₄ -Olefine als Chemierohstoffe) der statistisch verteilten FT-Produkte erhöht werden können. Unser Ziel war es, den FT-Reaktionsablauf und die FT-Produktverteilung besser zu verstehen. Dazu führten wir Syntheseuntersuchungen im Labor-Festbettreaktor, Hydrier- und Hydrolyseexperimente mit FT-Katalysatoren (Fe-Basis) nach Synthesebetrieb sowie Ad- und Desorptionsmessungen von FT-Ausgangs- und Zwischenprodukten durch. Unsere Arbeiten führten zur Aufstellung eines FT-Reaktionsmechanismus mit primärer Kohlenstoffbildung, der die Ableitung der Kohlenwasserstoffverteilung im FT-Produkt erlaubt. Die Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Produktverteilungen bei Syntheseversuchen wird an einer Vielzahl von Produktspektren mit Katalysatoren auf Eisenbasis gezeigt.		
19. Schlagwörter Kohleveredelung, Fischer-Tropsch-Synthese, Reaktionsmechanismus, Produktverteilung, Fischer-Tropsch-Katalysatoren, Ad-/Desorptionsmessungen, Hydrolyse.		
20.	21.	22. Preis DM 22,70 + MWSt.

Document Control Sheet

1. Report No. BMFT-FB-T 82-020	2. Type of Report Final Report	3. Non-nuclear energy technology
4. Report Title Fundamental Research on Fischer-Tropsch-Synthesis		
5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Ritschel, Manfred Buschmann, Hans-Wilhelm Vielstich, Wolf		6. Report Date July 1981
8. Performing Organization (Name, Address) Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn Wegelerstr. 12 5300 B o n n		7. Publication Date February 1982
17. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		9. Originator's Report No. -
		10. BMFT-Reference No. 03E1131B/ETS6005A
		11. No. of Pages 108
		13. No. of References 15
		14. No. of Tables 7
		15. No. of Figures 49
16. Supplementary Notes Continuing report to BMFT-FB-T 80-034 - Fundamental Research on Catalysts for the Hydrogenation of Carbonmonoxide		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
14. Abstract <p>At the present state of knowledge a detailed comparison of the different processes of coal-refining (e.g. Bergius-Pier, Mobil-Oil, Fischer Tropsch) cannot be carried out.</p> <p>The economics of the Fischer-Tropsch synthesis highly depends on the enhancement of products of technical interest as C₂-C₄-olefines.</p> <p>To get new insights into the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction and the distribution of its reaction products on their C-numbers we did investigate the F.T.-synthesis in a laboratory scale reactor, the hydrogenation and the hydrolysis of F.T. catalysts, and the adsorption and desorption of reactands and intermediates.</p> <p>The investigation resulted in the formulation of a reaction mechanism involving carbidic C-atoms. From this mechanism the distribution of the reaction products can be deduced. The validity of this mechanism is demonstrated by the analysis of numerous F.T.-product spectra.</p>		
19. Keywords Coal Refining, Fischer-Tropsch Synthesis, Reaction Mechanism, Product-Distribution, Fischer-Tropsch Catalysts, Ad-/Desorption, Hydrolysis.		
20.	21.	22. Price DM 22,70

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Metallkunde GmbH, Kernforschungszentrum, D 7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Aufgabenstellung
2. Gründe für Abweichungen von Programmpunkten des Forschungsvorhabens
3. Untersuchungen im Festbettreaktor
 - 3.1 Einfluß der Syntheseparameter auf die FT-Produktpalette
 - 3.1.1 Temperaturabhängigkeit
 - 3.1.2 Druckabhängigkeit
 - 3.1.3 Einstellung des Gleichgewichtes der Produktpalette bei Änderung der Syntheseparameter
 - 3.2 Einfluß des Katalysators auf die FT-Produktpalette
 - 3.3 Kopplung der Olefingehalte in den C₂-C₄-KW-Fractionen bei Katalysatoren auf Eisenbasis
4. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese
 - 4.1 Hydrolytische Zersetzung von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb
 - 4.2 Hydrierung von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb
5. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der FT-Synthese im Bereich geringer Drucke
6. Der Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus mit atomarem Kohlenstoff als Zwischenprodukt
 - 6.1 Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus und die daraus abgeleiteten Kohlenwasserstoff-Produktpaletten
 - 6.2 Vergleich der theoretisch abgeleiteten mit den in praxi gefundenen FT-Produktpaletten
7. Wertung der Fischer-Tropsch-Synthese als Verfahren zur Kohleveredelung
8. Anhang
 - 8.1 Versuchsbeschreibung
 - 8.1.1 Festbett-Laborreaktor
 - 8.1.2 Reaktorbetrieb und Analytik
 - 8.2 Katalysatoren
 - 8.3 Langzeitverhalten eines Fe-Whiskerkatalysators im Festbettreaktor
 - 8.4 Patente

Zusammenfassung

Unsere Arbeiten innerhalb des Berichtszeitraumes 79/80 führten zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese, mit dessen Hilfe die Möglichkeiten bezüglich Selektivität und Produktverteilung der FT-Synthese abgeleitet werden können.

Für die Aufgabenstellung, vorwiegend C_2-C_4 -Olefine aus Synthesegas zu gewinnen, bedeutet dies:

die maximale theoretische Ausbeute der C_2 -Fraktion (Äthan + Äthylen) beträgt 25 Gew.-%, die der C_2-C_4 -Sammelfraktion 66 Gew.-% - jeweils bezogen auf den gesamten Produktkohlenstoff (nach einer Flory-Verteilung wären 30% bzw. 56% zu erwarten).

In unseren Syntheseexperimenten mit Katalysatoren auf Eisenwhisker-Basis konnten bis zu 21 Gew.-% des Produktkohlenstoffes in der C_2 -Fraktion und 61% in der C_2-C_4 -Fraktion erreicht werden, womit die praktischen Ausbeuten bereits nahe an die theoretisch möglichen heranreichen.

Für die Formulierung des Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese werden im wesentlichen drei Vorgänge vorausgesetzt:

1. Bildung von atomarem Kohlenstoff
2. Aufbau von Kohlenstoffketten
 - a) Kettenstart: konkurrierende Polymerisation von zwei, drei und vier Kohlenstoffatomen
 - b) Weiteres Kettenwachstum: schrittweiser Einbau von (anhydrierten)C-Atomen
3. Hydrierung der Intermediärprodukte bis zur Ablösung von der Katalysatoroberfläche als Olefine.

Von dem vorgestellten Reaktionsmechanismus lassen sich die Kohlenwasserstoffverteilungen ableiten.

Die Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Produktverteilungen bei Syntheseversuchen - dies wird an einer Vielzahl von Produktspektren (bei denen die Synthesebedingungen wie Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Synthesegaszusammensetzung stark variieren) mit Katalysatoren auf Eisenbasis gezeigt - stützt den neuen Reaktionsmechanismus in eindrucksvoller Weise und führt zu neuen Gesichtspunkten der Fischer-Tropsch-Synthese:

Einige Besonderheiten der Kohlenwasserstoff-Verteilung bei den Fischer-Tropsch-Produkten - gemeint ist der scheinbar zu große Anteil der C₃-Fraktion, die im Vergleich mit anderen Produkten zu geringe Menge der C₂-Fraktion und die bei den meisten Produktpaletten überproportionierte, bei anderen aber auch unterproportionierte Menge an Methan - sind Folgen der so primär entstandenen Produkte und nicht die Veränderungen durch Sekundär- bzw. Nebenreaktionen:

- die Bildung der C₂-Fraktion wird beim Kettenstart durch die Polymerisation von drei und vier C-Atomen übergangen
- und führt zu entsprechender Mehrbildung der C₃- und C₄-Fraktion.
- Die unerwünschte Methanfraktion kann auf Grund der drei- und vierfachen Polymerisation der C-Atome stark herabgesetzt sein. Die viel häufiger beobachtete überproportionale Methanbildung liegt in der trivialen Tatsache, daß dieses Produkt auch ohne Polymerisationsvorgänge entsteht. Dies kann beispielsweise an besonders hydrieraktiven Kata-

lysatoreszentren geschehen, wenn der Hydriervorgang besonders schnell ist; oder an Katalysatorfehlstellen, an denen die Kohlenstoffatome infolge zu großer räumlicher Abstände nicht polymerisieren - wohl aber zu Methan durchhydriert werden können.

Wir führen die "Besonderheiten" des Methans auf diese Vorgänge zurück und halten einen besonderen Mechanismus zur Methanbildung bei der Fischer-Tropsch-Synthese für nicht erforderlich.

Von entscheidender Bedeutung für die Neuformulierung des Reaktionsmechanismus' war die - innerhalb des Berichtszeitraumes gewonnene - Erkenntnis, daß bei der katalytischen Kohlenmonoxidhydrierung atomarer Kohlenstoff als Zwischenprodukt gebildet wird.

Gestützt wird diese Aussage auf eigene Versuchsergebnisse:

- Bei der hydrolytischen Zersetzung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren in Salzsäure entstehen Kohlenwasserstoffgemische von gleicher Art und Zusammensetzung wie die Kohlenwasserstoffgemische in den Produktgasen bei Synthesebetrieb. Die Kohlenwasserstoffe in den Produktgasen korrelieren darüber hinaus mit denen in den Zersetzungsgasen hinsichtlich der Kettenlängenverteilung.
- Die Behandlung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach Synthesebetrieb mit Wasserstoff führt zu Kohlenwasserstoffen, deren Bildungsrate zu Reaktionsbeginn in der Größenordnung der Bildungsrate von Fischer-Tropsch-Produkten bei Synthesebetrieb liegen.
- Die Resultate der begleitenden wissenschaftlich orientierten Arbeiten stützen den dargelegten Reaktionsmechanismus.

Untersuchungen an Eisenfilmen haben gezeigt, daß der beobachtete Minimaldruck des Synthesegases zur FT-Produktbildung von $> 0,1$ Torr verständlich wird, wenn die Bildung von carbidischem Kohlenstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Ferner konnte aus den Desorptionsspektren von CO an realen Katalysatoren die Dissoziationsenergie des CO zu 20 kcal/Mol bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit der Aktivierungsenergie der FT-Synthese überein.

Untersuchungen zur Alkenselektivität ergaben, daß bei der FT-Synthese primär Alkene gebildet werden, die — Katalysator- und syntheseparameterabhängig — zu Alkanen weiterhydriert werden. Die Hydriergeschwindigkeiten der Olefine sind unterschiedlich; Äthylen wird auf Grund der stereometrischen Sonderstellung besonders schnell hydriert.

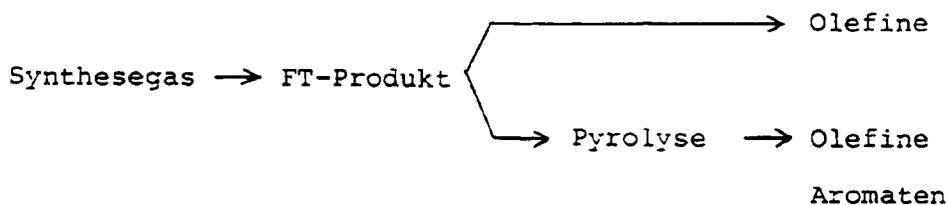
Die sekundäre Olefinhydrierung führt zu einer Kopplung der Olefin-gehalte in den KW-Fractionen innerhalb der Produktgase. Dies wird anhand von über 150 Analysen überzeugend gezeigt.

Auf Grund der dargelegten Aussagen ist eine Abschätzung der Alkenausbeute möglich. Beispiel Äthylen: Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus liegt die theoretische Grenze bei $52 \text{ g C}_2\text{H}_4 / \text{Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$. Die Erzeugung einer solch kurzkettigen Produktpalette erfordert einen besonders hydrieraktiven Katalysator; dies bedeutet in der Praxis Äthananfall. Mit fallender Hydrieraktivität des Katalysators wird der Äthylenanteil größer, gegenläufig für die C_2 -Ausbeute ist dabei zwangsläufig die Produktbildung zu länger-kettigen

Kohlenwasserstoffen. Unserer Einschätzung nach wird deshalb in der Praxis die Äthylenausbeute den Wert $22\text{g/Nm}^3 \text{ CO+H}_2$ nicht wesentlich überschreiten. Mit Whisker-Katalysatoren konnte bislang eine Ausbeute von $18\text{g Äthylen/Nm}^3 \text{ CO+H}_2$ erreicht werden, d.h. wir sind der als maximal abgeschätzten Äthylenausbeute bereits sehr nahe gekommen.

Die Wirtschaftlichkeit der FT-Synthese wird davon abhängen, inwieweit die Nutzung der - in Grenzen variierbaren - statistisch verteilten FT-Produkte gelingt. Ein Weg dahin könnte die Kopplung der FT-Synthese mit anderen Verfahrenstechniken sein.

Eine Kohleveredelung über den Weg



ist interessant, da

1. der - im Vergleich zu konkurrierenden Verfahren - wesentlich geringere Investitionsaufwand augenfällig ist: vorhandene und erprobte Anlagen (Pyrolysereaktor, Produktaufbereitung) können genutzt werden

und

2. ein Ersatz für das immer teurer werdende Naphta gefunden werden kann (Preis Naphta: 1976: < 300,- DM/t
1981: > 600,- DM/t)

Eine korrekte Bewertung der zur Diskussion stehenden Verfahren zur

Kohleveredlung (Bergius-Pier , Mobil-Oil, Fischer-Tropsch) ist beim derzeitigen Wissensstand nicht möglich. (In einem gesonderten Kapitel des vorliegenden Berichtes wird dies näher erläutert). Wir sehen allerdings langfristig gewisse Vorteile der FT-Synthese. Die teilweise zu beobachtende Neigung zur Favorisierung der beiden anderen Verfahren kann vielleicht damit zusammenhängen, daß nur bei der Fischer-Tropsch-Synthese exakte (gemessene Kosten/Nutzen-Daten) vorliegen.

1. Aufgabenstellung

Von den bekannten Verfahren der Kohleveredlung räumt man der Fischer-Tropsch-Synthese die größere Flexibilität hinsichtlich der Produktgestaltung ein, so daß die Weiterentwicklung gerade dieser Methode zur Synthese von wertvollen Chemierohstoffen wie Äthylen oder Propylen vielversprechend erscheint.

Eine Selektivitätsänderung der FT-Synthese gelingt am deutlichsten durch die Variation des Katalysators. Der Einfluß von Verfahrenstechniken der Synthese (Festbett-, Flüssigphasereaktor) sowie der von Syntheseparametern (Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit, Synthesegaszusammensetzung) auf die Produktgestaltung ist dagegen gering, soweit die $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsätze in der Größenordnung von $> 70\%$ liegen (wirtschaftliche Notwendigkeit).

Mit polykristallinen Eisenwhiskern als neuartige Basissubstanz für Fischer-Tropsch-Katalysatoren konnten bereits bemerkenswerte Ausbeuten der erwünschten C_2 - C_4 -Olefine ($77\text{g}/\text{Nm}^3 \text{CO}+\text{H}_2$ - das sind 44 Gew.% der gesamten Produktkohlenstoffe) erzielt werden.

- Der wesentliche Teil des Forschungsvorhabens besteht in der kontinuierlichen Weiterentwicklung von selektiven FT-Katalysatoren auf Eisenwhiskerbasis, um noch höhere Anteile an Wertolefinen im FT-Produkt zu erzielen.

In diesen Arbeitsteil fallen auch unsere Untersuchungen zum besseren Verständnis des Fischer-Tropsch-Mechanismus, da bei dessen Kenntnis die Möglichkeit besteht, durch Begünstigung oder Hemmung von Reaktionsschritten die Selektivität des Katalysators gezielt zu lenken.

Vorschläge aus der Literatur zur theoretischen Beschreibung der FT-Produktverteilung sind - besonders im Bereich der hier inter-

essanten C₁-C₄-Kohlenwasserstoff-Fraktionen - nicht zufriedenstellend (z.B. Schulz-Flory-Verteilung). Ein Wissen über die theoretischen Grenzen der von uns angestrebten Selektivitätsoptimierung von FT-Katalysatoren wäre aber aus verständlichen Gründen von größtem Nutzen.

- Als weitere wichtige Aufgabe des Forschungsvorhabens betrachteten wir deshalb Untersuchungen theoretischer und praktischer Natur, die zu einer verbesserten Beschreibung und Verständnis der Fischer-Tropsch-Produktpaletten führen sollen.

2. Gründe für Abweichungen von Programmpunkten des Forschungsvorhabens

Zum Zeitpunkt der Antragsformulierung des Forschungsauftrages war die Fortführung unserer vorausgegangenen Arbeiten auf dem Gebiet der Fischer-Tropsch-Synthese geplant. Unserem damaligen Wissensstand entsprechend wurden Untersuchungen zur Beantwortung von Fragen zum Reaktionsablauf der Fischer-Tropsch-Synthese vorgeschlagen, bei denen die Existenz von sauerstoffhaltigen organischen Adsorptionskomplexen angenommen wurde. Beispiel: Kohlenmonoxid und Wasserstoff sollten mit sauerstoffhaltigen Substanzen wie Azetaldehyd, das aus damaliger Sicht als FT-Zwischenprodukt infrage kam, auf katalytisch aktive Oberflächen zur Reaktion gebracht werden. Zwecks schnellster Analytik sollte die entsprechende Anordnung in der Ionenquelle eines Massenspektrometers untergebracht werden - d.h. die Untersuchung hätte unter UHV-Bedingung stattgefunden.

Im ersten Drittel des Berichtszeitraums machten wir eine Entdeckung,

die zu einem gravierenden Umdenken über den Mechanismus der FT-Synthese führte. Gemeint sind die bei einer Säurezersetzung von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb bzw. nach CO-Behandlung entstehenden Kohlenwasserstoffgemische, die eine dermaßen frappierende Ähnlichkeit in qualitativer und quantitativer Sicht mit den Kohlenwasserstoffgemischen in den Produktgasen der FT-Katalysatoren bei Synthesebetrieb besitzen, daß von einem gleichen Reaktionsmechanismus der beiden - unter so unterschiedlichen Bedingungen entstehenden - Kohlenwasserstoffgemische ausgegangen werden muß.

Fischer hatte zur Stützung des von ihm vorgeschlagenen Carbidmechanismus der FT-Synthese auf die Kohlenwasserstoffe in Zersetzungsgasen von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, hergestellt durch Zusammenschmelzen der Elemente, hingewiesen. Im Unterschied dazu untersuchen wir die Zersetzungsgase realer FT-Katalysatoren, deren Carbidstrukturen aus CO bei mäßigen Temperaturen um 300°C entstehen. Für unsere Hydrolyseuntersuchungen kommt außerdem die Aussagekraft der modernen gaschromatographischen Analytik als neue Bewertungskomponente hinzu - die Qualität der Gasanalysen aus den 20er Jahren, auf die Fischer hinwies, ist dagegen nicht vergleichbar.

Die Konsequenz aus den Ergebnissen der hydrolytischen Katalysatorzersetzungsexperimente besteht darin, daß atomarer Kohlenstoff ein Zwischenprodukt bei der FT-Synthese zur Bildung von Kohlenwasserstoffen darstellt.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnis ergänzten, bzw. änderten wir notwendigerweise unser Konzept von Versuchsvorhaben in wesentlichen Punkten:

- Aufnahme von Experimenten zur Klärung und Stützung eines FT-Reaktionsmechanismus über Carbidstrukturen.

- Hydrolytische Zersetzung der Katalysatoren nach
Synthesebetrieb in Salzsäure
- Hydrierversuche von Katalysatoren im Reaktor nach
Synthesebetrieb
- Durchführung von Syntheseversuchen mit FT-Katalysatoren un-
terschiedlicher Zusammensetzung, mit der Zielsetzung, den
statistischen Zusammenhang der Produktverteilung innerhalb
der FT-Produktspektren zu erkennen.
 - Extreme Variation der Syntheseparameter - auch weit
außerhalb von technisch interessanten Umsätzen - zur
Aufnahme von "Grenzfall"-Produkt-Paletten
- Messungen zur Bildung des primären FT-Zwischenproduktes
Kohlenstoff
 - Untersuchungen von Reaktionen des CO ($\text{CO} + \text{H}_2$) mit
metallischen Oberflächen unter UHV-Bedingungen.

3. Untersuchungen im Festbettreaktor

3.1 Einfluß der Syntheseparameter (T, P, RG) auf die FT-Reaktion

In diesem Abschnitt wird anhand von Synthesergebnissen gezeigt, welchen Einfluß die Temperatur, der Druck und die Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung ($C_1 - C_4$ -Kohlenwasserstoffe), die Olefinselektivität und auf den CO- (H_2)-Umsatz besitzen.

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, die prinzipiellen Möglichkeiten einer Ausbeute-/Selektivitätslenkung der FT-Synthese über die Syntheseparameter aufzuzeigen, d. h. die Untersuchungen wurden auch bei solchen Raum/Zeit-Ausbeuten durchgeführt, die z. T. weit außerhalb von technischem Interesse sind. Ein glücklicher Umstand bei dieser Versuchsreihe war das außergewöhnlich stabile Syntheseverhalten des eingesetzten Katalysators *). Dies zeigten laufend durchgeführte Kontrollmessungen (Aufnahme von Produktspektren bei konstant vorgelegten Synthesebedingungen), so daß eine Bezugnahme zwischen den Meßwerten in der fast ein Jahr langen Versuchszeit möglich ist.

3. 1.1 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der CO (H_2)-Reaktionsgeschwindigkeit

* Katalysator K196, Zusammensetzung (Grünkorn): 100 Karbonylleisen E (BASF), 10 $Al(OH)_3$, 5 Fe_2O_3 , 2 K (Gewichtsanteile)

bei der Fischer-Tropsch-Synthese lässt sich sehr gut mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung beschreiben. Dies zeigen die Abb. 3.1a und 3.1b, in denen die CO-/H₂- Reaktionsgeschwindigkeiten -bezogen auf das Katalysatorvolumen (Raum/Zeit-Ausbeute, l CO/lKatalysator • Stunde)- gegen die reziproken Werte der Temperatur (1/K) in dem für die Fischer-Tropsch-Synthese interessanten Bereich von 200 - 350 °C aufgetragen sind.

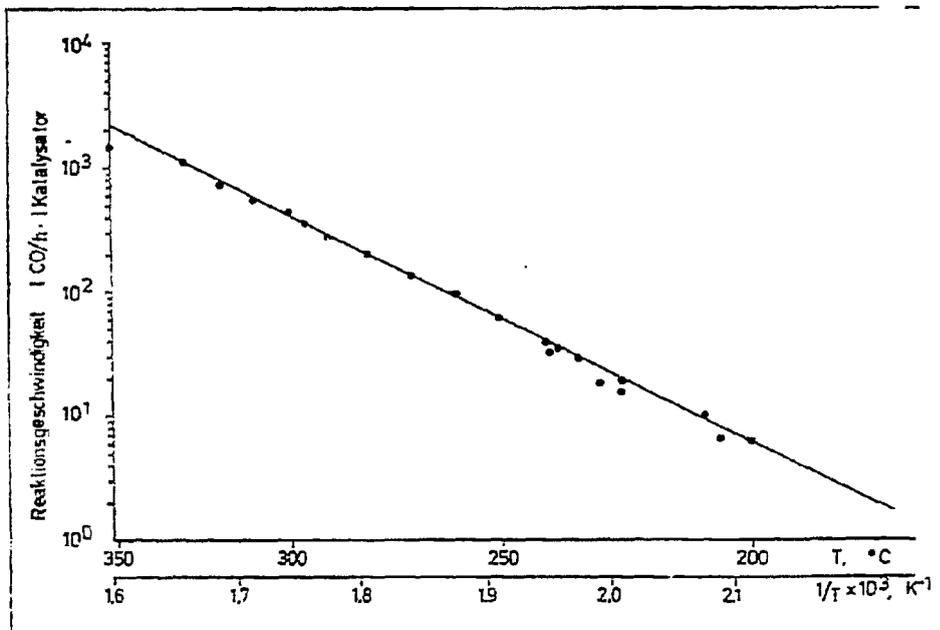


Abb. 3.1

a) Temperaturabhängigkeit der CO-Reaktionsgeschwindigkeit bei der Fischer-Tropsch-Reaktion (Arrhenius-Darstellung)

Katalysator: K 196

Druck, bar : 10

CO/H₂ : 0,51

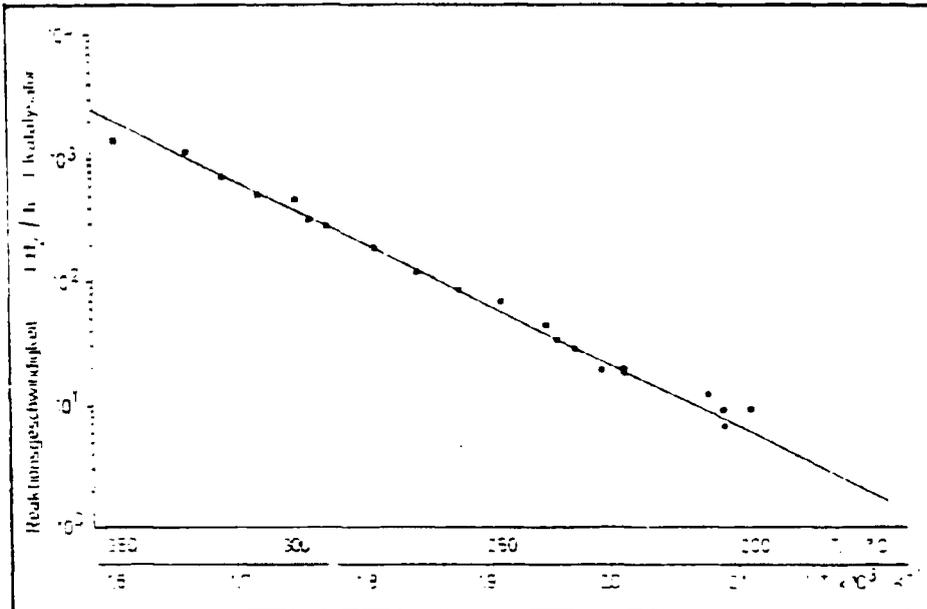


Abb. 3.1

b) Temperaturabhängigkeit der H₂-Reaktionsgeschwindigkeit bei der Fischer-Tropsch-Synthese (Arrhenius-Darstellung)

Katalysator : K 196

Druck, bar : 10

CO/H₂ : 0,51

Bei allen von uns getesteten FT-Katalysatoren auf Eisenbasis (ca. 210) setzte die Reaktion



bei CO-Umsätzen größer 90 % verstärkt ein. Ableiten läßt sich dieser Umstand aus den Abb. 3.2a und 3.2b, wo der (CO + H₂) - Umsatz (Abb. 3.2a) und die CO₂-Bildung (Abb. 3.2b) gegen den CO - Umsatz aufgetragen sind. Man erkennt deutlich, daß bei CO - Umsätzen >90 % der (CO+H₂) - Umsatz infolge H₂-Verbrauches ansteigt -damit korrelierend wird der

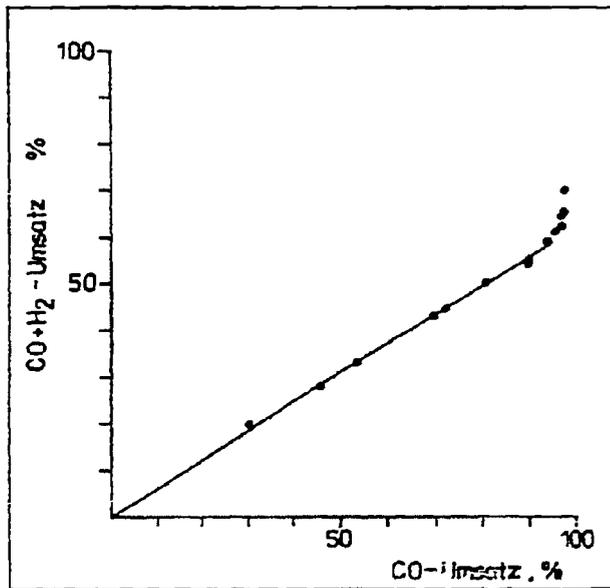


Abb. 3.2a

Abhängigkeit des CO + H₂-Umsatzes vom CO-Umsatz

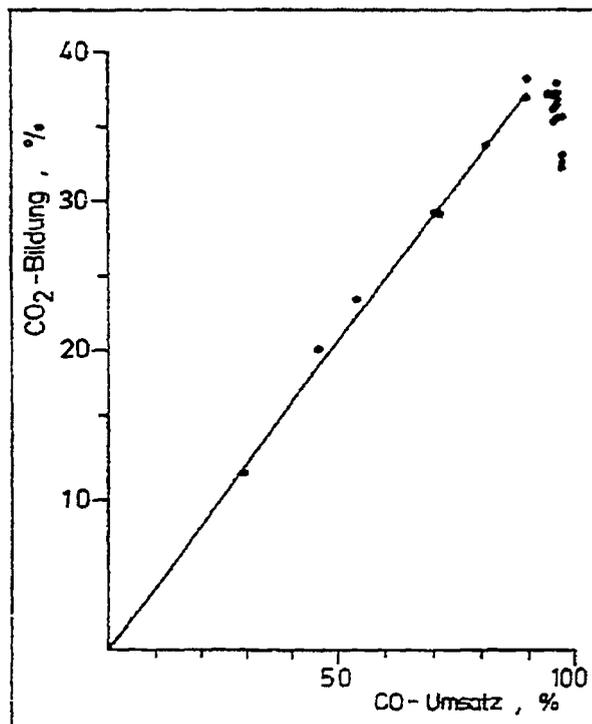


Abb. 3.2b

CO₂-Bildung in Abhängigkeit des CO-Umsatzes

für a und b: Druck=2-10 bar, Temperatur=240-320 °C,

CO/H₂=0,5-2, RG=50-600 h⁻¹

Da dies zu einer Verfälschung des primär umgesetzten CO -
Anteiles führt, wurde bei den Meßreihen über eine entsprech-
ende Einstellung der Raumgeschwindigkeit des Synthesegases
darauf geachtet, daß der CO-Umsatz möglichst unter 90 %
lag.

Im Vergleich zu anderen kann der hier untersuchte zu den
aktiven Katalysatoren gezählt werden.

Dazu weitere Angaben:

Katalysator K 196

Synthesegas CO/H ₂	0,51
Druck, bar	10
Temperatur, °C	300
Raumgeschwindigkeit, h ⁻¹	1550
CO - Umsatz, %	94,5

Aus den Steigungen der Abb. 3 berechnet sich die Aktivier-
ungsenergie der Fischer-Tropsch-Synthese zu 94,6 kJ/Mol
(Literatur: 85 - 125 kJ/Mol).

Bei 300 °C — mit Blick auf die Katalysatorstandzeit im
Festbettreaktor—sollte unserer Meinung nach diese Temperatur
wegen der sonst verstärkt einsetzenden Kohlenstoffabscheidung
nicht

wesentlich überschritten werden- entstehen 124 g Produktkohlenstoff/l · h (101 g C reagieren zu CO₂). Damit liegt dieser Katalysator bereits an der Schwelle des technischen Interesses, wenn man aus Gründen des Energieverbundes einer Syntheseanlage fordert, daß ein Umsatz von > 100 g Produktkohlenstoff/l · h notwendig ist (ideal wären 200-300 g/l · h).

Die Olefinselektivität in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur zeigt die Abb. 3.3, in der die prozentualen Olefinanteile der C₂-, C₃- und C₄- Kohlenwasserstofffraktionen gegen die Temperatur aufgetragen sind. Auffallend ist das ausgeprägte Minimum des Olefingehaltes aller Fraktionen bis 290 °C.

Aus der folgenden Gegenüberstellung läßt sich mehr Information (CO-Umsatz, RG) über die drei Syntheseverhaltensbereiche: Abfall, Minimum und Anstieg der Olefingehalte entnehmen:

Katalysator K 196 Analysen Nr	T. °C	RG. h ⁻¹	CO-U. %	Olefingehalt der KW-Fraktion	
				C ₂	C ₃
60	235	236	43,6	60,0	82,1
50	280	874	77,8	6,0	53,6
55	330	4020	91,0	14,5	63,8

Der Temperatureinfluß auf die Olefinselektivität läßt sich erklären: mit steigender Temperatur nimmt die Hydriergeschwindigkeit der Alkene zu, jedoch führt die geringer werdende Aufent-

haltdauer der Alkene im Reaktor (höhere Raumgeschwindigkeiten)
ab 290 °C zu höheren Olefinausbeuten.

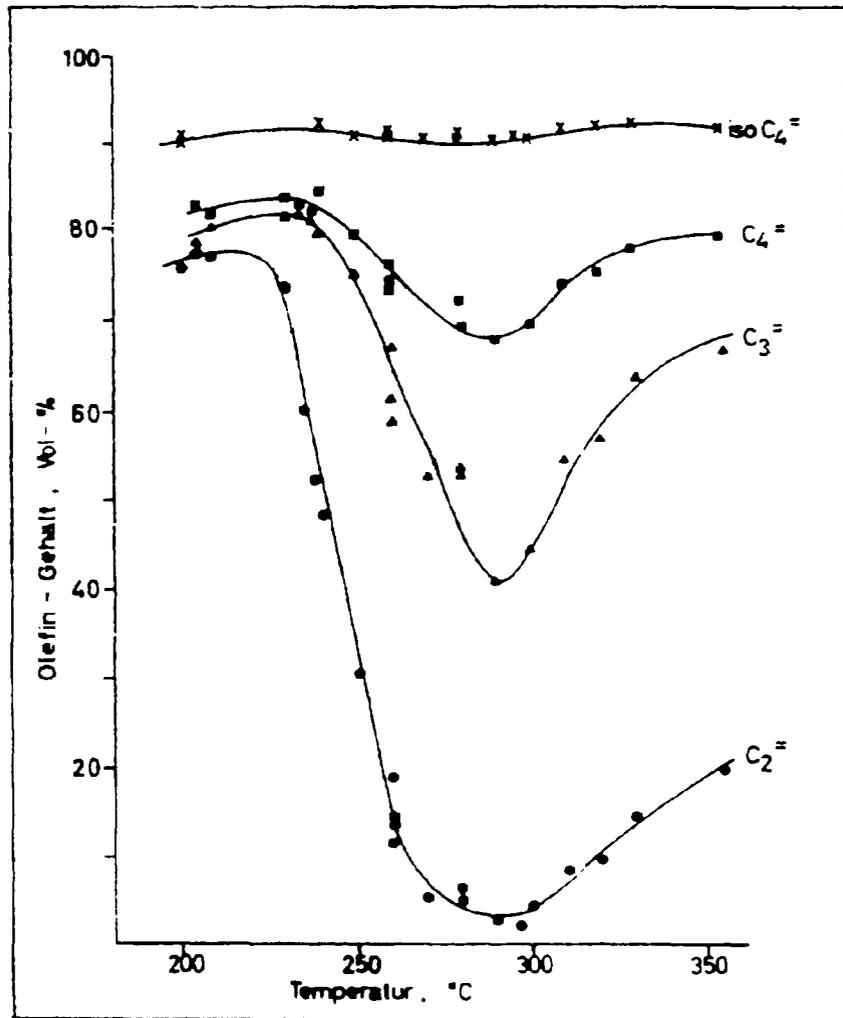


Abb. 3.3

Temperaturabhängigkeit der Olefinselektivität

(Katalysator: K 196, P=10 bar, CO/H₂=0,51)

In der Abb. 3.3 werden die Unterschiede in den Hydrierwahrscheinlichkeiten der C₂ - C₄ - Olefine deutlich. Äthylen ist aufgrund seiner Struktur -die Doppelbindung ist von allen Seiten leicht zugänglich- besonders leicht hydrierbar: innerhalb des betrach-

teten Temperaturbereichs ist der Olefingehalt in der C₂ - Fraktion stets niedriger als in den anderen Fraktionen. Es fällt auf, daß die Olefingehalte in den C₂ - C₄- Fraktionen die gleichen Kurvenformen aufweisen. So befindet sich das Minimum der Olefingehalte bei allen Fraktionen bei der Temperatur von 290 °C.

Die Produktausbeuten der C₁ - C₄ Kohlenwasserstofffraktionen, bezogen auf 100 l umgesetztes CO+H₂, ist in Abb. 3.4 gegen die Temperatur aufgetragen. Auffallend ist, daß mit Ausnahme der C₁-Fraktion (Methan) die Produktausbeute geringfügig temperaturabhängig ist.

Dies zeigt die Gegenüberstellung der Produktausbeuten -in Prozent der theoretisch maximalen- an den Grenzen (240 °C, 340 °C) des untersuchten Temperaturbereiches:

KW-Fraktion	C ₁			C ₂			C ₃		
	240	290	340	240	290	340	240	290	340
Temperatur, °C									
Prod.-Ausbeute									
l KW-Fr./100l h	2,7	5,1	6,3	1,4	2,2	2,3	1,2	1,9	1,8
%vom Maximalwert	11	20	25	8	13	14	11	17	16

Werden allerdings technisch interessante Raum /Zeit-Ausbeuten verlangt, die (bei diesem Katalysator) erst ab 290 °C erreicht werden, so wird die Möglichkeit, die Produktbildung über die Temperatur zu steuern, gering.

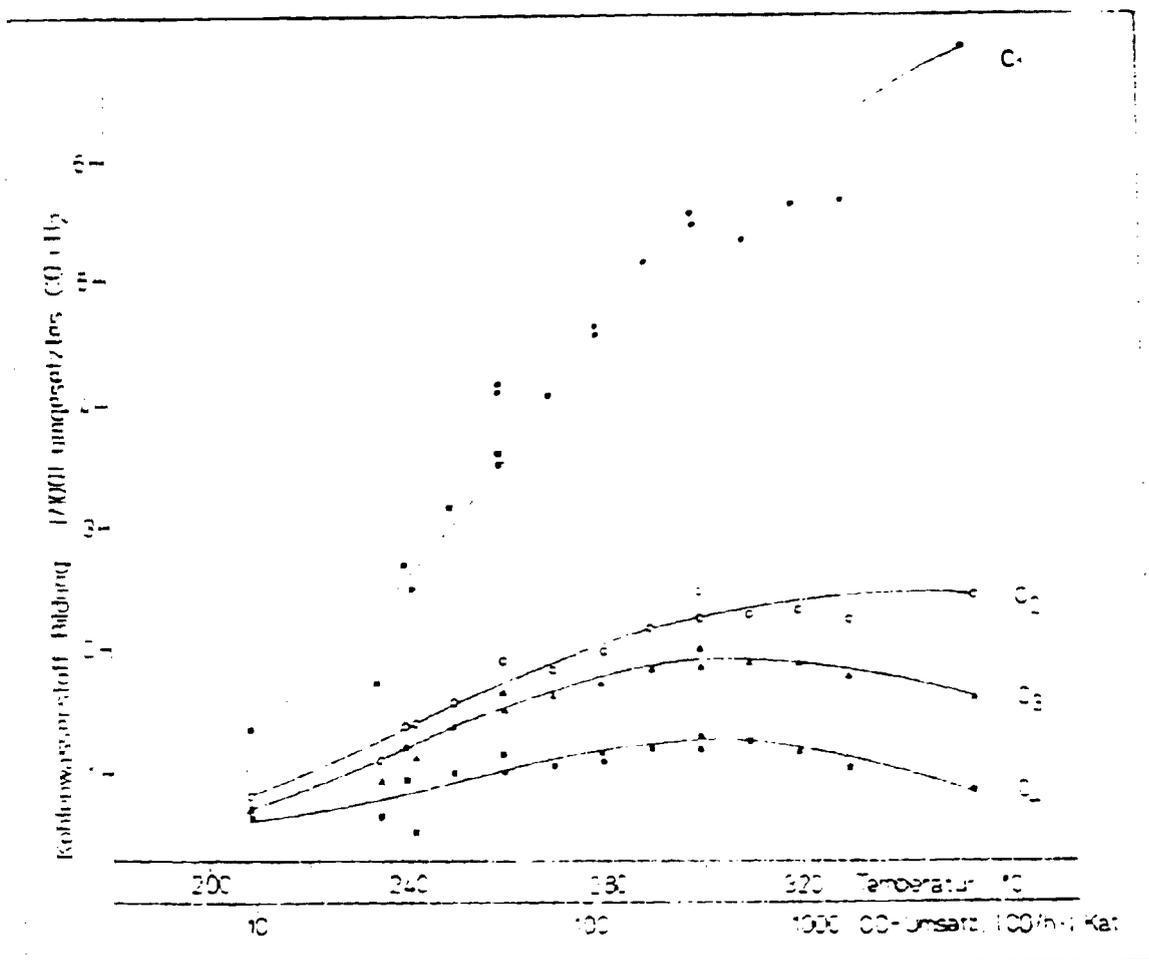


Abb. 3.4

Die Produktausbeuten der C₁ - C₄ - Kohlenwasserstofffraktionen in Abhängigkeit der Synthesetemperatur.

(Katalysator: K 196, P=10 bar, CO/H₂=0,51)

3.1.2 Druckabhängigkeit

Die CO-Umsatzgeschwindigkeit (o.CO-Reaktionsgeschw., l CO/l·h) ist bei konstanten Temperaturen und Drucken von der Raumgeschwindigkeit abhängig. In Abb. 3.5 ist diese Abhängigkeit zu sehen. Aufgetragen sind die gemessenen CO-Umsatzgeschwindigkeiten gegen die vorgelegten Raumgeschwindigkeiten des Synthesegases; Parameter ist der Partialdruck von CO+H₂ (die bei der Meßreihe konstant gehaltene Temperatur beträgt 270 °C).

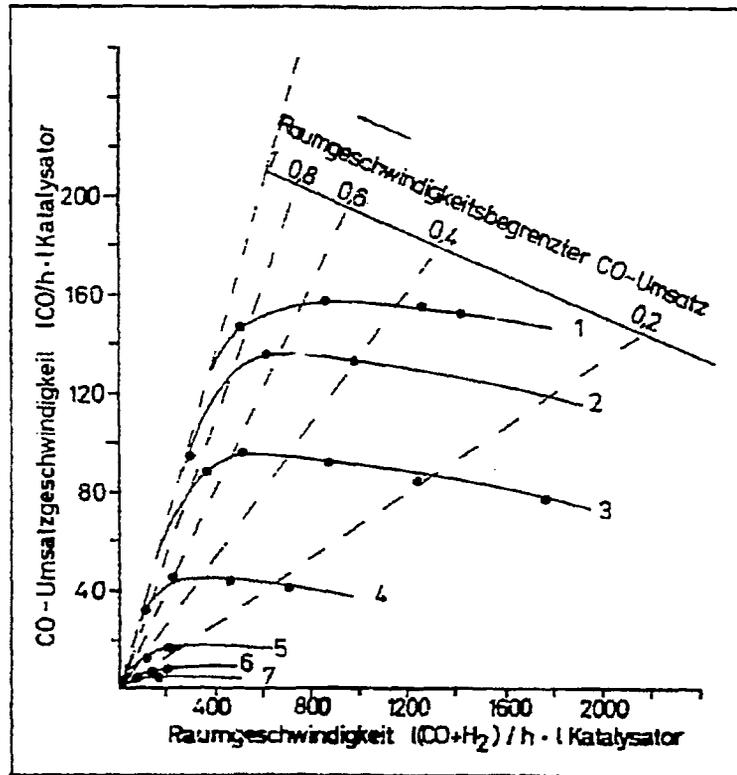


Abb. 3.5

Abhängigkeit der CO-Umsatzgeschwindigkeit von der Raumgeschwindigkeit.

Katalysator: K 196, Temperatur: 270 °C, CO/H₂: 0,51
 Partialdruck (CO+H₂) bar:

1	17,5	4	2,65	7	0,837
2	10,4	5	2,67	8	0,502
3	4,82	6	1,17	9	0,435

An der Plateaubildung der Kurvenzüge erkennt man die obere Grenze der CO-Umsatzgeschwindigkeit des Katalysators bei dem jeweiligen CO Partialdruck.

Gemessen wurde der CO-Partialdruck am Eingang des Reaktors. Der schwache Abfall des Plateaus ist Folge des Druckabfalles innerhalb der Katalysatorschüttung bei hohen Raumgeschwindigkeiten.

Die Abb. 3.5 enthält als weitere Information die theoretisch maximalen CO-Umsatzgeschwindigkeiten (bei CO-Umsätzen von 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2), die sich aus der zugeführten CO-Menge im Synthesegas (prop. der Raumgeschw.) ergeben.

Trägt man die Maximalwerte der CO-Umsatzgeschwindigkeiten (Plateauwerte) gegen die dazugehörigen Drucke (P_{CO}) auf, so erhält man die Abb. 3.6

Unterhalb eines CO-Partialdruckes von 1,5 bar läßt sich die empirische Beziehung

$$-\frac{dCO}{dt} = 51 \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)^{1,43}, \quad 1 \text{ CO/h} \quad \text{bezogen auf 1 l Katalysator (K 196) (Dimension p: bar)}$$

zwischen der maximalen CO-Umsatzgeschwindigkeit und dem CO-Partialdruck feststellen.

Die Beziehung ist beispielsweise bei Untersuchungen von FT-Reaktionen interessant, die aus Gründen der Analysetechnik (Massenspektrometer) im Hochvakuum stattfinden.

Bei $P_{CO} > 1,5$ bar wird die CO-Druckabhängigkeit der CO-Umsatzgeschwindigkeit geringer, es deutet sich eine diffusionsbedingte Sättigung des CO-Umsatzes an.

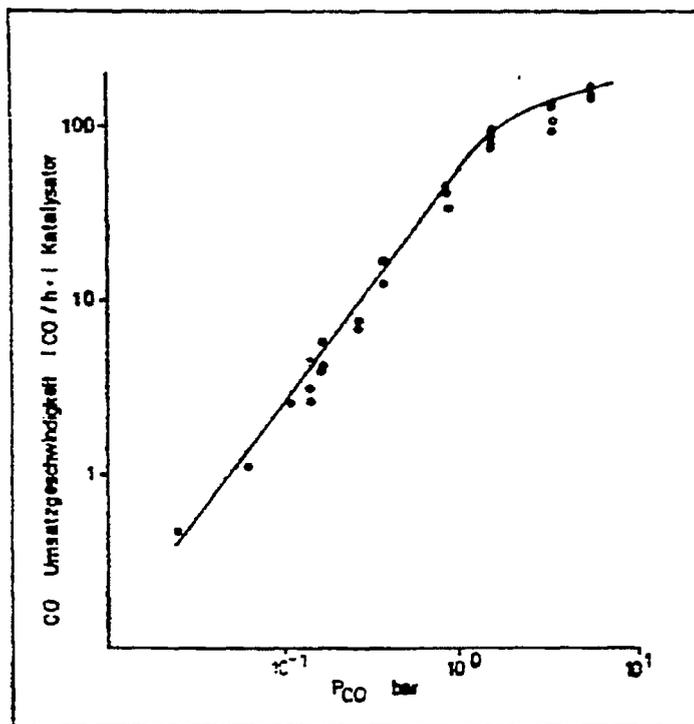


Abb. 3.6

Abhängigkeit der maximalen CO-Umsatzgeschwindigkeit vom CO-Partialdruck

Katalysator: K 196, Temperatur: 270 °C, CO/H₂: 0,51

In Abb. 3.7 ist der Olefingehalt der C₂-Fraktion gegen die Raumgeschwindigkeit des Synthesegases (NB) bei CO + H₂-Drucken zwischen 17,5 - 0,435 bar aufgetragen.

Der bekannte Zusammenhang: steigender Olefingehalt bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit wird bestätigt gefunden. Die Aufenthaltsdauer der primär entstandenen Alkene im Reaktor ist dem Druck direkt proportional, die Folge ist eine stärkere Durchhydrierung bei höheren Drucken.

Die Synthesegeschwindigkeit am Reaktoreingang ist der Alkengeschwindigkeit im Reaktor nicht proportional, da die Fischer-Tropsch-Reaktion mit Volumina-Kontraktionen verbunden ist.

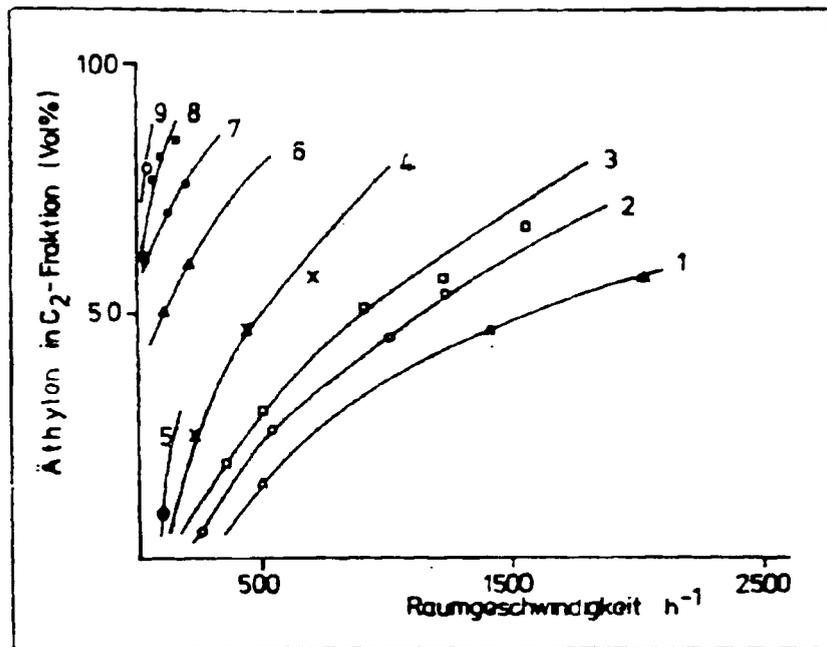


Abb. 3.7

Äthylengehalt in der C₂-Fraktion in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit

Katalysator: K 196, Temperatur: 270 °C, CO/H₂ 0,51

(Druck 1 - 9 wie bei Abb. 3.5)

In Abb. 3.8 ist der Olefingehalt (C₂-, C₃-Fraktion) gegen die kontraktionskorrigierten Raumgeschwindigkeiten aufgetragen. Wie man sieht, besteht zwischen dem Olefingehalt und dieser Raumgeschwindigkeit eine logarithmische Beziehung.

Weiter ist bemerkenswert, das in der C₃-Fraktion 96 % und in der C₂-Fraktion 90 % Olefine (Abb. 3.8a und 3.8b) allein durch entsprechende Variationen von Druck und Raumgeschwindigkeit - bei gleichem CO/H₂-Verhältnis des Synthesegases- nachgewiesen werden und ein nicht zu übersehender Indiz für die sekundäre Bildung der Alkane darstellen.

Abb. 3. 8

Olefingehalt in der C₂- und C₃- Fraktion in Abhängigkeit

der kontraktionskorrigierten Raumgeschwindigkeit

Katalysator: K 196, Temperatur: 270 °C, CO/H₂ 0,51

(Druck 1 - 9 wie bei Abb. 3.5)

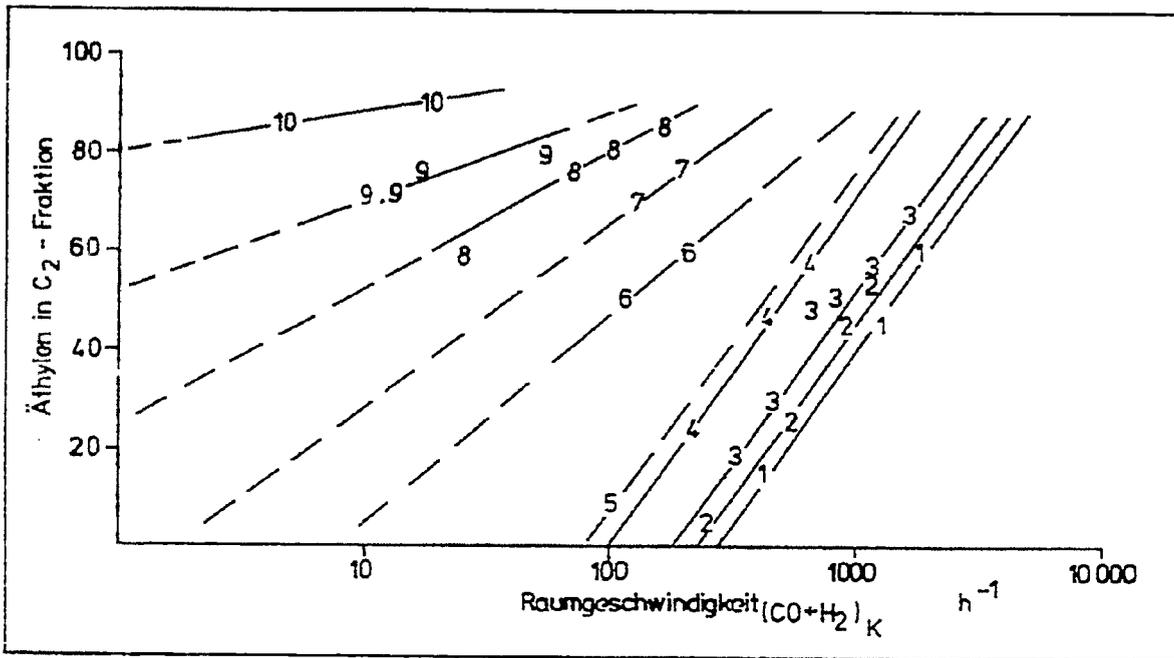


Abb. 3.8a Äthylen

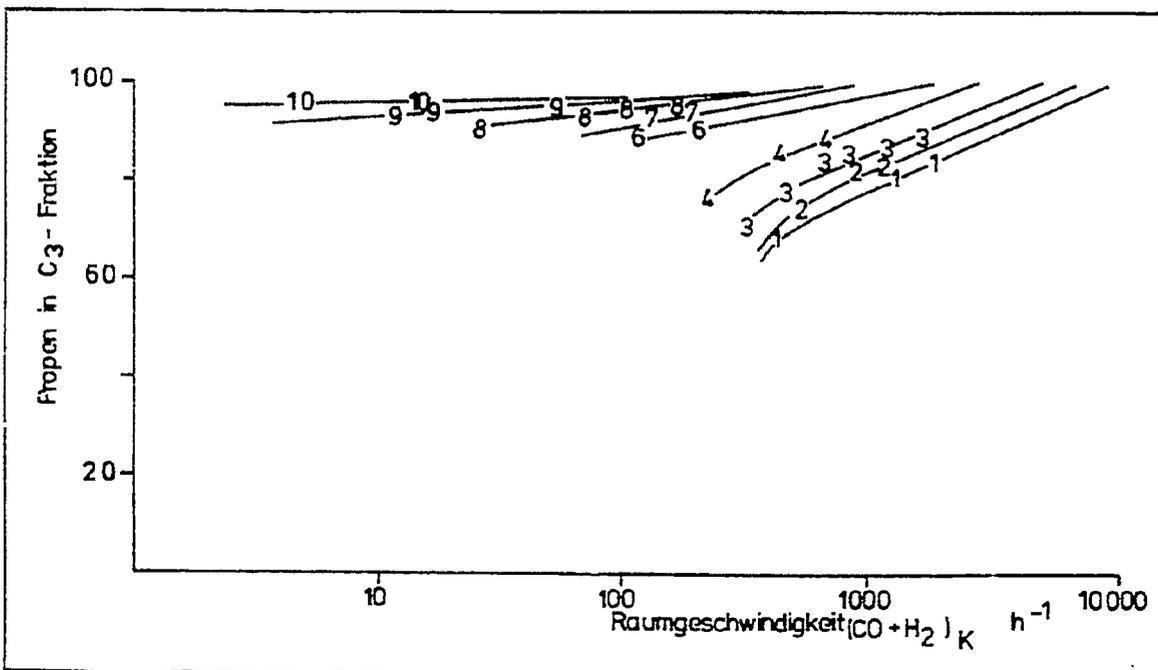


Abb. 3.8b Propen

3.1.3 Einstellung des Gleichgewichtes der Produktpaletten bei Änderung der Syntheseparameter

Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen sind Kenntnisse über den Zeitverlauf bis zur Einstellung des neuen Reaktionsgleichgewichtes bei Änderungen von Syntheseparametern notwendig. Wir zeigen deshalb den zeitlichen Verlauf von molaren Fraktionsverhältnissen der Produktkohlenwasserstoffe bei Änderung der Raumgeschwindigkeit (Abb. 3.9), der Temperatur (Abb. 3.10) und des Druckes (Abb. 3.11)

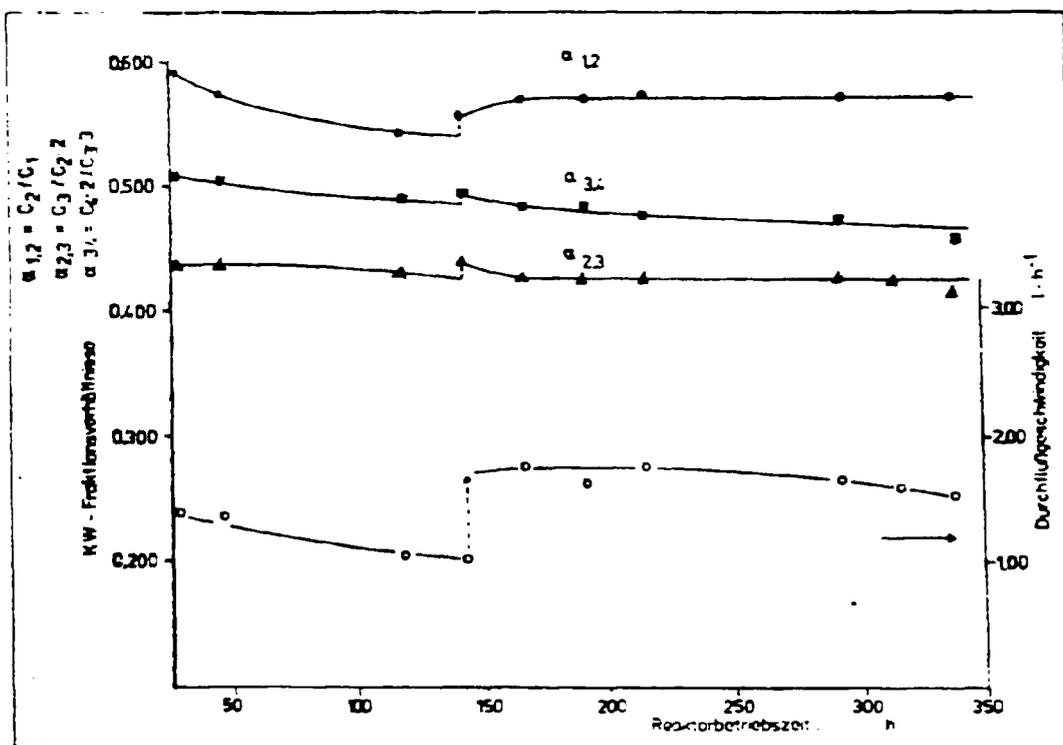


Abb. 3.9

Zeitabhängigkeit der molaren C-Fraktionsverhältnisse bei Änderung der Raumgeschwindigkeit

Katalysator: K 196, Temperatur: 230 °C, P: 10 bar, CO/H₂ 1:2

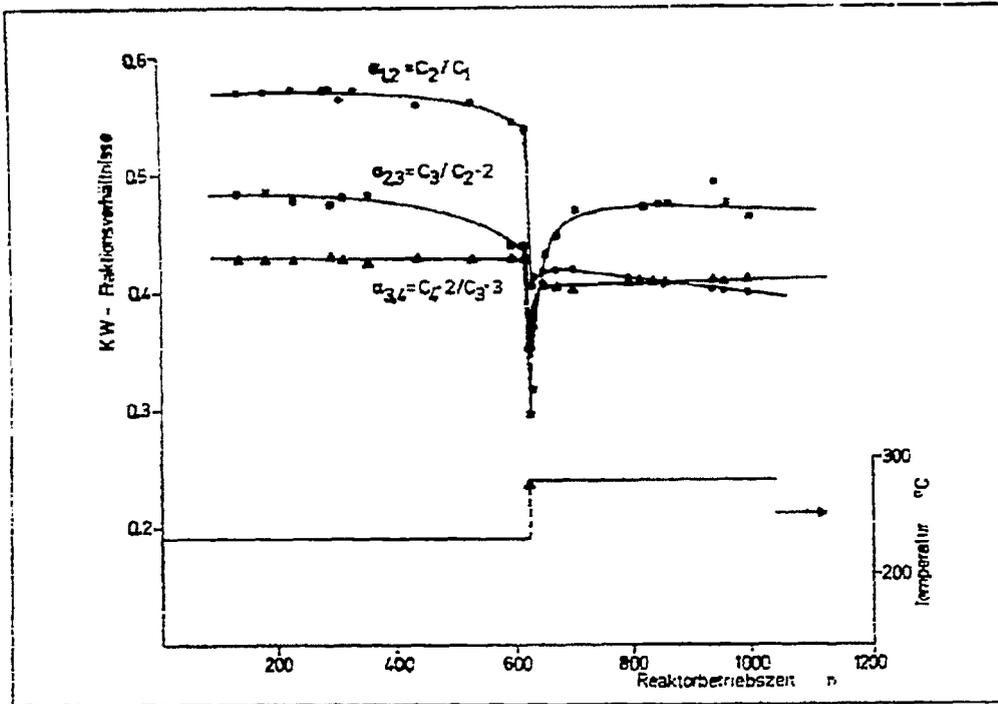


Abb. 3.10

Zeitabhängigkeit der molaren C-Fraktionsverhältnisse bei Änderung der Temperatur

Katalysator: K196, RG: 350 h^{-1} , P: 10 bar, CO/H_2 : 1:2

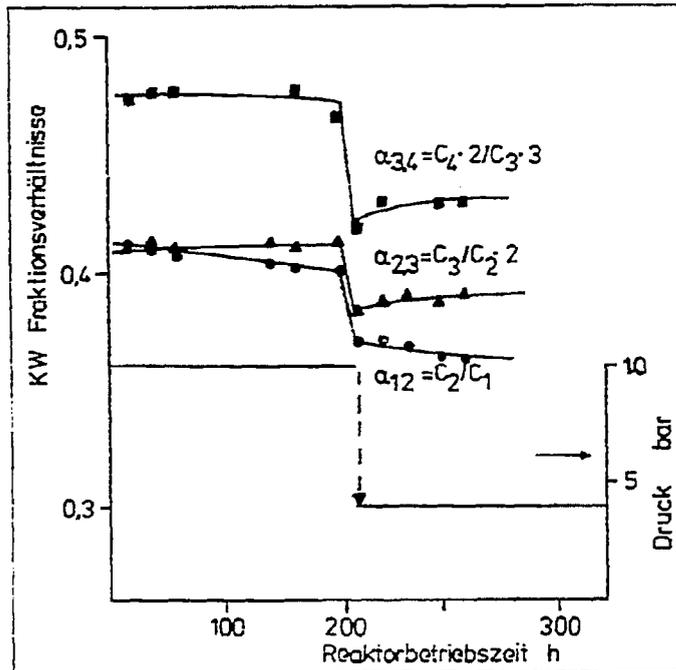


Abb. 3.11

Zeitabhängigkeit der molaren C-Fraktionsverhältnisse bei Änderung des Druckes

Katalysator: K 196, Temperatur: $280 \text{ }^\circ\text{C}$, RG: 600 h^{-1} , CO/H_2 : 1:2

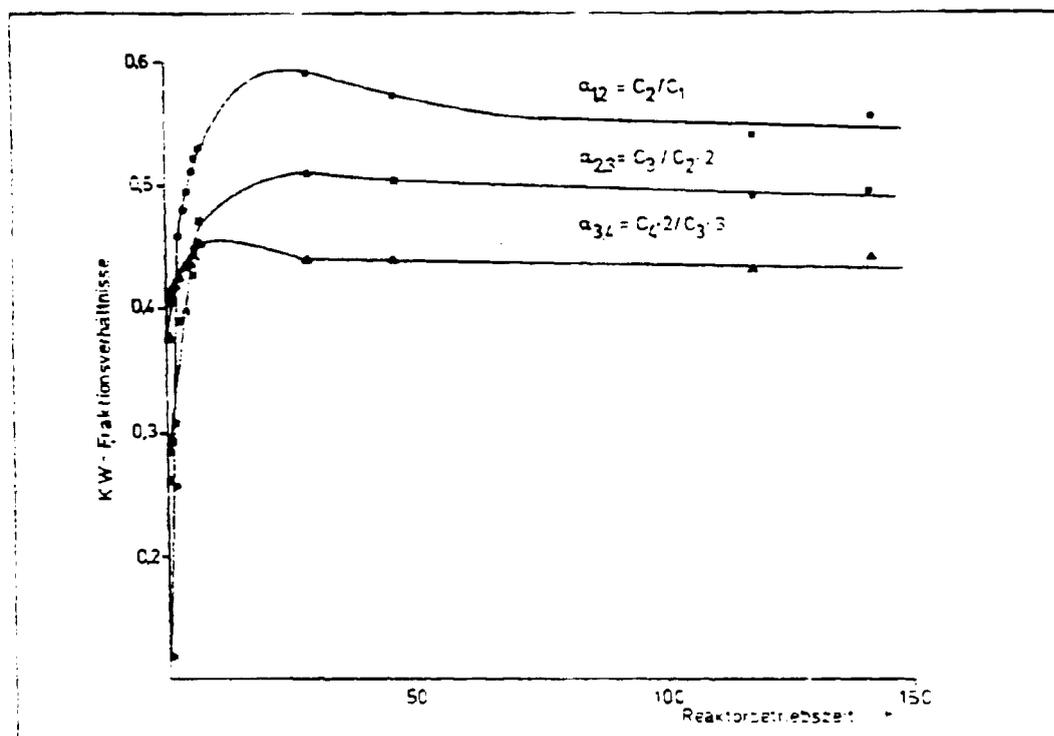


Abb. 3.12

Zeitabhängigkeit der Produktbildung eines reduzierten Katalysators bei Beschickung mit Synthesegas

Katalysator: K 196, Temp.: 230 °C, P: 10 bar, RG: 300 h⁻¹,
CO/H₂: 1 : 2

In Abb. 3.12 ist die Zeitabhängigkeit der Produktbildung (C₁-, C₂-, C₃- und C₄- Fraktion) eines zuvor mit Wasserstoff durchhydrierten Katalysators nach Beschickung mit Synthesegas aufgetragen.

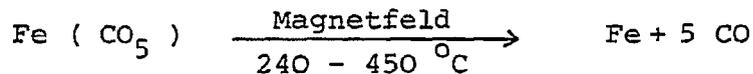
Mit den Untersuchungen soll darauf hingewiesen werden, daß die Aufnahme von sehr exakten Meßdaten bei Änderungen von Syntheseparametern erst nach gewissen Zeitabständen (mindestens 24 h, danach wären weitere Kontrollmessungen angebracht) erfolgen sollte.

3.2 Einfluß des Katalysators auf die FT-Produktpalette

Von den Besonderheiten des Whiskermaterials, (Morphologie, Festigkeit, Versetzungsdichte u.s.w.) das wir als Basismaterial für die FT-Katalysatorherstellung einsetzen, ist an anderer Stelle (BMFT - FB - T 80-034) bereits berichtet worden.

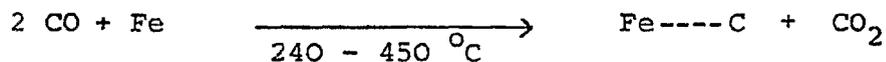
Im Zusammenhang mit der Entdeckung, daß atomarer* Kohlenstoff ein Zwischenprodukt der FT-Synthese ist (s. Kapitel 4,5,6), konnte ein weiteres Merkmal der Eisen-Whisker erkannt und die Katalysatoreignung dieses Materials besser erklärt werden: die Whisker enthalten bereits den notwendigen Kohlenstoff, dieser wird bei der Whiskerherstellung in Konzentrationen bis zu 2 Gew. % nach den Gleichungen eingebaut:

Whisker-Herstellung:



Kohlenstoffeinbau:

(Boudouard)



Gegenüber anderen Katalysatoren (Schmelz-/Fällungskatalysator) leiten sich daraus zusätzliche Vorteile für den Whiskerkatalysator ab: nicht nur der Reduktionsvorgang entfällt beim Whisker-

* (andere Bezeichnungen: elementarer, carbidischer, aus CO dissoziativ entstandener C u.s.w. ; welche am zutreffendsten ist, soll hier nicht diskutiert werden.)

Katalysator, sondern auch die Zwischenproduktbildung (Formierung).

Zum genauen Studium von Dotierungseffekten sollte die Katalysatorbasis Eisen-Whisker aus einer Herstellungs - Charge stammen, da zu erwarten ist, daß die Kohlenstoffabscheidung von den Whisker-Herstellungsparemtern abhängig ist (von uns durchgeführte Elementaranalysen bestätigen diese Vermutung).

Im folgenden werden deshalb die Syntheserergebnisse eines Eisen-Whiskers mit hohem Kohlenstoffgehalt (ca. 2 Gew. %) , dotiert mit Kalium, Kobalt und Schwefel, vorgestellt und diskutiert.

Die Tabelle 3.1 enthält die chemische Zusammensetzung der für diese Untersuchung eingesetzten Katalysatoren; in Tabelle 3.2 sind deren Syntheserergebnisse zusammengefaßt.

Katalysator- Bezeichnung	Zusammensetzung (Gewichtsanteile)			
	Fe-Whisker H	Kalium	Kobalt	Schwefel
K 180	100	1,0	1,0	0,01
K 181	100	-	1,0	0,01
K 182	100	1,0	-	0,01
K 183	100	1,0	1,0	-
K 184	100	-	-	-
K 185	100	1,0	-	-

Tab. 3.1

Zusammensetzung getesteter Katalysatoren auf Eisen-Whisker-Basis

Beim Vergleich der Meßergebnisse ist Kalium als besonders wirksames Dotierungsmittel augenfällig. Die Unterschiede zwischen den Produktspektren der Katalysatoren ohne Kalium (K 181, K 184) und mit Kalium (K 180, K 182, K 183, K 185) sind beträchtlich:

- der Methananteil halbiert sich (von 20 % auf 10 %)
- die Olefingehalte der C₂ - C₅ - Fraktionen vergrößern sich (C₂: von ca. 10 % auf 80 %)

Katalysator	K 180	K 181	K 182	K 183	K 184	K 185
Dotierung	K, Co, S	Co, S	K, S	K, Co	-	K
Synthesebedingungen *						
Raumgeschwindigkeit, h ⁻¹	689	707	570	671	707	511
CO - Umsatz, %	97,2	90,5	92,6	95,4	90,8	96,5
Gewichtsanteil des Produktkohlenstoffes in den Kohlenwasserstofffraktionen						
In Klammer: Prozentualer Olefinanteil						
C ₁	9,8	18,2	8,9	9,2	21,6	9,0
C ₂	9,7 (80)	14,9 (14)	11,3 (84)	10,4 (78)	13,2 (7)	6,8 (77)
C ₃	13,1 (90)	18,0 (55)	15,1 (92)	12,1 (90)	16,3 (36)	8,6 (88)
C ₄	11,9 (90)	16,3 (75)	13,5 (91)	9,6 (89)	15,0 (64)	7,3 (89)
C ₂ - C ₄	34,7	49,2	39,9	32,0	44,5	22,7
Gewichtsanteil des umgesetzten Kohlenstoffes in CO ₂	33,1	39,6	40,0	32,8	35,3	34,6

* für alle Beispiele: CO/H₂=32:63, Temperatur=300 °C, Druck=10 bar

Tab. 3.2

Synthesebedingungen und Produktausbeuten bei Einsatz eines Fe-Whiskers als Katalysator (unterschiedliche Dotierung)
(Zusammensetzung: s. Tab. 3.1)

Die Effekte der beiden anderen Elemente sind dagegen gering.

Die höchsten Olefin-Konzentrationen gelangen über eine kombinierte K/S - Dotierung (K182). Befindet sich Kobalt im Whiskerkatalysator, beobachtet man die höheren Raum/Zeit-Ausbeuten: K/Co-Katalysator 183: 205 l CO/l h - K 185 (Kalium): 158 l CO/l·h

Die Kaliumdotierung führt in der Regel zu einem Aktivitätsanstieg des Whiskerkatalysators. Die Wirkung zeigt die Abb. 3.13, in der die CO-Umsätze eines undotierten und eines Kalium-dotierten Whiskers gegen die Raumgeschwindigkeiten aufgetragen sind.

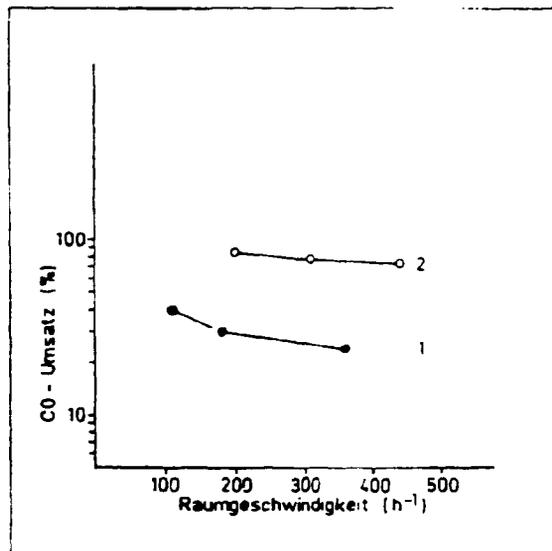


Abb. 3.13

Steigerung der Aktivität eines FT-Whisker-Katalysators durch Kaliumdotierung

1 Fe-Whisker-Katalysator

2 Fe-Whisker-Katalysator + 0,5 % Kalium

Synthesebedingungen:

T = 320 °C, P = 10 bar, CO : H₂ = 1:2

Durch die 0,5 % ige Kaliumzugabe konnte bei diesem Beispiel die Katalysatoraktivität verdreifacht werden.

Die Wirkung einer höheren Schwefeldotierung (0,1 statt 0,01 % - Tab. 3.2) wird mit Hilfe der Abb. 3.14 deutlich: der Methananteil der $C_1 - C_4$ - Kohlenwasserstoffausbeute wird von 55 Vol % auf 28 Vol % herabgedrückt. Dieser positive Effekt wird allerdings von einem erheblichen Aktivitätsverlust des Katalysators begleitet: mit Schwefel sinkt die Aktivität auf ein Drittel des ursprünglichen Betrages (von 91 % auf 35 % des CO-Umsatzes - T: 320 °C, P: 10 bar, RG: 150 h⁻¹)

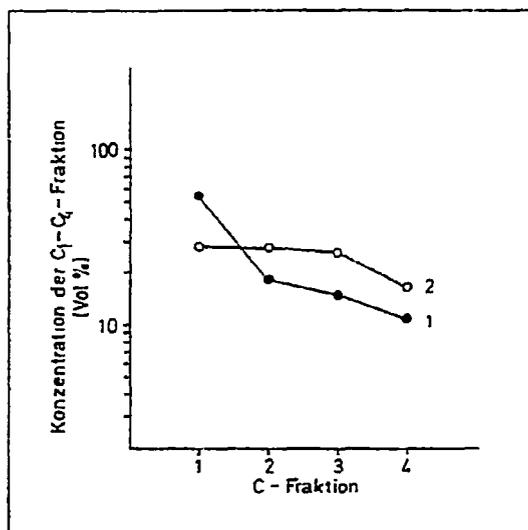


Abb. 3.14

Unterdrückung der Methanbildung durch Schwefeldotierung

- 1 Fe-Whisker-Katalysator
- 2 Fe-Whisker-Katalysator + 0,1 % Schwefel

Synthesebedingungen

T = 320 °C, P = 10 bar, RG = 150 h⁻¹

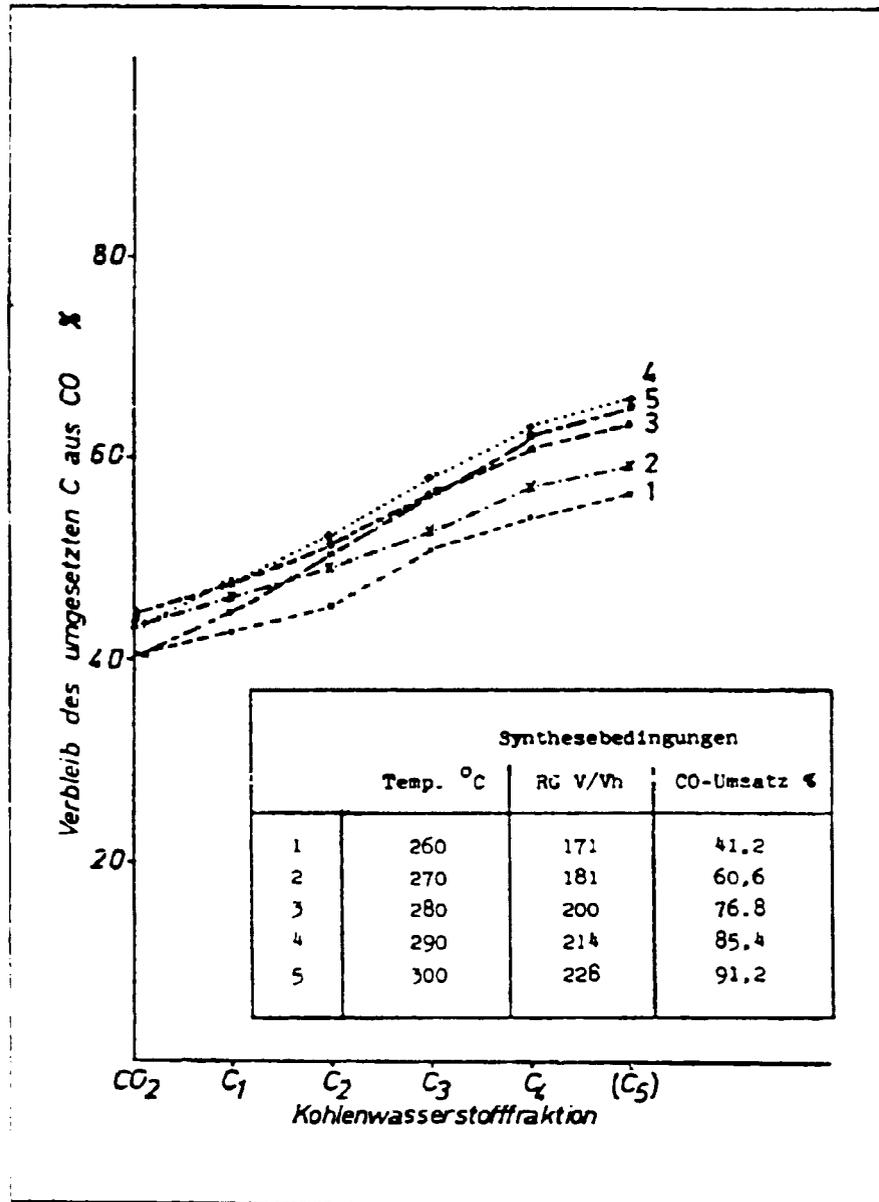


Abb. 3.15

Verteilung des umgesetzten Kohlenstoffes auf CO_2 und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Synthesebedingungen

Wir wenden uns nun wieder Aspekten über grundlegende Zusammenhänge der Fischer-Tropsch-Synthese zu.

In den vorherigen Abschnitten ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Syntheseparameter zur Lenkung der Produktverteilung kaum geeignet sind, wenn aus wirtschaftlichen Gründen hohe CO-Ausbeuten verlangt werden. In Abb. 3.15 wird dieser Umstand in einer anschaulichen Form demonstriert. Zu sehen ist die prozentuale Verteilung des gesamten umgesetzten Kohlenstoffes auf CO₂ und die C₁ - C₅ - Kohlenwasserstofffraktionen bei unterschiedlicher Syntheseführung (s. integrierte Tabelle in Abb. 3.15). Tatsächlich kann der Einfluß der Syntheseparameter (T, RG) auf die Produktgestaltung als gering bezeichnet werden: Ursache für die geringen Parallelverschiebungen der Beispiele 1 - 4 sind im Wesentlichen auf die unterschiedlichen CO₂-Bildungen zurückzuführen. Erst bei höherer Temperatur mit hohem CO-Umsatz findet eine leichte Verschiebung zu gasförmigen Produkten statt (s. auch Abb. 3.4)

Die weitaus größere Möglichkeit der Produktgestaltung gelingt über Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung, wie die Abb. 3.16 zeigt. Für die Darstellung wurden die Katalysatoren 1 und 4 herangezogen, die aus unserem Datenmaterial die größten Unterschiede in der Produktverteilung aufwiesen (bei Beispiel 4 mit dem niedermolekularsten Produkt handelt es sich um die katalytische Wirkung des leeren Reaktorrohres). Zur Demonstration zwischen den extremen Produktpaletten dienen die Katalysatoren 2 und 3 (Angaben über Katalysator 2 entstammen dem Schering-Bericht BMFT - FB - T 80 - 033)

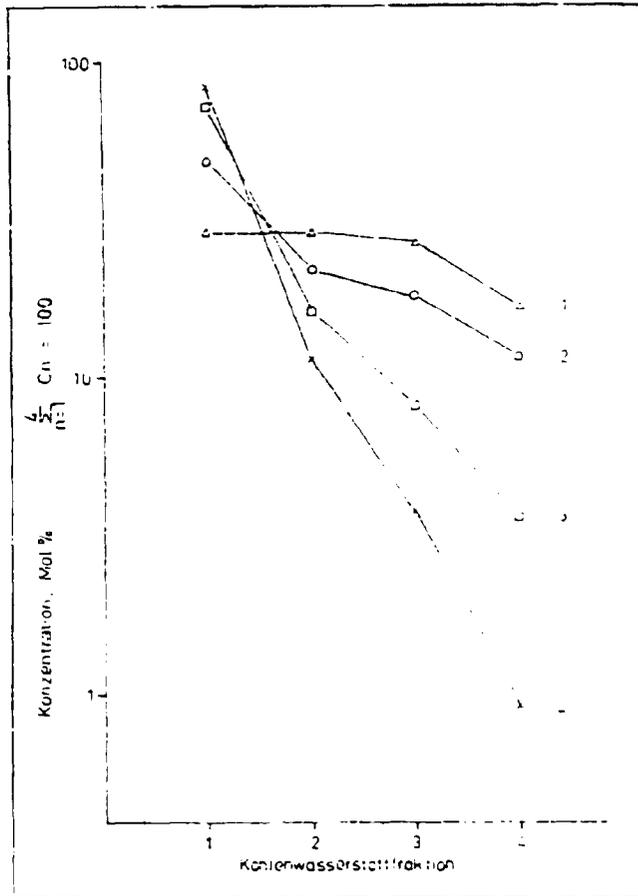


Abb. 3.16

Die Produktgaszusammensetzung von chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Die Tabelle 3.3 enthält weitere Angaben über die Katalysatoren und Synthesebedingungen. Die Abb. 3.16 und die Angaben über den prozentualen Anteil der $C_1 - C_4$ - KW - Fraktionen am Produktkohlenstoff (ohne CO_2) - die Werte: 39 %, 57 %, 75 % und 91 % -, zeigen in eindrucksvoller Weise, daß durch Variation des Katalysators die Produktpaletten entscheidend geformt werden können.

Katalysator	Synthesebedingungen					Anteil am gesamten Produktkohlenstoff	
	CO/H ₂	T °C	RG ₁ h ⁻¹	P bar	CO-U %	%	
1 Fe-Whisker + Kalium	0,735	280	209	10	49,2	C ₁ -C ₄	39
2 Schmelzkat. (Eisen)	0,452	315	360	16	83,3	C ₁ -C ₄	57
3 Fe-Späne	0,508	360	28	10	85,5	C ₁ -C ₄	75
4 Reaktorrohr (Stahl)	0,502	480	149	20	90,5	C ₁ -C ₄	91

Tab. 3.3

Angaben über Synthesebedingungen und Katalysatorzusammensetzung aus Abb. 3.16

Für die Olefinselektivität zeichnet sich ein interessanter Zusammenhang mit der Produktverteilung ab.

Dazu die Angaben über die Olefingehalte der Produktbeispiele aus Abb. 3.16 (Vergleiche auch Analysenergebnisse in Tab 3.2):

Beispiel	% - Olefingehalt in KW-Fraktion		
	C ₂	C ₃	C ₄
1	90,0	93,0	91,0
2	67,0	83,0	83,0
3	11,0	37,0	61,9
4	9,0	28,0	52,0

Offenbar besteht eine Beziehung zwischen der KW-Kettenlängenverteilung und dem Olefingehalt bei Katalysatoren auf Eisenbasis. Trotz der sehr unterschiedlichen Synthesebedingungen wird dieser Zusammenhang sichtbar. Ein hoher Olefingehalt in der $C_2 - C_4$ - Fraktion ist mit einem großen Anfall an Flüssigprodukt verbunden (Bei scharfen Synthesebedingungen kann infolge von Sekundärreaktionen wie Durchhydrierung oder Crackung diese Aussage verfälscht werden).

Für die $C_2 - C_4$ - Olefinausbeute (g/Nm^3 Synthesegas) bedeutet dies daß:

- mit größer werdendem Flüssiganteil des FT-Produktes der Anteil des Produktkohlenstoffes in der Gasphase sinkt,
- gleichzeitig aber die Olefinkonzentrationen in den $C_2 - C_4$ - Fraktionen steigt.

Eine hohe $C_2 - C_4$ - Ausbeute ist also mit der Maximierung der beiden gegenläufigen Effekten verbunden.

3.3 Kopplung der Olefingehalte in den $C_2 - C_4$ - KW - Fraktionen bei Katalysatoren auf Eisenbasis

In den vorherigen Abschnitten wurde mehrmals auf die primäre Entstehung der Olefine bei der FT-Reaktion hingewiesen, die dann in Sekundärreaktionen zu Alkanen hydrieren. Die Hydrier-

wahrscheinlichkeit ist für die einzelnen Olefine spezifisch; es kommt zu den unterschiedlichen Olefingehalten in den C - Fraktionen (Äthylen wird aufgrund seiner Stereometrie -die Doppelbindung ist von allen Seiten einer Hydrierung zugänglich- besonders schnell hydriert).

Stimmen die oben gemachten Annahmen, so läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß die Olefingehalte in den Produktgasen gekoppelt sein müssen, d. h. bei einer relativen Auftragung der Olefingehalte von Produktgasen sollte eine Abhängigkeit sichtbar werden.

In Abb. 3.17 haben wir die prozentualen Olefingehalte der C₂ - C₄ - Fraktionen von über 190 FT-Produktgasen^{*)} gegeneinander aufgetragen (C₂-, C₄-Olefingehalt gegen C₃-Olefingehalt).

Die Abhängigkeit der Olefingehalte untereinander (Olefinkopplung) ist eindeutig, man kann von der primären Entstehung der Olefine (> 95 %) bei FT-Synthese ausgehen.

Für die Aufgabenstellung des Forschungsvorhabens -möglichst viele C₂-C₄-Olefine zu synthetisieren- bedeutet dies, daß die Aussicht auf eine hohe Ausbeute von Propylen oder Butylen wesentlich höher einzuschätzen ist als die von (wertvollerem) Äthylen.

* Es handelt sich um Produktgase von anders zusammengesetzten (chem.) Katalysatoren, synthetisiert bei unterschiedlichen Bedingungen aus unserem Datenmaterial und aus dem Schering-Bericht = (S) (BMFT-FB-T60-O33)

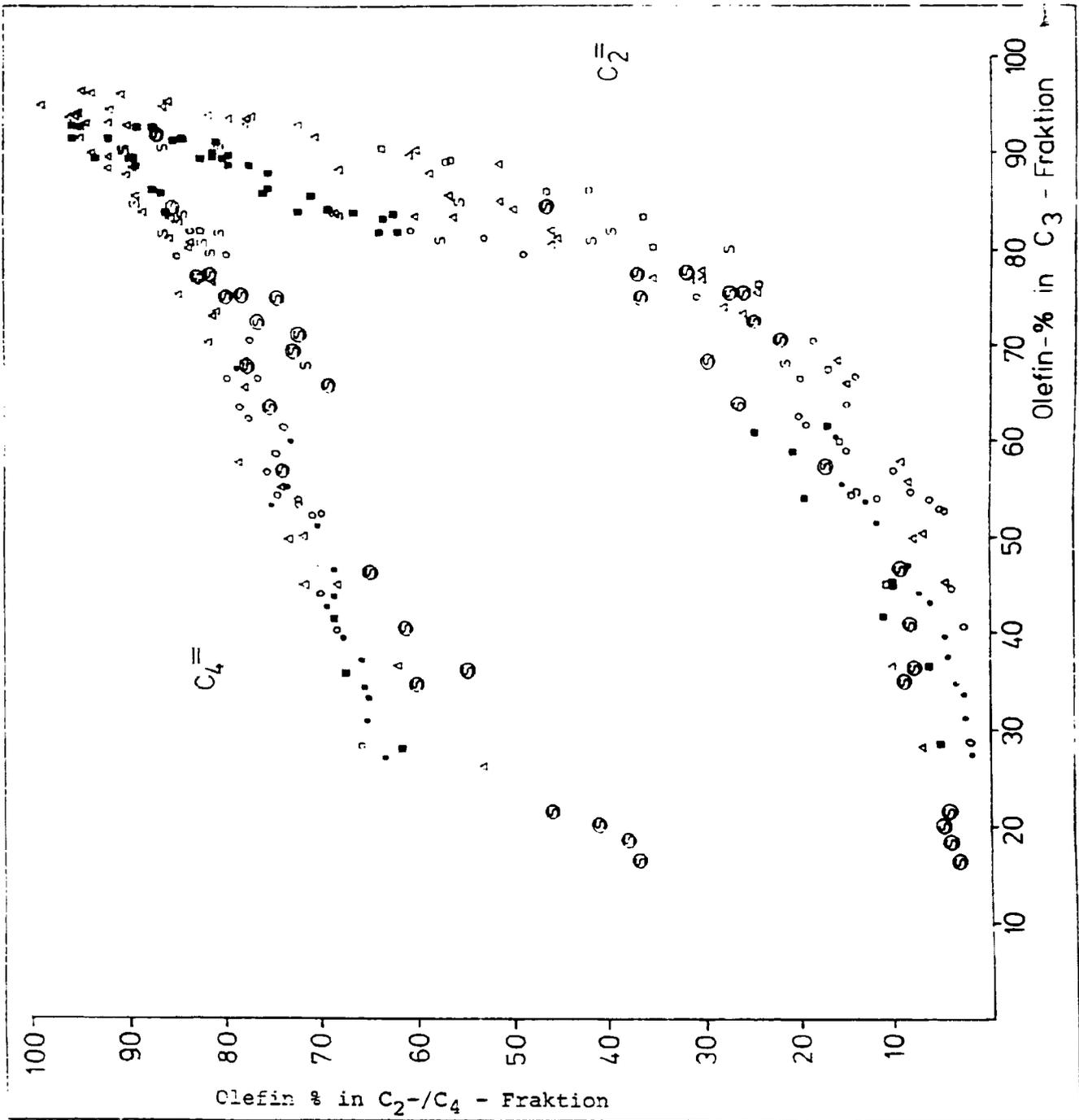


Abb. 3.17

Die Kopplung der C₂ - C₄ - Olefingehalte in Fischer-Tropsch-Produktgasen

4. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch Synthese

In den letzten Jahrzehnten wurden in der Literatur im wesentlichen zwei Theorien über den Reaktionsablauf der FT-Synthese diskutiert. Bei beiden Theorien beginnt die Reaktion mit der Bildung von Chemisorptionskomplexen am Katalysator.

In Veröffentlichungen jüngerer Datums wird dagegen wieder angenommen, daß Kohlenwasserstoffe bei der FT-Synthese zumindest teilweise wie bei der Carbidtheorie über Kohlenstoff entstehen. So beobachteten Ponoc und auch Kitzelmann in ihren Experimenten eine Methanbildung, die über Kohlenstoff verläuft, der sich durch Disproportionierung von zuvor am Katalysator adsorbiertem Kohlenmonoxid gebildet hat. Bonzel weist bei seinen Messungen neben Methan auch geringe Mengen an Äthan und Propan - entstanden aus carbidischem Kohlenstoff - nach. Sachtler et. al. carbidierten FT-Katalysatoren mit ^{13}C über die Boudouard-Reaktion nach $2^{13}\text{CO} \longrightarrow ^{13}\text{C}_{\text{ads.}} + ^{13}\text{CO}_2$. Im Produktgas der anschließend durchgeführten FT-Synthese mit $^{12}\text{CO} + \text{H}_2$ werden $^{13}\text{CH}_4$ und längerkettige Kohlenwasserstoffe mit teilweise mehreren ^{13}C -Atomen innerhalb eines Moleküls gefunden.

Die Carbidtheorie setzt die Bildung von Carbidkohlenstoff voraus, der zur CH_2 -Gruppe hydriert. Durch Zusammenlagern von CH_2 -Gruppen kommt es hiernach zu CH_2 -Ketten unterschiedlicher Längen, die sich schließlich als Alkene - beziehungsweise weiterhydriert - als Alkane von der Katalysatoroberfläche ablösen.

4.1 Hydrolytische Zersetzung von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb

Für Fischer und Tropsch waren die Zersetzungsprodukte bei der Carbidhydrolyse - sie bezogen sich allerdings auf weit zurückliegende Arbeiten gegen Ende des vorigen Jahrhunderts - ein wesentliches Indiz für die Carbidtheorie zum Reaktionsablauf der von ihnen entdeckten Synthese.

Bekanntlich wird das Metallgitter bei Metallen mit Atomradien $< 1,3 \text{ \AA}$ (z.B. Elemente der 7. und 8. Nebengruppen) durch Carbidbildung aufgrund des räumlichen Platzbedarfes der Kohlenstoffatome verzerrt, und die Carbidkohlenstoffatome treten untereinander in Wechselwirkung (C-C-Abstand: ca. $1,65 \text{ \AA}$; C-C-Einfachbindung: $1,54 \text{ \AA}$). Bei der Zersetzung solcher Übergangscarbide (weder salz- noch metallartig) entstehen elementarer Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge.

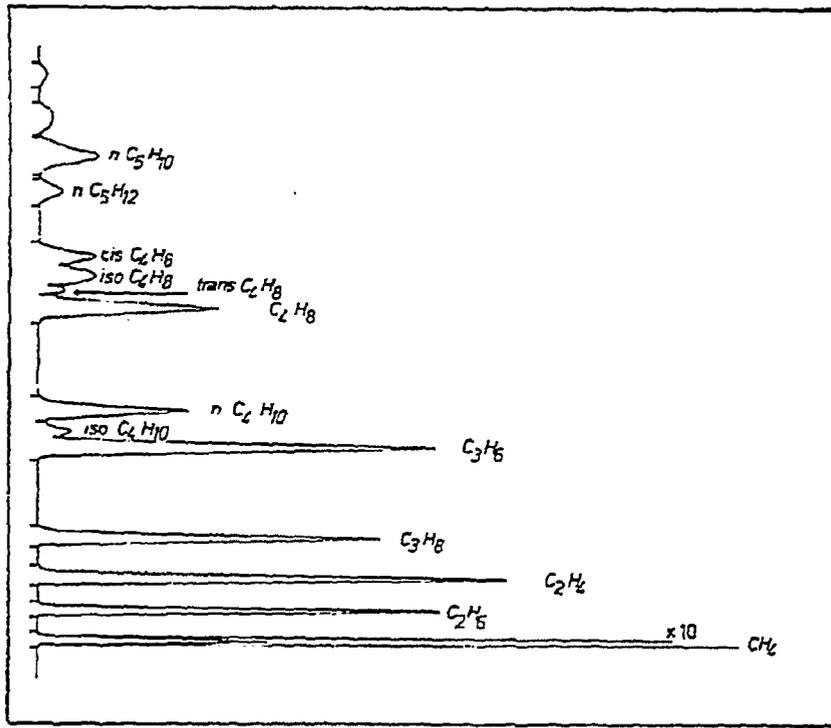
Bei der Auflösung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach Synthesebetrieb in Säure (z.B. in Salzsäure) entstehen wie bei der Zersetzung von Carbiden - ebenfalls Kohlenwasserstoffe, die überraschenderweise mit den Kohlenwasserstoffen der gasförmigen Produktgase der Katalysatoren bei Synthese qualitativ identisch sind.

Aber auch quantitativ wird zwischen der Produktverteilung des Produktgases bei Reaktorbetrieb und den Kohlenwasserstoffgemischen durch Säurezersetzung auch bei unterschiedlichen Katalysatoren (Fe-, Co- und Ni-Basis) dotiert und undotiert eine Korrelation festgestellt, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

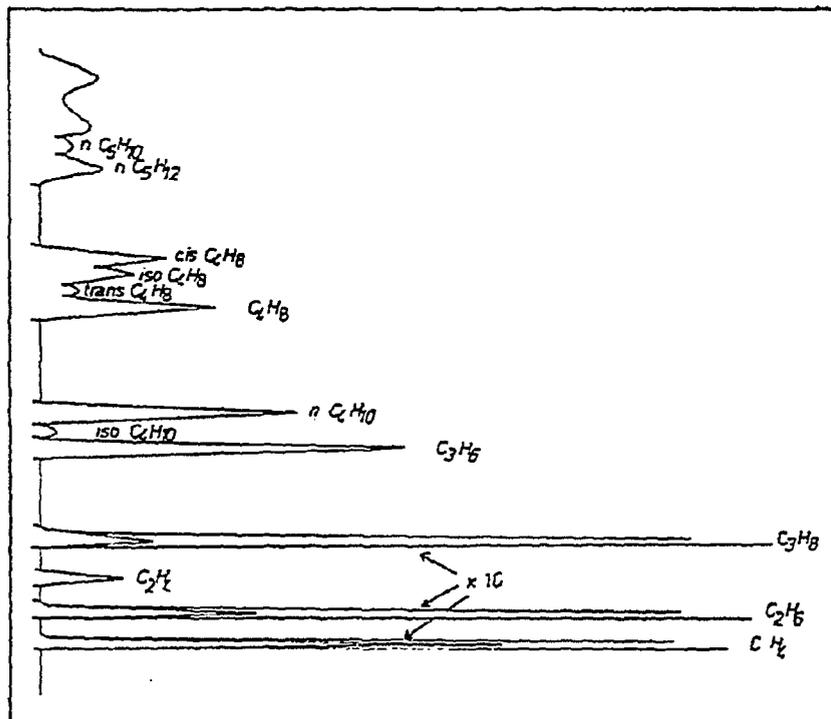
Die Abbildung 4.1a zeigt das Gaschromatogramm gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die bei der Zersetzung eines FI-Eisenkatalysators nach Synthesebetrieb durch verdünnte Salzsäure (1:1) in den ersten zwei Stunden gebildet werden. (Neben gasförmigen Kohlenwasserstoffen entstehen bei der Zersetzung flüssige, feste Kohlenwasserstoffe sowie elementarer Kohlenstoff und Wasserstoff).

Darunter (Abb. 4.1b) sieht man das Chromatogramm des Produktgases desselben Katalysators bei Reaktorbetrieb ($300 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$). Die vollkommene Übereinstimmung in der qualitativen Zusammensetzung der beiden, auf so unterschiedliche Arten entstandenen Gase ist augenfällig.

Abb. 4.1: Gaschromatogramme von Kohlenwasserstoffgemischen



a.) Kohlenwasserstoffgemisch bei Säurezerersetzung eines FT-Eisenkatalysators nach Reaktorbetrieb



b.) FT-Produktgas des FT-Eisenkatalysators bei Reaktorbetrieb (300 °C, 10 bar)

In Abb. 4.2 sind die molaren C_2/C_1 -Verhältnisse (Äthan + Äthylen/Methan) von FT-Produktgasen mehrerer, in der Zusammensetzung unterschiedlicher, FT-Katalysatoren (s. Tab. 4.1) gegen die entsprechenden C_2/C_1 -Verhältnisse der dazugehörigen Zersetzungsgase aufgetragen. Wie man am Beispiel der C_2/C_1 -Fraktionsverhältnisse sieht, korrelieren die Produktgase mit den Zersetzungsgasen hinsichtlich der Kettenlängenverteilung (für andere Verhältnisse C_3/C_1 , C_4/C_1 erhält man analoge Abhängigkeiten).

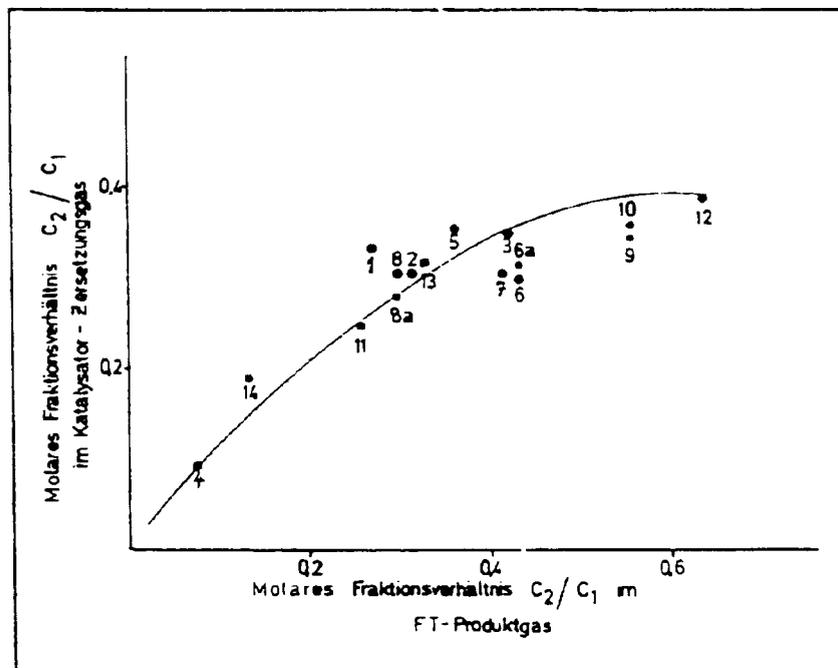
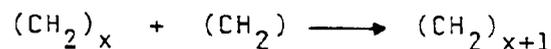


Abb. 4.2 Molare C_2/C_1 -Fraktionsverhältnisse in Zersetzungsgasen und in FT-Produktgasen bei unterschiedlichen Katalysatoren (nähere Angaben s. Tab. 4.1)

Betrachtet man die Fischer-Tropsch-Synthese formal nach



als eine radikale Kettenpolymerisation, so lautet die theoretische Verteilung der Molekulargewichte (Schulz-Flory-Verteilung):

Nr.	Katalysator	Synthese			Hydrolyse	
	Hauptbestandteile	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Betriebszeit (Tage)	Behandlung vor Zersetzung in HCl (1:1)	
1	Fe-Whisker Pellets (Co,K)	300	10	17	Unter Vakuum bei 180°C 2 Stunden getempert	
2	Fällungskatalysator K ⁺ u. struk.Promotor	250	10	6		
3	Fe-Whisker Pellets (getempert)	320	10	3		
4	Raney-Nickel	280	10	2		
5	Fe-Whisker Pellets (Co,K,S)	350	10	8		
6	Fe-Whisker Pellets (Co,K,S)	320	6	78		
7	Fe-Whisker Pellets (getempert)	320	10	3		
8	Eisenspäne (K)	300	6	78		
14	Raney-Kobalt (K ⁺ , $\frac{1}{2}O_2$)	280	10	0.5		
6a	Fe-Whisker Pellets (Co,K,S)	320	6	78		unter Luftabschluß bei 500°C 0.5 Stunden getempert
9	Fe-Whisker (K. getempert)	340	10	6		
10	Fe-Whisker (K,Co. getempert)	300	10	34		
11	Fe-Whisker	350	10	10		
12	Fe-Whisker (Co,K,S)	320	3	20		unbehandelt
13	Fe-Whisker Pellets(S)	300	10	8		
8a	Eisenspäne	300	6	78	ausgetücht und unter Vakuum bei 180°C 2 Stunden getempert	

Bemerkung: Bei den "Whiskern" handelt es sich um im Magnetfeld hergestelltes Carbylisen bzw.-nickel. Das nadelförmige Material zeichnet sich durch eine hohe mechanische und thermische Stabilität aus. Bei Katalysatoren auf "Whiskerbasis" kann deshalb auf Zusätze von strukturellen Promotoren verzichtet werden.

Tab. 4.1 Angaben über die eingesetzten FT-Katalysatoren bei
Synthese und Hydrolyse

$$\log \frac{mp}{p} = \log (\ln^2 \alpha) + p \log \alpha$$

mp = Gewichtsanteil des Polymerisats vom
Polymerisationsgrad p

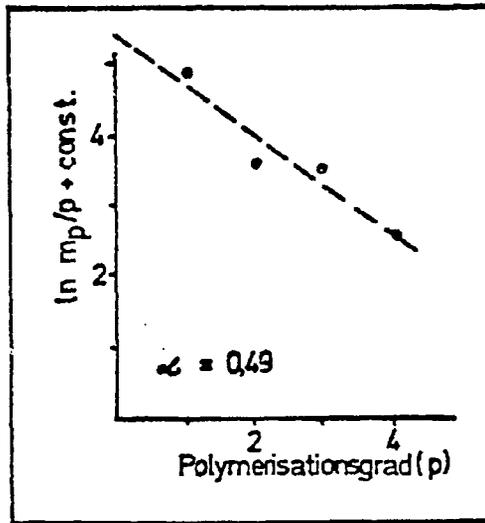
α = Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums

In Abb. 4.3 sind nach der obigen Gleichung die Verteilungen der Kohlenwasserstoffe von FT-Produktgasen und Zersetzungsgasen zweier Katalysatoren gegenübergestellt. Beide Beispiele führen zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung der Kettenwachstumsgeschwindigkeiten (α) zwischen FT-Synthese ($\alpha = 0,24$ bzw. $0,49$) und der hydrolytischen Katalysatorzerersetzung ($\alpha = 0,20$ bzw. $0,51$).

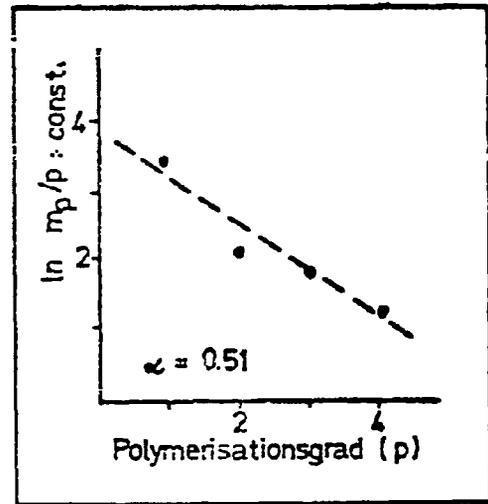
In Abb. 4.4 sind die Äthylenanteile der C_2 -Fraktionen von Zersetzungsgasen gegen die der entsprechenden FT-Produktgase aufgetragen. Wie man sieht, spiegelt sich die Olefinselektivität der Katalysatoren in deren Zersetzungsgasen wieder.

Abb. 4.3: Schulz-Flory-Verteilung in Zersetzungsgasen

a.) Katalysator auf Eisenbasis

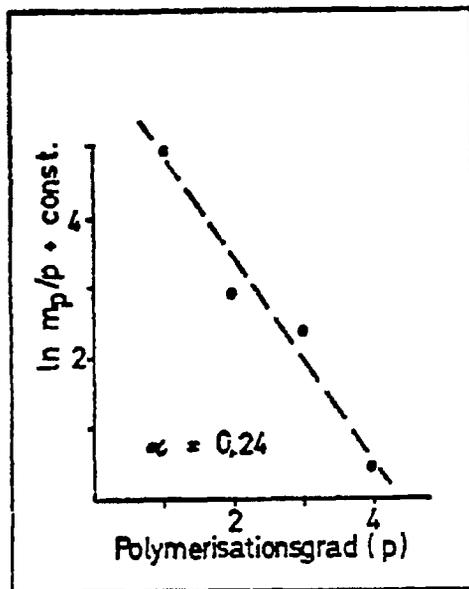


FT-Produktgas

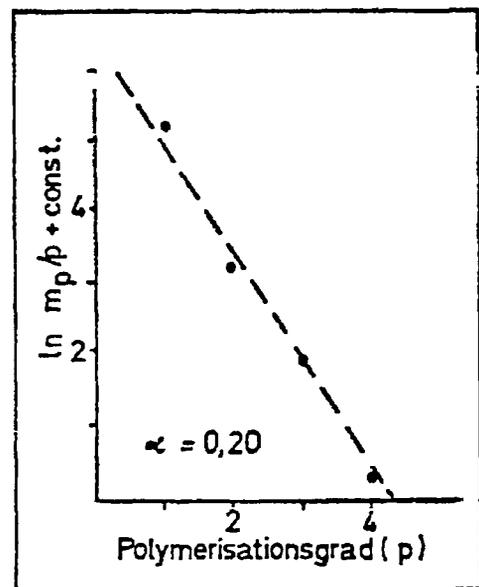


Katalysator-Zersetzungsgas

b.) Katalysator auf Nickelbasis



FT-Produktgas



Katalysator-Zersetzungsgas

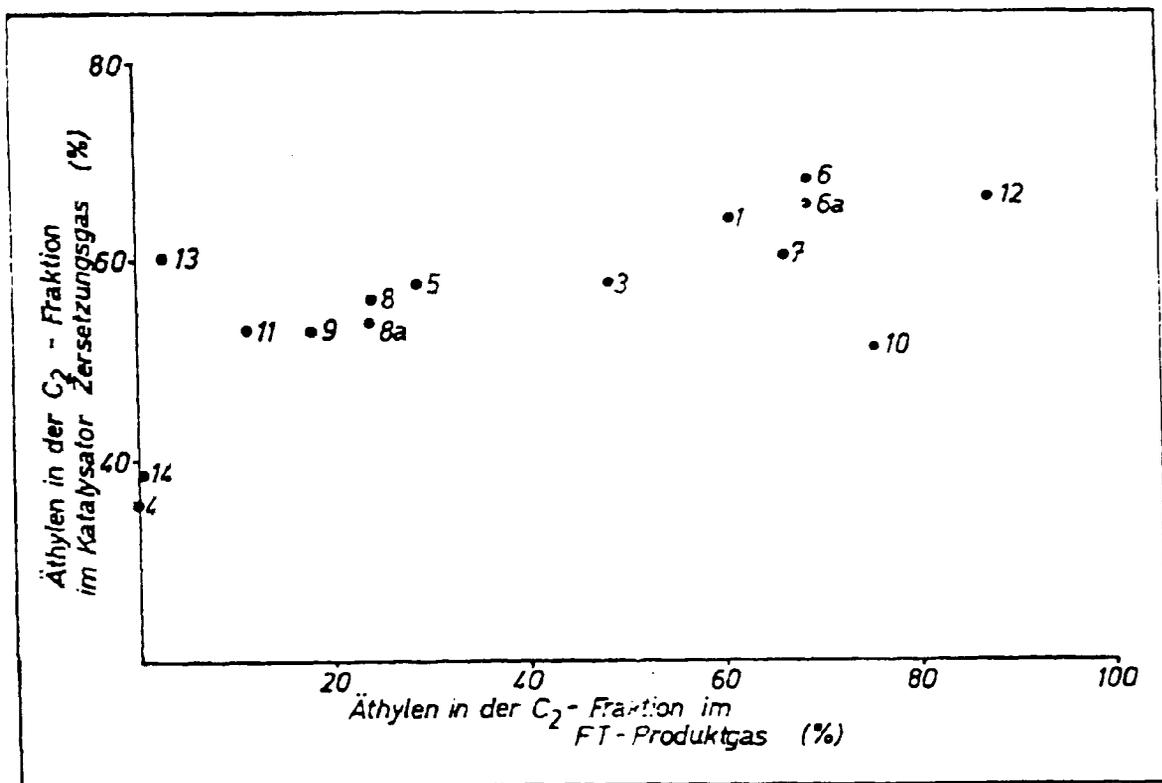


Abb.4.4 Äthylenanteil in Zersetzungsgasen und in FT-Produktgasen bei unterschiedlichen Katalysatoren (nähere Angaben s. Tab. 4.1)

Werden die FT-Katalysatoren vor der Säurezerlegung auf 1000 °C (Luftabschluß 0,5 h) erhitzt, so bleibt die qualitative Zusammensetzung und die Kettenlängenverteilung der Zersetzungsgase unverändert. Allerdings ändert sich in geringem Umfang durch Temperung vor der Zersetzung das Alken/Alkan-Verhältnis in den C-Fractionen und die Gesamtausbeute der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Dies zeigt die Abb. 4.5, in der die Änderung von C-Fraktionsverhältnissen in Abhängigkeit der Vortemperungstemperaturen aufgetragen ist.

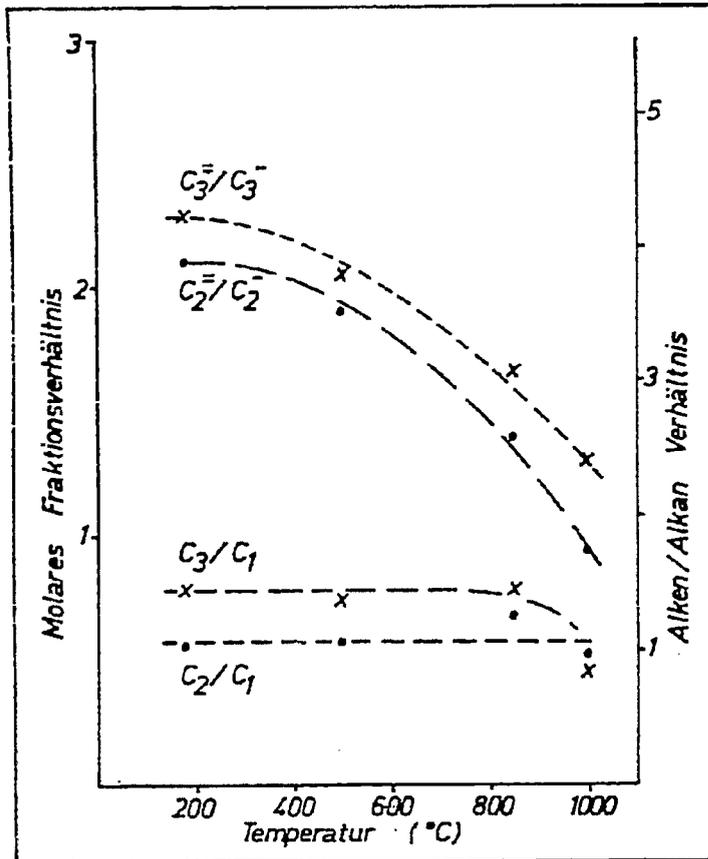


Abb. 4.5 Einfluß einer halbstündigen Temperung eines Katalysators bei unterschiedlichen Temperaturen auf die molaren Fraktionsverhältnisse (C_2/C_1 , C_3/C_1) und Alken/Alkan-Verhältnisse (C_2^-/C_2^- , C_3^-/C_3^-) des Zersetzungsgases

Diskussion

Die Übereinstimmung qualitativer und quantitativer Art zwischen FT-Produktgasen (Heterogene Katalyse bei 300 °C) und Zersetzungsgas (Hydrolytische Katalysatorenzerersetzung bei Raumtemperatur) weist auf einen ähnlichen oder identischen Bildungsmechanismus der beiden Gase hin. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch Kohlenwasserstoffe entstehen, wenn der Katalysator vor seiner Zersetzung auf Tempe-

raturen bis 1000 °C getempert wurde. Man kann demnach davon ausgehen, daß der Kohlenstoff in einer temperaturstabilen, jedoch reaktionsfähigen Form (z.B. carbidähnlich) vorliegt und bei der Säurezersetzung mit dem Wasserstoff "in statu nascendi" zu Methan, bzw. unter Polymerisationsvorgängen zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen reagiert. Auf Reaktorverhältnisse übertragen haben wir eine analoge Reaktion des carbidischen Kohlenstoffes, der in diesem Fall laufend über CO-Zerfall regeneriert wird, mit dem an der Katalysatoroberfläche ständig angebotenen atomaren Wasserstoff.

Zusammenfassend stellen wir aufgrund der eingangs erwähnten und unseren Versuchsergebnissen fest, daß die carbidische Kohlenstoffabscheidung am Katalysator der Schlüsselvorgang beim Reaktionsablauf der Fischer-Tropsch-Synthese ist.

4.2 Hydrierung von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb

Nach den aufschlußreichen Ergebnissen der Hydrolyseversuche (Zersetzung von FT-Katalysatoren), bei denen Wasserstoff "in statu nascendi" den Kohlenstoff des Katalysators zu Kohlenwasserstoffen hydriert, war der Versuch einer synthese-nahen Hydrierung des Katalysatorkohlenstoffes im Reaktor nahe-liegend.

Hydrierversuche an Eisen-Carbiden und FT-Katalysatoren mit Wasserstoff wurden in den dreißiger und vierziger Jahren durchgeführt / /. Beobachtet wurde die Bildung von Methan, höhere Kohlenwasserstoffe konnten nicht festgestellt werden.

Eine Wiederholung der Hydrierversuche an FT-Katalysatoren ist schon deshalb sinnvoll, weil die moderne Analytik (Gaschromatographie) mit der weitaus größeren Empfindlichkeit eine neue Bewertungskomponente darstellt.

Versuch 1 und 2

Nach drei Wochen Synthesebetrieb (300 °C, 10 bar, RG 300-600 h⁻¹), CO-Umsätze: 70-95 %) des Katalysators wurde Synthesegas auf Helium umgestellt (RG ca. 80 h⁻¹, 5 bar) und die Temperatur auf 400 °C erhöht. Nach einer Woche Ausheizen im He-Strom - bis gaschromatographisch keine Kohlenwasserstoffe mehr nachweisbar waren - wurde die Temperatur auf 300 °C zurückgestellt, von Helium auf Wasserstoff umgestellt und laufend Gasanalysen vom H₂-Strom am Reaktorende durchgeführt.

In Abb. 4.6 ist für die Versuche 1 und 2 der zeitliche Verlauf der Methankonzentration im Wasserstoffstrom aufgetragen. Eine Umrechnung auf die Methanbildungsgeschwindigkeit (1 CH₄/h 1 Katalysator), gegen die durch den Reaktor geströmte H₂-Menge aufgetragen, führt zu deckungsgleichen Kurven.

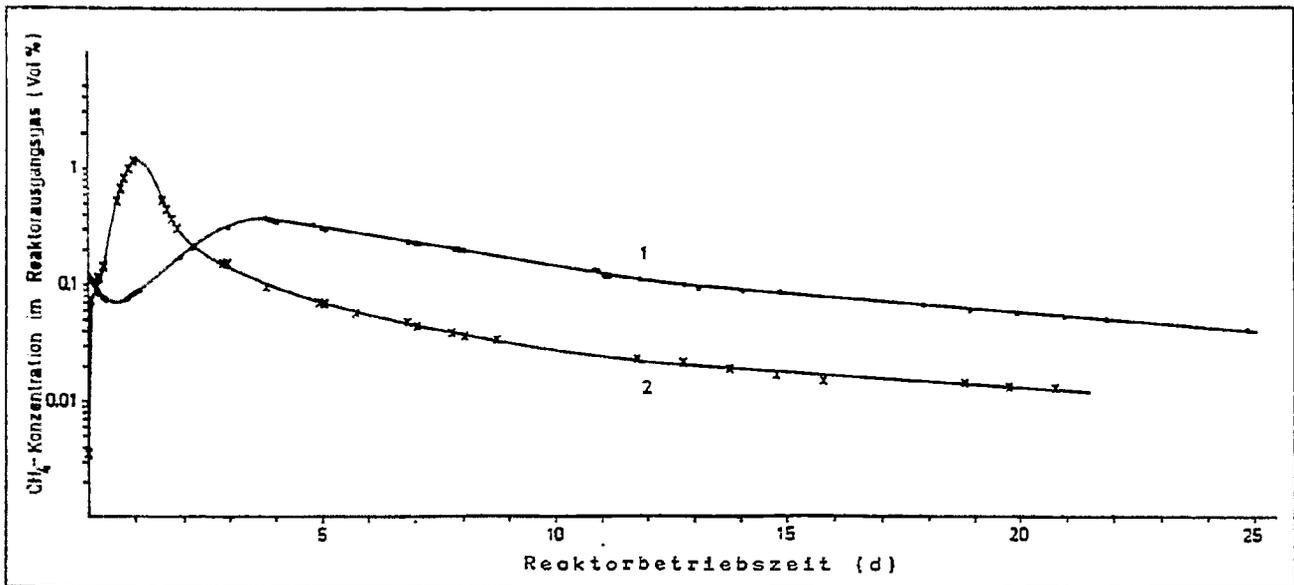
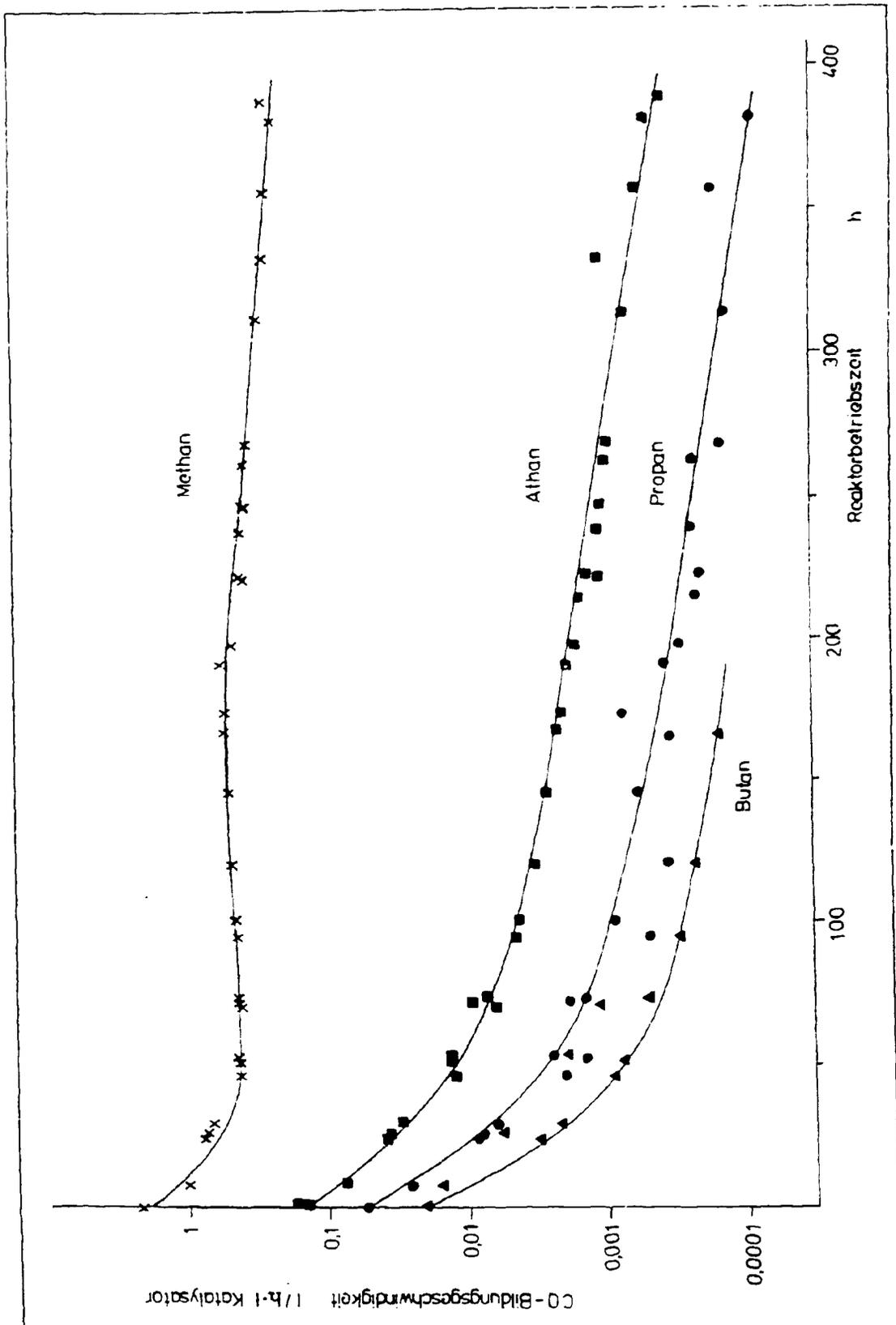


Abb. 4.6 Die Methanbildung bei Reduktion von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb mit Wasserstoff (Versuch 1 und 2)



6380

Abb. 4.7 Die Kohlenwasserstoffbildung bei Reduktion von FT-Katalysatoren nach Synthesebetrieb mit Wasserstoff (Versuch 3)

Versuch 3

Der Synthesebetrieb erfolgte bei 260°C , 2,5 bar (RG: $150\text{-}400\text{ h}^{-1}$, CO-Umsätze: 60-80 %). Zur Säuberung des Katalysators und des Reaktors von FT-Produkten wurde diesmal bei 260°C mit Helium gespült - zusätzlich wurde der Reaktor täglich 6-8 mal je eine halbe Stunde evakuiert. Nach 10 Tagen waren gaschromatographisch keine Kohlenwasserstoffe mehr nachzuweisen, es wurde auf Wasserstoff (2,5 bar) umgestellt.

Das Ergebnis von Versuch 3 ist in Abb. 4.7 zu sehen; aufgetragen ist hier die Produktbildungsgeschwindigkeit ($1/\text{h}\cdot\text{l}$) gegen die Reaktorbetriebszeit (h) nach Umstellung auf Wasserstoff.

Das wichtige Ergebnis dieses Versuches ist der Nachweis von höheren Kohlenwasserstoffen, die einen weiteren Hinweis auf den Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus über Kohlenstoff bedeuten.

Aus den Kurvenzügen der Abb. 4.7 lassen sich drei Vorgänge ableiten:

zu Beginn der Hydrierung reagiert der aktive Oberflächenkohlenstoff ähnlich wie bei der FT-Synthese. Da die laufende Regenerierung des Kohlenstoffes unterbleibt - klingen die Polymerisationsvorgänge (gleichbedeutend mit $> \text{C}_2$ -Produktbildung) rasch ab

der Katalysator wird mit der Zeit immer hydrieraktiver - vorhandener Kohlenstoff (auf der Oberfläche oder im Inneren) des Katalysators wird bevorzugt zu CH_4 hydriert (Anstieg von C_1)

der Kohlenstoff im Inneren des Katalysators wird zu Methan hydriert - Transportphänomene bestimmen die Bildungsgeschwindigkeit des Methans (Abfall der C_1 -Bildung)

Die letzten zwei Punkte sind auch in Abb. 4.6 (Versuch 1 und 2) deutlich zu sehen.

Aus Abb. 4.7 berechnet sich ein Kohlenstoffanteil von 6,57g bezogen auf 100 g Eisen (stöchiom. Darstellung: $\text{Fe}_{\underline{3,27}}\text{C}$).

5. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese im Bereich geringer Drucke

1. Einführung

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der heterogenen Katalyse zu gewinnen, sind von einer Reihe von Arbeitsgruppen Untersuchungen an Einkristallen sowie an polykristallinen Metallfilmen durchgeführt worden. Da spezielle Untersuchungen über die Wechselwirkung von CO und H₂ an Metallen der 8. Nebengruppe nur unvollständig vorlagen, haben wir die Ad- und Desorptionskinetik dieser Gase an Fe, Co, Ni sowie an einer Fe-Co-Legierung mit dem Verfahren der thermischen Desorptionsspektroskopie untersucht. Wir haben uns dabei für eine Untersuchung von Filmen entschieden, da die polykristalline Oberfläche dieses Substrats einen weitergehenden Bezug zu den realen Katalysatoren hat und da sich Metallfilme leichter dotieren und legieren lassen als Einkristalle. Parallel dazu wurden die Untersuchungen an realen Katalysatoren im Gebiet kleiner Drucke weitergeführt.

2. Untersuchungen an Metallfilmen

2.1. Die im Folgenden näher beschriebene Untersuchung über die Wechselwirkung von CO und H₂ sowie Mischungen beider Gase an Fe, Co, Ni und Fe-Co-Filmen mit dem Verfahren der thermischen Desorptionsspektroskopie erbrachte die folgenden Ergebnisse:

i) Die Ad- und Desorption von CO an den genannten Filmen läßt sich als Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Dabei kann jedoch eine dissoziative Auflockerung der C-O Bindung nicht ausgeschlossen werden. Die Aktivierungsenergien für die Desorption im Bereich

geringer Belegung ($\theta \ll 1$) wurden für Fe, Co, Ni und Fe-Co zu 83, 133, 116 und 67 kJ/mol bestimmt.

ii) Wasserstoff wird dissoziativ adsorbiert. Im Bereich geringer Belegung wurden die Aktivierungsenergien der Desorption (in der oben angegebenen Reihenfolge) zu 65, 110, 82 und 60 kJ/mol bestimmt.

iii) Die Aktivierungsenergien nehmen mit steigender Belegung ab, so daß die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante mit zunehmender Belegung stark ansteigt. Im Zustand der Sättigung besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der adsorbierten Phase und der Gasphase.

iv) CO inhibiert die Adsorption von H_2 und verdrängt prä-adsorbiertes H_2 teilweise.

v) Die Kinetik der Ad- und Desorption läßt sich durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen beschreiben. Bei dieser Beschreibung, die die experimentellen Befunde sehr gut wiedergibt, kann auf die Einführung eines besonderen "Vorläufer-Zustandes" bei der Adsorption verzichtet werden.

vi) Eine Diskussion der Lösungen des Gleichungssystems zeigt, daß der Minimaldruck der Fischer-Tropsch-Synthese oberhalb von 0,1 Torr zu suchen ist. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis konnten Kohlenwasserstoffe als Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden.

2.2 Die Meßtechnik sowie die Ergebnisse der Experimente sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden / 1,2 /. Sie sollen daher hier nur soweit zitiert werden, wie dies zum Verständnis dieses Arbeitsberichtes erforderlich ist. Metallfilme mit einer Fläche von 164 cm^2 wurden auf der Innenfläche eines Quarzkolbens

durch die Verdampfung eines oder mehrerer Drähte aus hochreinen Metallen niedergeschlagen. Der Quarzkolben war an einen UHV-Pumpstand eigener Anfertigung mit einem Basisdruck von 10^{-7} Pa angeflanscht. Zur Aufnahme der Desorptionsspektren konnte er mittels eines homogenen IR-Strahlungssystems mit einer Rate von 1 K/s aufgeheizt werden.

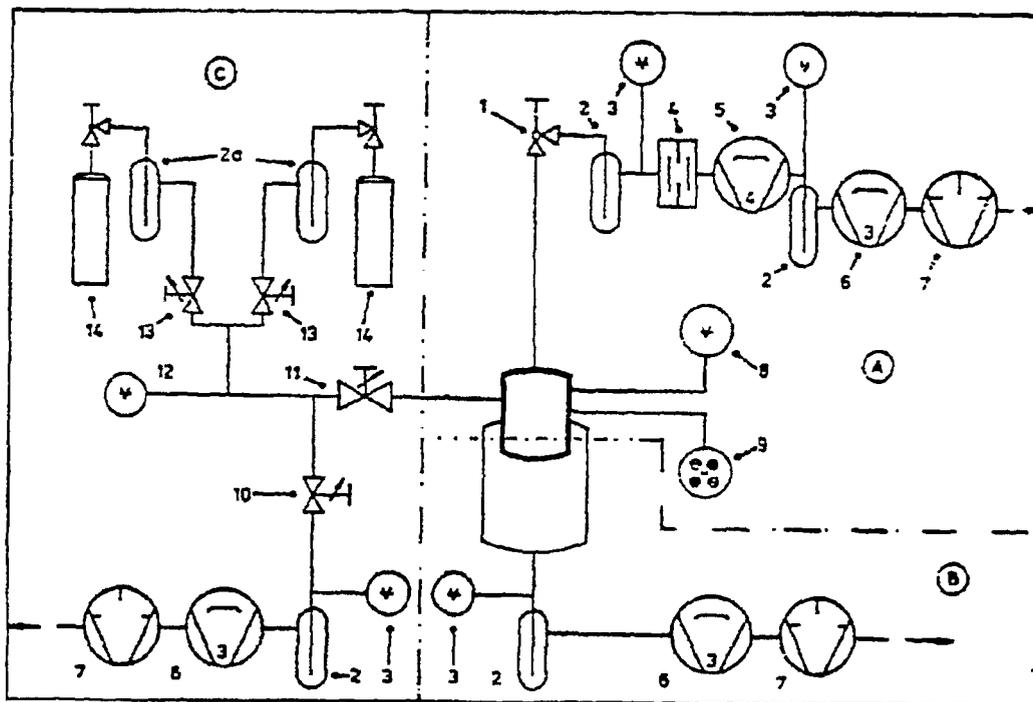


Abb. 5.1

Prinzipskizze der Apparatur zur Aufnahme von Desorptionsspektren

A UHV Teil mit Rezipient, B HV Teil mit Ofen, C Gaseinlaßteil

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| 1 UHV Ventil | 8 Ionisationsmanometer |
| 2 Kühlfalle $1N_2$ | 9 Quadrupolmassenfilter |
| 2a Kühlfalle sCO_2 | 10 Regulierventil |
| 3 Piranomanometer | 11 Dosierventil |
| 4 Dampfsperre | 12 Feinmanometer |
| 5 Öldiffusionspumpe | 13 Regulierventil |
| 6 Hg-Diff.pumpe | 14 Gasflasche |
| 7 Drehschieberpumpe | |

Der Verlauf der Partialdrucke während der Ad- und Desorption wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gemessen. Dieses wurde mit einem im Hause entwickelten elektronischen Schalter so gesteuert, daß 8 verschiedene Massenlinien in einer Zykluszeit von 5 s registriert werden konnten. Durch Eichmessungen wurde sichergestellt, daß die Gasflüsse den Partialdrucken proportional waren. Die verwendeten Gase (Messer-Griesheim, 99,997%) wurden über gekühlte Molekularsiebe in die Apparatur eingeleitet. Ferner wurden die CO-Isotopen ^{13}CO und C^{18}O der Firma Merck, Sharp und Dohme verwendet. Die Apparatur ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

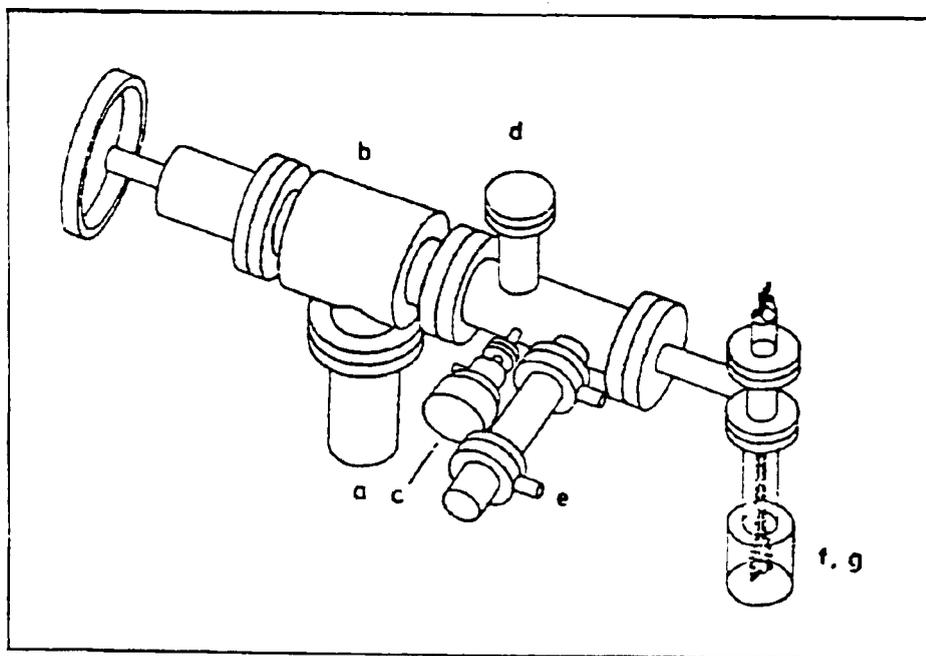


Abb. 5.2

Ansicht des Ultrahochvakuumrezipienten

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| a) Pumpenstutzen | e) Meßröhre des Quadrupol- |
| b) Eckventil | massenfilters |
| c) Dosierventil | f) Drähte aus hochreinem |
| d) Meßröhre des Ionisationsmanometers | Metall |
| | g) Quarzglaskolben mit Metall- |
| | film |

2.3. Ergebnisse

Die untersuchten Metallfilme verhielten sich qualitativ sehr ähnlich. Soweit sich die folgenden Ergebnisse nicht ausdrücklich auf bestimmte Metallfilme beziehen, gelten die mitgeteilten Messungen für alle Filme.

2.3.1. Haftkoeffizienten. Der Verlauf des Haftkoeffizienten s für CO und H₂ an den verschiedenen Metallfilmen kann der Abb.5.3 entnommen werden. Charakteristisch für alle Messungen sind die kleinen Werte von s sowie die Sättigung der Oberfläche (d.h. $s=0$) schon im Bereich geringer Belegung ($2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² entsprechen $\theta = 0,1$)

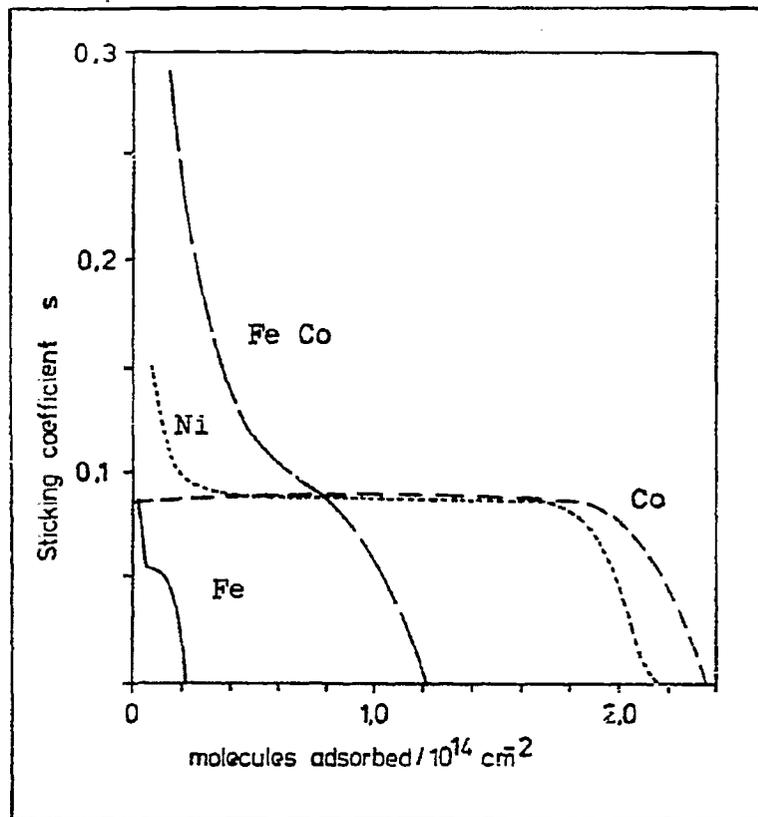


Abb. 5.3a

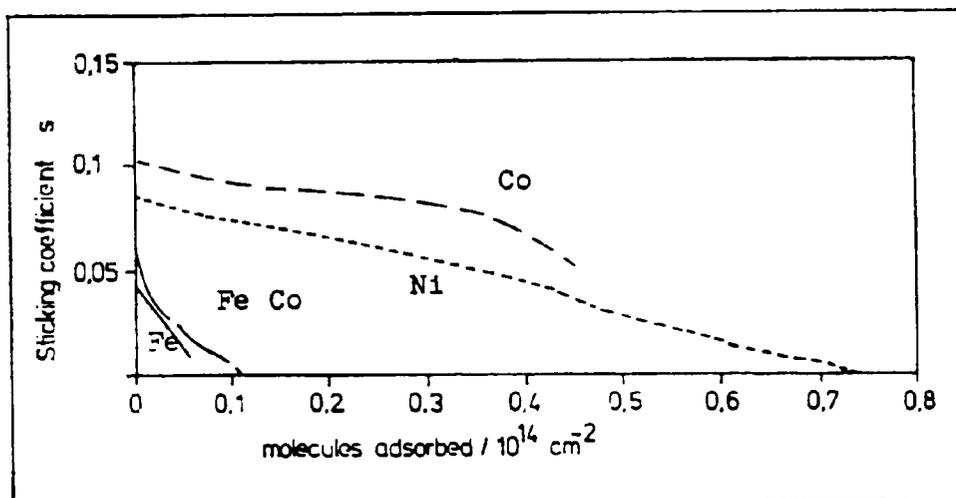


Abb. 5.3b

Der Haftkoeffizient s als Funktion der Oberflächenbedeckung

3a) Adsorption von CO

3b) Adsorption von H_2

2.3.2 Isotopenaustausch des Adsorbats. Bei der Koadsorption von ^{13}CO und C^{18}O konnte kein Isotopenaustausch festgestellt werden. Ein typisches Ergebnis dieser Messungen ist in der Abb. 5.4 dargestellt. Dieses Ergebnis steht nicht notwendigerweise im Widerspruch zu Messungen anderer Autoren / 3-8 /, die die Dissoziation des CO an Metallen der 8. Nebengruppe mit anderen Methoden festgestellt haben. Allerdings ist die Rekombination offensichtlich auf die Atome desselben Moleküls beschränkt. Formal kann die Desorption von CO als eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden.

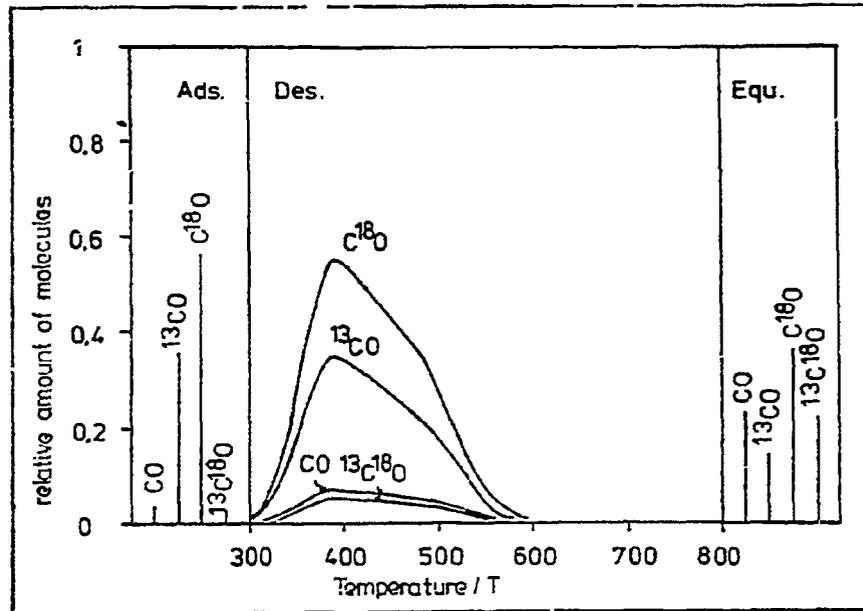


Abb. 5.4 Adsorption eines CO-Isotopengemisches am Fe-Co-Film

	m/e	Isotop	Anteile		
			gemessen	berechnet ⁺)	gemessen
			Adsorption	Gleichgew.	Desorption
FeCo	2	H ₂	0,61	0,57	0,59
	3	HD	0,02	0,37	0,33
	4	D ₂	0,36	0,06	0,08
Ni	2	H ₂	0,76	0,62	0,64
	3	HD	0,02	0,33	0,30
	4	D ₂	0,21	0,04	0,06
Co	2	H ₂	0,59	0,41	0,43
	3	HD	0,04	0,46	0,42
	4	D ₂	0,37	0,13	0,15

Tabelle 5.1

Zusammensetzung von Isotopengemischen des Wasserstoffs bei Adsorption und thermischer Desorption. Vergleich mit der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung.

+) berechnet gemäß

$$[H_2]_{eq} = ([H_2] + \frac{1}{2} [HD])^2$$

$$[HD]_{eq} = 2 ([H_2] + \frac{1}{2} [HD]) (\frac{1}{2} [HD] + [D_2])$$

$$[D_2]_{eq} = (\frac{1}{2} [HD] + [D_2])^2$$

Werden ^{13}CO und C^{18}O nacheinander adsorbiert, so beobachtet man bei der thermischen Desorption identische Desorptionsspektren (s. Abb. 5.5). Daraus ist zu folgern, daß die Oberfläche entweder energetisch homogen ist oder daß - was wahrscheinlicher ist - zwischen den adsorbierten Molekülen mit unterschiedlicher Bindungsenergie ein dynamisches Gleichgewicht besteht. $\text{D}_2\text{-H}_2$ -Mischungen werden an allen Filmen quantitativ ausgetauscht (s. Tabelle 5.1).

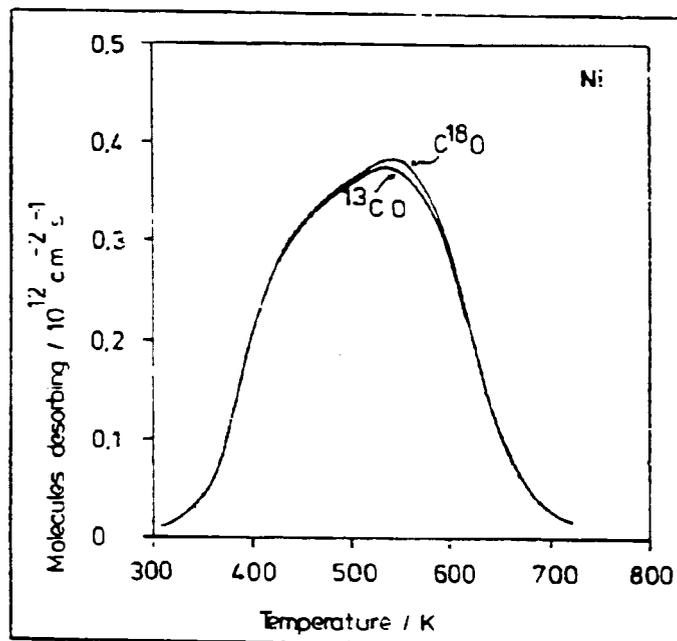
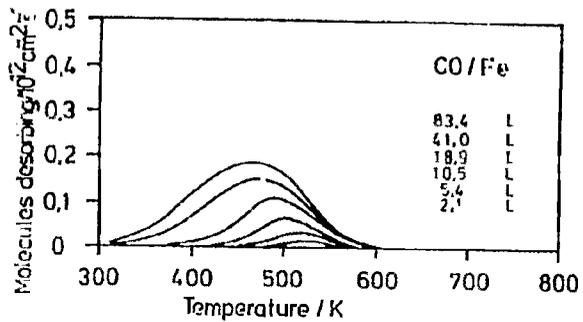
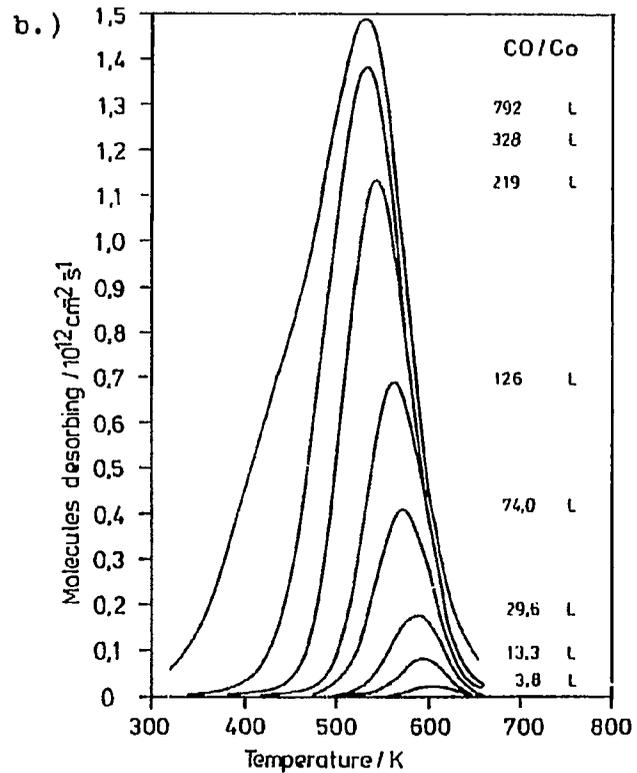


Abb. 5.5 Konsekutive Adsorption von CO-Isotopen am Ni-Film

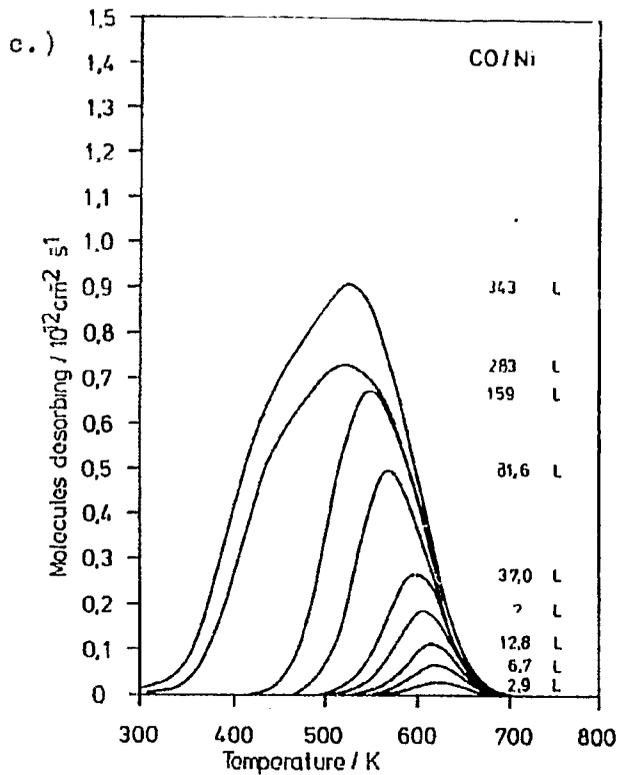
2.3.3. Desorptionsspektren. Die Desorptionsspektren von CO an verschiedenen Metallen sind in der Abb.5.6 wiedergegeben. Aus diesen Spektren lassen sich nach einem von Bauer et al. / 9 / beschriebenen Verfahren Werte für die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor der Desorptionsreaktion ableiten. Die Ergebnisse können der Abb.5.7 entnommen werden.



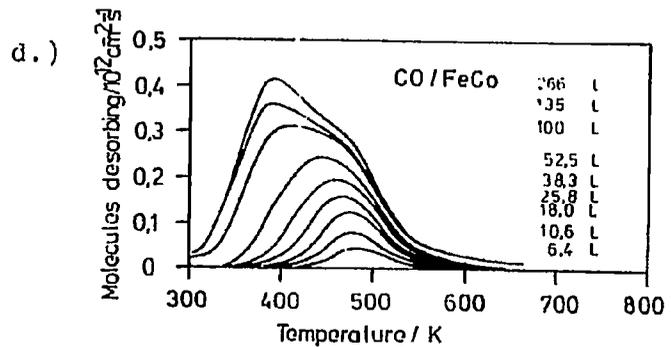
a.)



b.)



c.)



d.)

Abb. 5.6
Thermische Desorption
des CO von Metallfil-
men.

- a.) Fe
- b.) Co
- c.) Ni
- d.) FeCo

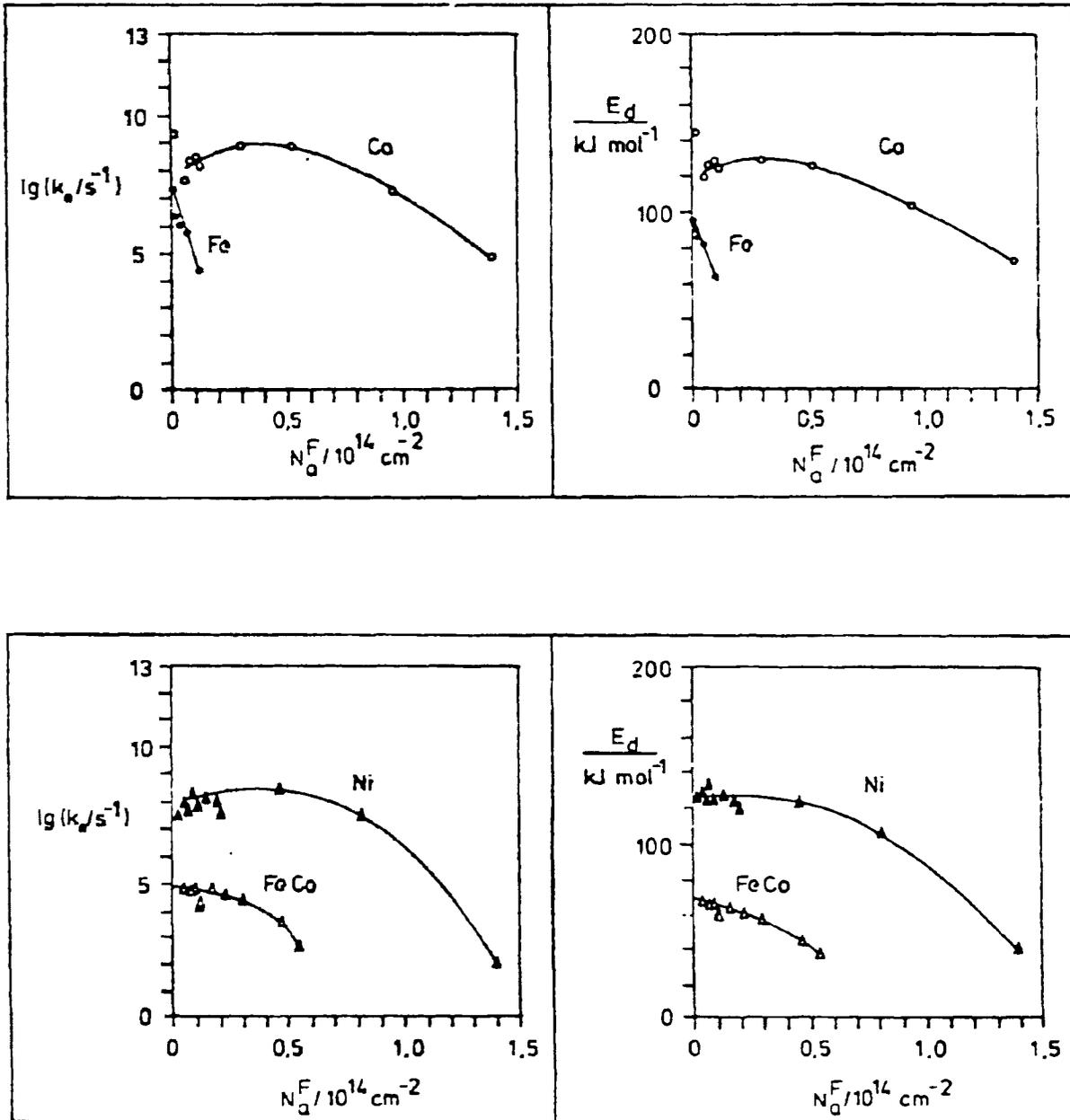


Abb. 5.7 Aktivierungsenergien E_a und Vorfaktoren k_0 (Arrheniusansatz) für die Desorption des CO von Metallfilmen als Funktion der Oberflächendichte adsorbierter Moleküle (Berechnet aus Kurven der Abb. 5.6)

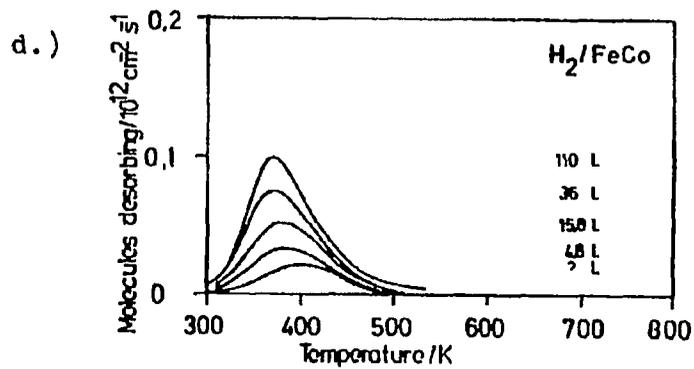
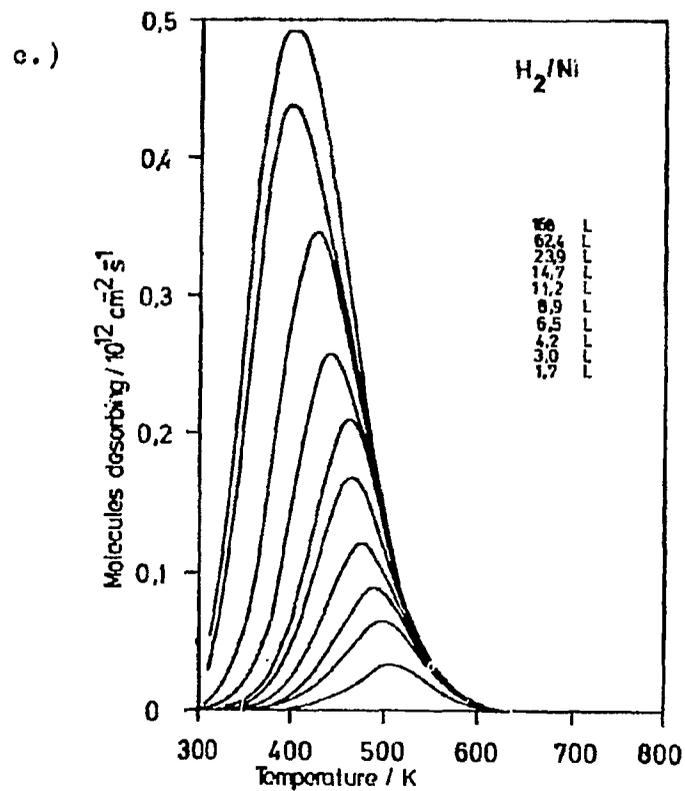
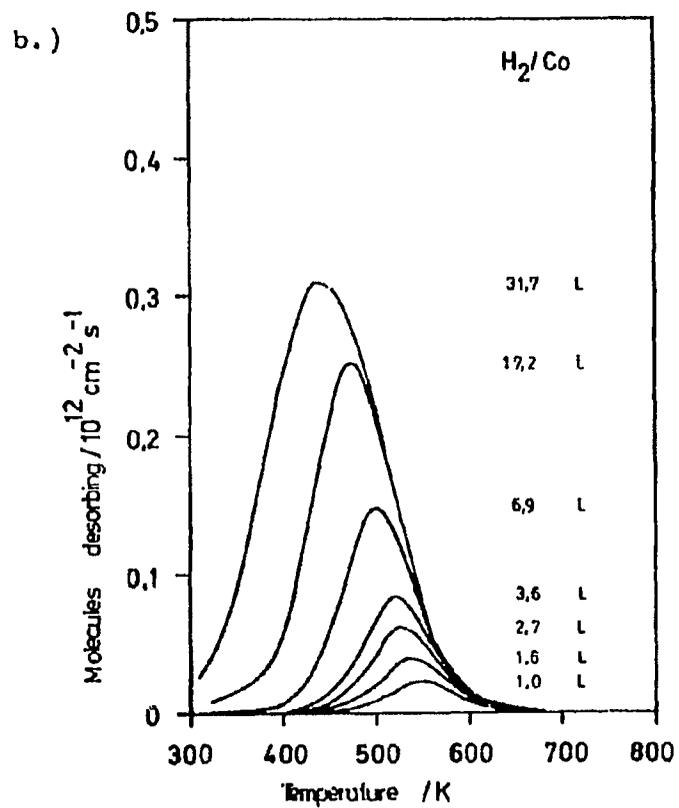
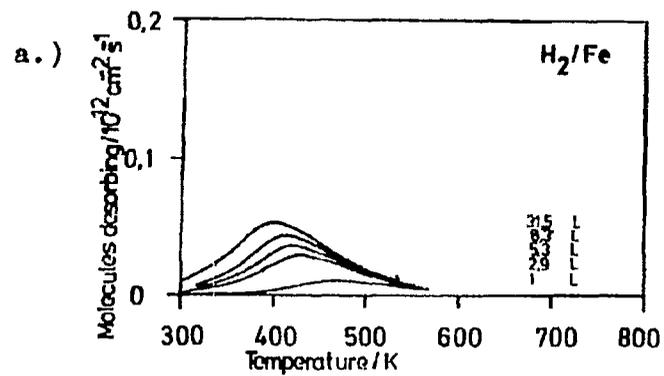


Abb. 5.8
Thermische Desorption
des H_2 von Metallfilmen.

- a.) Fe
- b.) Co
- c.) Ni
- d.) FeCo

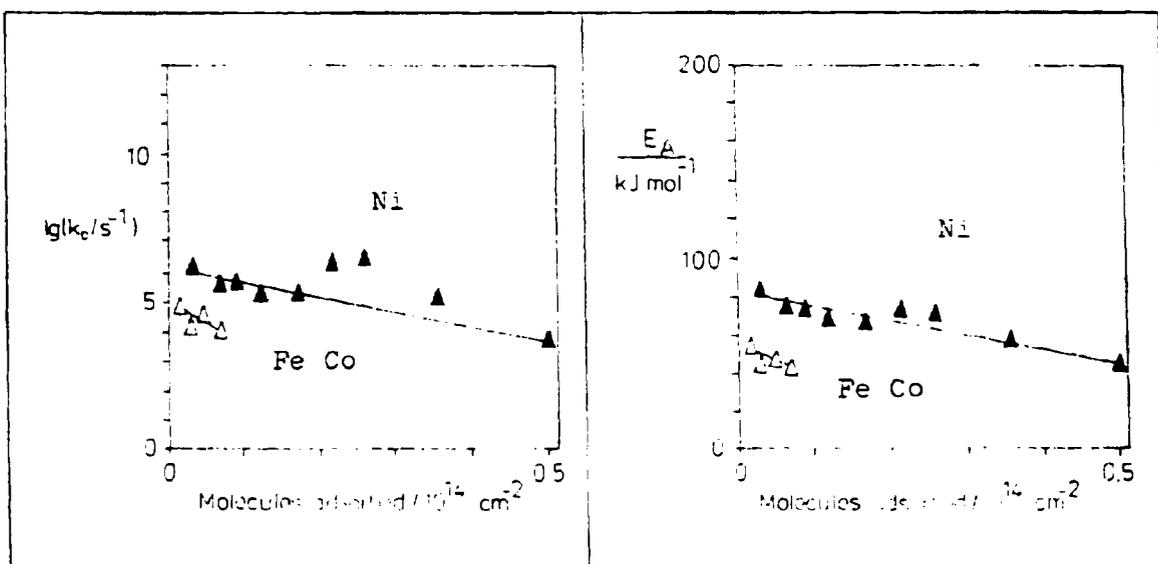
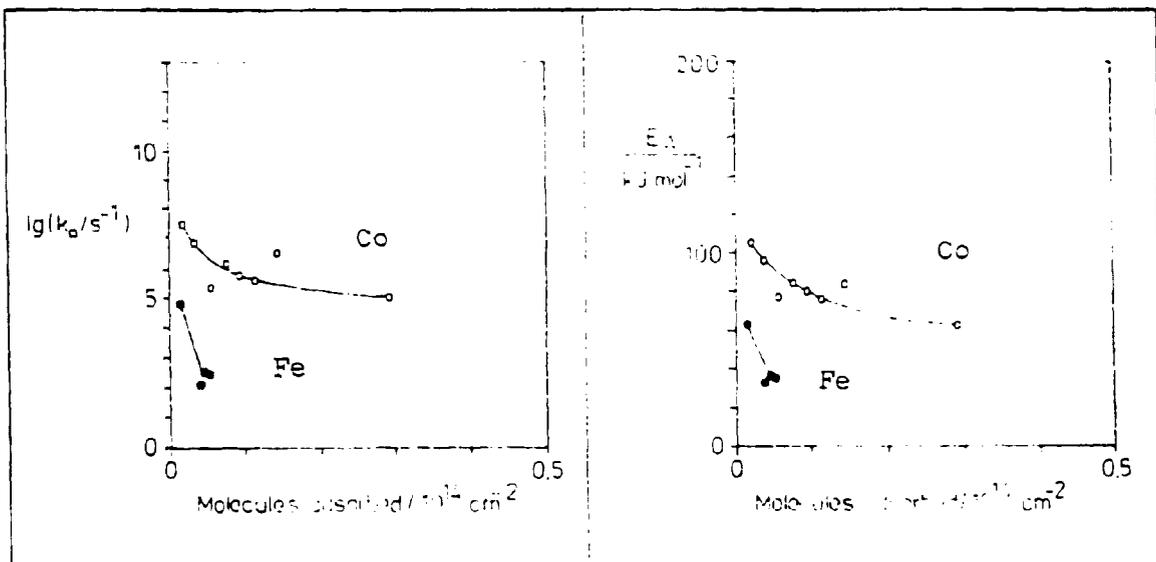


Abb. 5.9 Aktivierungsenergien E_a und Vorfaktoren k_0 (Arrheniusansatz) für die Desorption des H_2 von Metallfilmen als Funktion der Oberflächendichte adsorbierter Moleküle (Berechnet aus Kurven der Abb. 5.8)

Die Desorptionsspektren des Wasserstoffes sind in der Abb.5.8 dargestellt. Wertet man die Spektren nach dem oben angegebenen Verfahren aus, so ergeben sich die in der Abb.5.9 wiedergegebenen Werte für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Desorption des Wasserstoffes eine Reaktion zweiter Ordnung ist.

2.3.4. Verdrängung des Adsorpts. Adsorbiertes CO kann durch ein anderes CO-Isotop vollständig von der Oberfläche verdrängt werden. Für ein typisches Experiment ist der Partialdruckverlauf bei der Verdrängung von $C^{18}O$ durch ^{13}CO in der Abb.5.10 wiedergegeben. Dabei erkennt man deutlich, daß das präadsorbierte $C^{18}O$ von der Oberfläche verdrängt wird, wenn die Oberfläche mit ^{13}CO gesättigt ist. Bemerkenswert ist, daß in einem anschließenden thermischen Desorptionsspektrum nur die Desorption von ^{13}CO beobachtet werden kann; d.h. die Verdrängung ist vollständig.

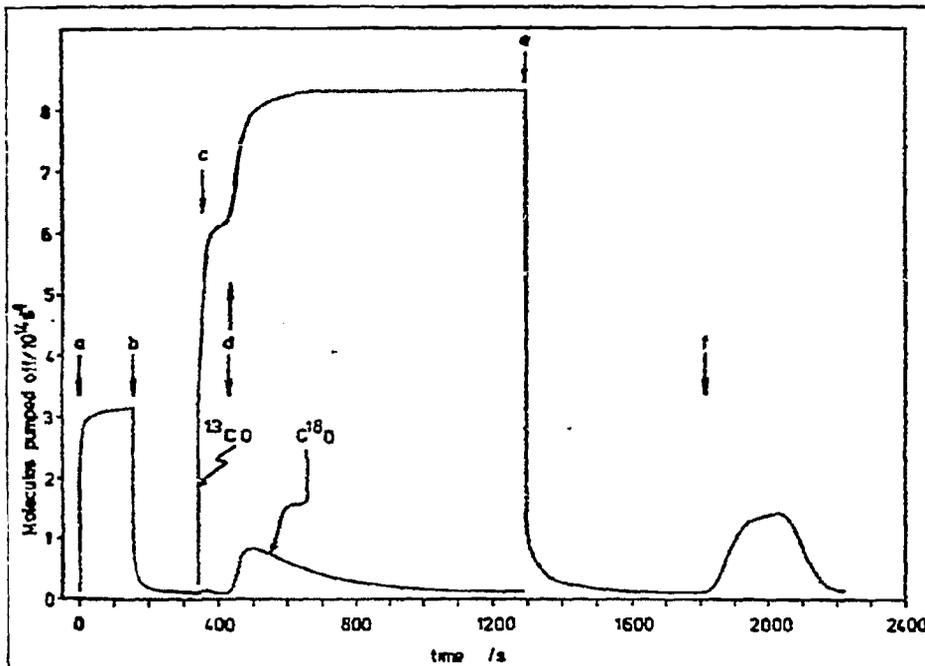


Abb. 5.10 Verdrängung von $C^{18}O$ durch ^{13}CO am Ni-Film. (Aufgetragen ist der zeitliche Druckverlauf in Einheiten des Molekülstroms N_p^F).

2.3.5. Koadsorption von CO und H₂. Bei der Koadsorption von CO und H₂ im Mischungsverhältnis von 1 : 1 wurde festgestellt, daß die Menge an adsorbiertem CO geringfügig unter der Menge lag, die bei der Begasung mit reinem CO adsorbiert wurde. Dagegen sank die Menge an adsorbiertem H₂ auf die Hälfte des entsprechenden Wertes ab.

Um Änderungen der Desorptionsenergien durch die Wechselwirkung von CO- und H₂-Molekülen ausschliessen zu können, wurden die Peak-Temperaturen der thermischen Desorptionsspektren (d.h. die Temperatur des Peakmaximums) der koadsorbierten Gase mit denen der reinen Gase verglichen. Wie die Werte der Tabelle 5.2 zeigen, lassen sich signifikante Unterschiede nicht feststellen. Die Verschiebung der Peak-Temperaturen mit zunehmender Begasung (s. Abb. 5.6 und 5.8) sind in dieser Tabelle berücksichtigt, dabei wurde einmal angenommen, daß die Peak-Temperatur eine Funktion der Einzelbelegungen ist (Fall I), während zum anderen die Peaktemperaturen als Funktion der Gesamtbelegung angenommen wurde (Fall II).

T _p /K		FeCo	Fe	Ni	Co	berechnet nach (s. Text)
Wasserstoff	E	385	431	468	539	I
	M	380	414	386	432	
	E	(373)	(404)	401	(438)	II
Kohlenoxid	E	425	497	554	530	I
	M	409	497	547	531	
	E	405	481	540	530	II

Tabelle 5.2

Desorption von CO und H₂ von polykristallinen Metallfilmen. Aufheizrate 1 K s⁻¹. Vergleich der Peaktemperaturen nach Mischgasadsorption (M) mit denen nach Einzelgasadsorption (E) bei entsprechender Bedeckung.

2.3.6. Konsekutive Adsorption von CO und H₂. Ein mit CO vorbelegter Film nimmt bei der Begasung mit H₂ nur noch 30% der H₂-Menge bei der Einzelgasadsorption auf. CO wird durch H₂ nicht von der Oberfläche verdrängt.

Ein typisches Experiment, das die Verdrängung von H₂ durch CO zeigt, ist in Abb.5.11 wiedergegeben. Man erkennt, daß sich die Sättigungsbelegung des CO erst einstellt, nachdem der Wasserstoff von der Oberfläche verdrängt worden ist. Allerdings kann diese Verdrängung nicht vollständig sein, da der Desorption des Wasserstoffes die Rekombination von H-Atomen vorgelagert ist. Diese wird jedoch mit zunehmender CO-Belegung weitgehend unterdrückt.

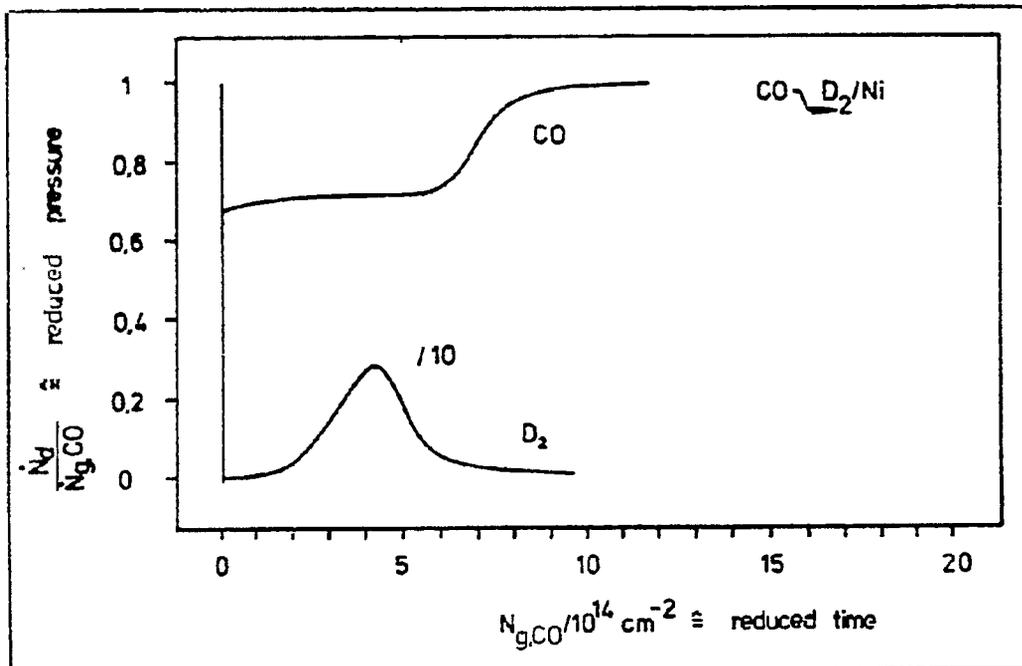


Abb. 5.11 Isotherme Verdrängung von D₂ durch CO am Ni-Film.

N_d Desorptionsrate CO, P₂ vom Ni-Film

N_g Auftreffrate CO auf Ni-Film.

2.4. Diskussion

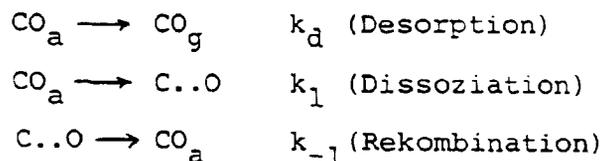
2.4.1. Dissoziation des CO. Die Dissoziation des CO an Fe-, Co-, und Ni-Oberflächen ist durch XOS, UPS und LEED-Messungen nachgewiesen worden. Es besteht jedoch nicht notwendigerweise ein Widerspruch zwischen dem Ergebnis dieser Messungen und dem Ergebnis unserer Untersuchungen, nach denen zwischen koadsorbiertem ^{13}CO und C^{18}O kein Isotopenaustausch stattfindet. Ein derartiger Austausch ist nur dann möglich, wenn entweder die CO-Moleküle an benachbarten Oberflächenplätzen adsorbiert werden oder wenn die Dissoziationsprodukte - C- und O-Atome - frei diffundieren können.

Nach den Ergebnissen der LEED-Messungen bilden die CO-Moleküle eine geordnete Adsorptionsschicht mit maximalen Abständen.

Ferner ist bekannt, daß sowohl C- als auch O-Atome so fest gebunden werden, daß eine der Desorption vorgelagerte Diffusion ausgeschlossen werden kann. Ein Widerspruch zwischen den verschiedenen Messungen besteht daher nicht.

Andererseits ist ein Desorptionsmechanismus, der die Konkurrenz zwischen Desorption und Dissoziation berücksichtigt in der Lage, die Bandenform der thermischen Desorptionsspektren sowie die Größenordnung des präexponentiellen Faktors und der Dissoziationsenergie im Bereich kleiner Belegungen zu erklären.

Die Desorption dissoziierender Moleküle kann folgendermassen dargestellt werden:



Mit dem Verfahren der stationären Konzentration erhält man:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_a \theta_{CO_a} = k_d \frac{k_{-1}}{k_d + k_1 + k_{-1}} \theta$$

Dabei ist CO_a das molekular adsorbierte CO, C..O das dissoziativ gebundene CO, CO_g das CO in der Gasphase, θ_{CO_a} der Bedeckungsgrad des molekular adsorbierten CO, und θ (ohne Index) die Gesamtbedeckung an CO_a und C..O.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem formalen Ansatz für eine Desorption nach 1. Ordnung, so erkennt man, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante \bar{k} eine zusammengesetzte Größe ist:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \bar{k} \theta = k_d \frac{k_{-1}}{k_d + k_1 + k_{-1}} \theta$$

oder:

$$\bar{k} = k_d \frac{k_{-1}}{k_d + k_1 + k_{-1}} = k_d \frac{k_{-1}}{k_1} \quad \text{falls } k_d \ll k_1 \text{ und } k_d \ll k_{-1} \text{ ist.}$$

Durch die Einführung der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien erhält man:

$$\bar{k} = \bar{k}_0 e^{-\frac{E}{RT}} = k_{d,0} \frac{k_{-1,0}}{k_{1,0}} e^{-\frac{E_d + E_{-1} - E_1}{RT}}$$

Aus dieser Gleichung erkennt man, daß der gemessene Wert des präexponentiellen Faktors erheblich kleiner als der klassische Wert von 10^{13} sein kann. Ferner ist festzustellen, daß sich die gemessene Aktivierungsenergie, d.h. E_A um die Differenz von

$E_{-1}-E_1$ von der Aktivierungsenergie der Desorption E_d unterscheiden kann.

2.4.2. Mathematische Behandlung der Ergebnisse. Die für die Diskussion und die mathematische Behandlung wesentlichen Ergebnisse sind in folgendem noch einmal kurz zusammengestellt:

i) Im Bereich geringer Belegung ist der Haftkoeffizient s und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit konstant. Erst beim Erreichen der Sättigungsbelegung fällt s in einem kleinen Intervall auf unmessbar kleine Werte ab (Abb.5.3).

ii) Zwischen den einzelnen Adsorptionszuständen auf der Oberfläche besteht ein dynamisches Gleichgewicht.

Dieser Schluß ist sowohl aus den identischen Desorptionsspektren bei der konsekutiven Adsorption von ^{13}CO und C^{18}O (s.Abb.5.5) als auch aus den Ergebnissen der Verdrängungsexperimente zu ziehen (s.Abb.5.10).

iii) Die gemessenen Werte von \bar{k}_0 und E_A hängen vom Belegungsgrad ab. Die Änderung der Aktivierungsenergie führt zu einem starken Anstieg der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten. Daraus ist unter anderem der Schluß zu ziehen, daß für die geringen Werte der Sättigungsbedeckung nicht sterische Gründe verantwortlich sind, sondern daß sich bei dieser Oberflächenkonzentration das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt hat.

Konstante Adsorptionsgeschwindigkeiten sind häufig mit einem "Vorläufer-Zustand" - d.h. einem physisorbierten Adsorptionszustand - erklärt worden. Um jedoch die unter ii) genannten Ergebnisse zu erklären, müßte angenommen werden, daß dieser

Vorläufer-Zustand im Gleichgewicht mit allen Adsorptionszuständen auf der Oberfläche steht. Dies wiederum würde bedeuten, daß die Desorptionsenergie von der Größenordnung der Bindungsenergie des Vorläuferzustandes ist. Dies ist jedoch mit den gefundenen Meßwerten (s. Abb. 5.5 und 5.7) nicht zu vereinbaren. Zur Beschreibung der Experimente machen wir daher die folgenden plausiblen Annahmen:

- a) Auf der Oberfläche existieren unterschiedliche Adsorptionszustände, die unabhängig voneinander gemäß der Langmuir'schen Adsorptionskinetik besetzt werden. Auf den entsprechenden Adsorptionsplätzen können CO, H₂ sowie C-, O-, und H-Atome adsorbiert werden.
- b) Alle möglichen Adsorptionszustände stehen miteinander im Gleichgewicht. Die Bedeckungsgrade der einzelnen Zustände richten sich dann nach ihren Bindungsenergieen gemäß einer Boltzmann-Verteilung.

Für die Änderung des Bedeckungsgrades des i-ten Adsorptionszustandes gilt nach Langmuir:

$$\theta_i = k_{a,i} (\theta_{i,\max} - \theta_i) - k_{d,i} \theta_i \quad (1)$$

Um das Gleichgewicht zwischen den Zuständen zu berücksichtigen, genügt es, anzunehmen, daß alle Zustände mit dem Zustand der höchsten Bindungsenergie im Gleichgewicht stehen. Für diesen Zustand soll $i = 1$ sein. Die Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$k_{i \rightarrow 1} \theta_i (\theta_{1,\max} - \theta_1) = k_{1 \rightarrow i} \theta_1 (\theta_{i,\max} - \theta_i) \quad (2)$$

Führt man in die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1 \rightarrow i}$ und $k_{i \rightarrow 1}$

die präexponentiellen Faktoren und die Aktivierungsenergien für die Übergänge ein (s. Abb. 5.12) so erhält man

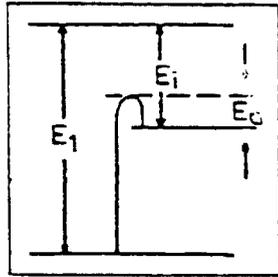


Abb. 5.12

Definition von E_a

$$k_{i>1} = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad k_{1>i} = k_0 e^{-\frac{E_a + E_1 - E_i}{RT}} \quad (3a,b)$$

Die Auflösung der Gl. (2) unter Berücksichtigung von (3a,b) nach θ_i ergibt für den Bedeckungsgrad des i-ten Zustands im Gleichgewicht:

$$\theta_{eq,i} = \frac{\theta_{i,max}}{1 + \frac{\theta_{1,max}^{-\theta_1}}{\theta_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_i}{RT}\right)} \quad (4)$$

Mit der Annahme, daß dieses Gleichgewicht durch Adsorption und Desorption nicht wesentlich gestört wird, ergibt sich aus Gl.(1)-(4) ein System von n gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\dot{\theta}_i = k_{a,i} p^{(\theta_{i,max} - \theta_{eq,i})} - k_{d,i} \theta_{eq,i} \quad (5)$$

mit

$$k_{a,i} = s_{o,i} (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (5a)$$

$$k_{d,i} = k_o \exp\left(-\frac{E_{i,0} - E'\theta}{RT}\right) \quad (5b)$$

$$\theta = \sum_{i=1}^i \theta_i \quad (5c)$$

Dabei ist in Gl. (5b) angenommen worden, daß die Aktivierungsenergie linear mit der Temperatur abnimmt. Das ist nach den Abb. 5.5 und 5.7 zumindest näherungsweise erfüllt.

Eine analytische Lösung des Gleichungssystems (5a)-(5c) besteht nicht. Aus diesem Grund wurden die Gleichungen numerisch integriert und die Ergebnisse mit denen der Experimente verglichen.

2.4.3. Simulationsrechnungen. Durch die numerische Integration des Differentialgleichungssystems Gl. (5)-(5c) lassen sich die verschiedenen Experimente mathematisch simulieren. Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen sind in den Abb. 5.13 - 5.17 wiedergegeben. Die bei der Integration verwendeten Werte der Parameter im Gleichungssystem 5 sind in den Legenden der einzelnen Abbildungen angegeben.

Der errechnete Verlauf des Haftkoeffizienten s in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ist in der Abb. 5.13 wiedergegeben. Das Ergebnis der Simulationsrechnungen stimmt mit den Experimenten befriedigend überein, wenn n hinreichend groß gewählt wird. Die nahezu konstante Adsorptionsgeschwindigkeit während der Belegung

erklärt sich aus der Tatsache, daß gemäß der Verteilung Gl.4 der Zustand mit der geringsten Bindungsenergie zunächst nahezu unbesetzt bleibt.

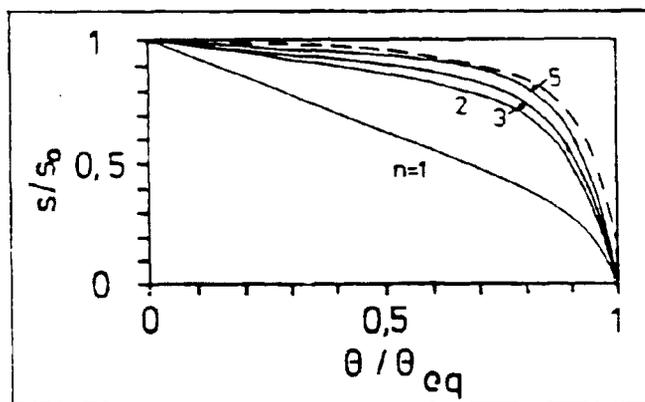


Abb. 5.13

Simulation der CO-Adsorption. Relativer Haftkoeffizient s/s_0 als Funktion des relativen Bedeckungsgrades θ/θ_{eq} (θ_{eq} = Bedeckungsgrad bei Adsorptionsgleichgewicht)

Im Gegensatz zur Adsorption ist die Form der simulierten thermischen Desorptionsspektren von n nur wenig abhängig. Abb.5.14 zeigt eine Serie von Desorptionsspektren mit Bedeckungsgraden zwischen $\theta = 0,016$ und $\theta = 0,5$. Man erkennt, daß die wesentlichen Merkmale der experimentellen Desorptionsspektren in der Abb.5.6 (d.h. die Verbreiterung der Peaks mit zunehmender Belegung und die Verschiebung des Peakmaximums zu niedrigeren Temperaturen) bei der Simulation gut wiedergegeben werden.

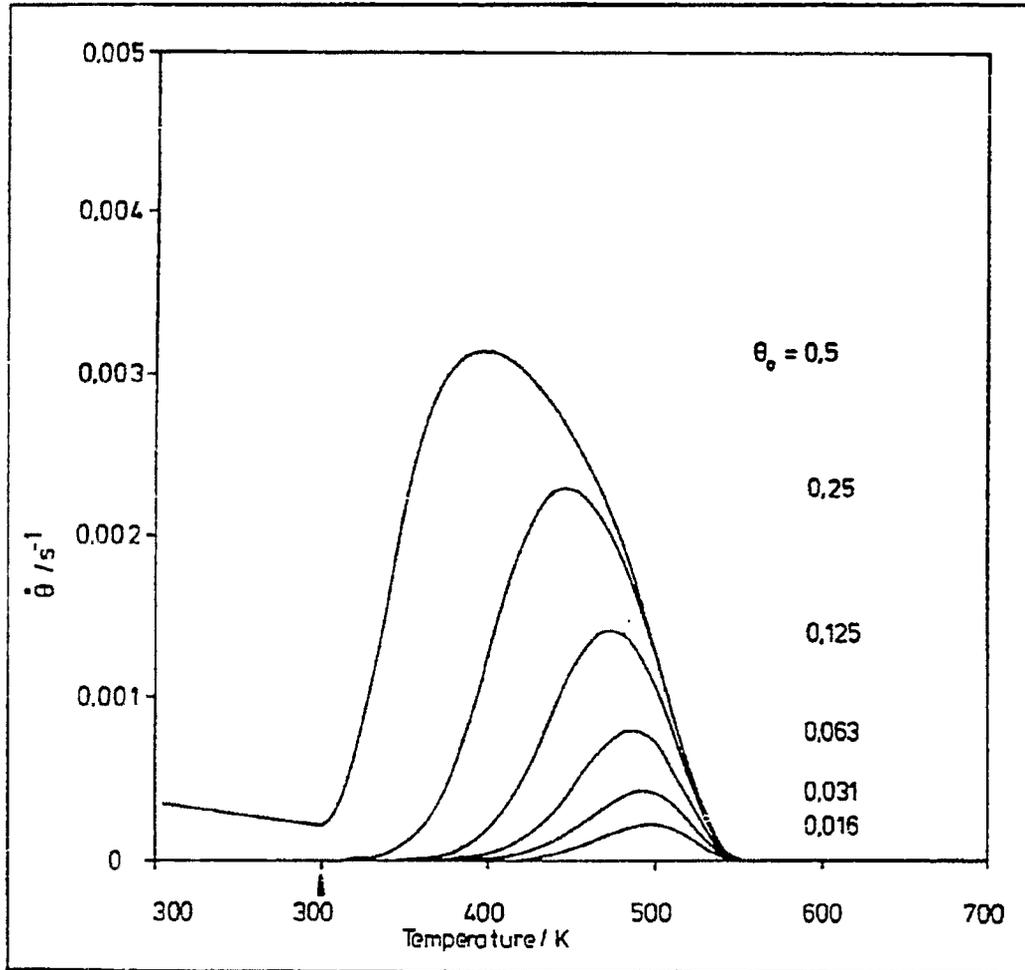


Abb. 5.14

Simulation der thermischen Desorption des CO nach Gl. (4.1). Parameter ist der Anfangsbedeckungsgrad θ_0 . Der Pfeil markiert den Beginn des Temperaturprogramms ($\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$).
 $n = 2$, $k = 10^{6,5}$, $E = 85$ und 95 kJmol^{-1} , $E' = 40 \text{ kJmol}^{-1}$.

Die Simulation der Verdrängung des CO durch ein Isotop und der Verdrängung von E_1 durch CO ist in den Abb. 5.15 und 5.16 dargestellt. Da die Verdrängungsreaktion bevorzugt über den Zustand mit der geringsten Bindungsenergie abläuft, wurde bei der Integration der Gleichungen (5) - (5c) nur ein Zustand be-

rücksichtigt. Für die Verdrängung von CO (p_a, θ_1) durch ein CO-Isotop (p_a^*, θ_1^*) gilt dann:

$$\theta_1 = k_a p_a (\theta_{1,max} - \theta_1) - k_d \theta_1 \quad (6a)$$

$$\theta_1^* = k_a p_a^* (\theta_{1,max}^* - \theta_1^*) - k_d \theta_1^* \quad (6b)$$

sowie

$$k_d = k_{d,o} e^{-\frac{E_1 - E_1^* \theta}{RT}} \quad (6c); \quad \theta = \theta_1 - \theta_1^*$$

Das Ergebnis einer numerischen Integration des Gleichungssystems (6a - d) ist in der Abb. 5.15 wiedergegeben. Ein Vergleich mit der Abb. 5.10 zeigt, daß der stark asymmetrische Desorptionspeak bei der Verdrängung gut wiedergegeben wird.

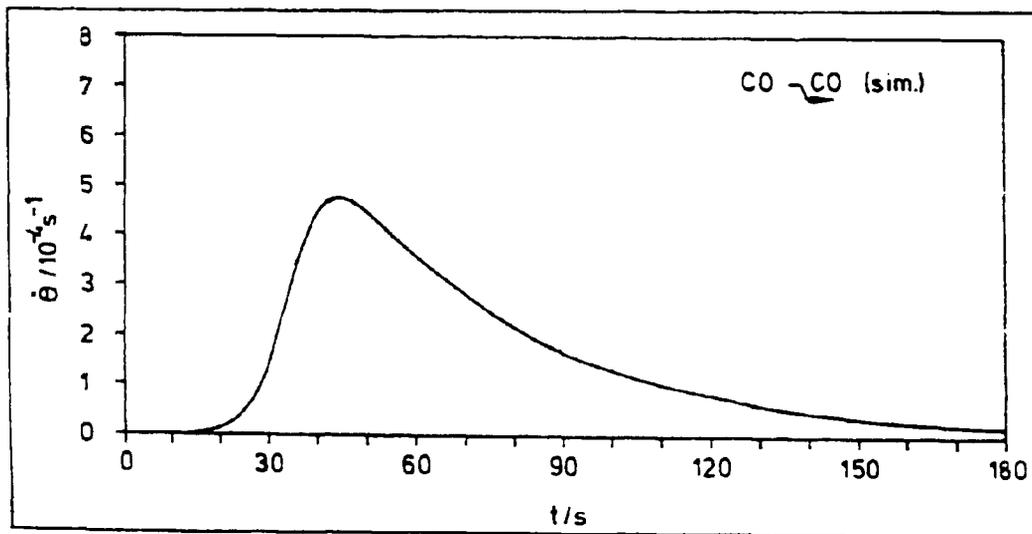


Abb. 5.15

Simulation der isothermen Verdrängung von CO durch CO nach Gl. (4.1). Aufgetragen ist die zeitliche Änderung der Desorptionsrate.

$$k_a p = 0,03 \text{ s}^{-1}, \quad \theta_{\text{CO},o} = 0,027, \quad k_o = 10^{13},$$

$$E_d / \text{kJmol}^{-1} = 120 - 70 \theta$$

Entsprechend gilt für die Verdrängung von H₂ durch CO:

$$\dot{\theta}_1^{\text{CO}} = k_a^{\text{CO}} p^{\text{CO}} (\theta_{1,\text{max}}^{\text{CO}} - \theta_1^{\text{CO}}) - k_d^{\text{CO}} \theta_1^{\text{CO}} \quad (7a)$$

$$\dot{\theta}_1^{\text{H}} = 2 k_a^{\text{H}} p^{\text{H}} (\theta_{1,\text{max}}^{\text{H}} - \theta_1^{\text{H}}) - 2 k_d^{\text{H}} (\theta_1^{\text{H}})^2 \quad (7b)$$

Zur Durchführung der Integration wurde

$$\theta = \theta^{\text{CO}} + \theta^{\text{H}} \quad (7c)$$

gesetzt. Dann ist:

$$k_d^{\text{CO}} = k_{d,o}^{\text{CO}} e^{-\frac{E_1^{\text{CO}} - E',^{\text{CO}}_0}{RT}} \quad (7c); \quad k_d^{\text{H}} = k_{d,o}^{\text{H}} e^{-\frac{E_1^{\text{H}} - E',^{\text{H}}_0}{RT}} \quad (7d)$$

Die numerische Integration dieser Gleichung liefert einen nahezu symmetrischen Desorptionspeak der in der Abb.5.16 dargestellt ist. Wie ein Vergleich mit der Abb.5.11 zeigt, stimmt auch dieses Ergebnis gut mit dem Ergebnis der Experimente überein.

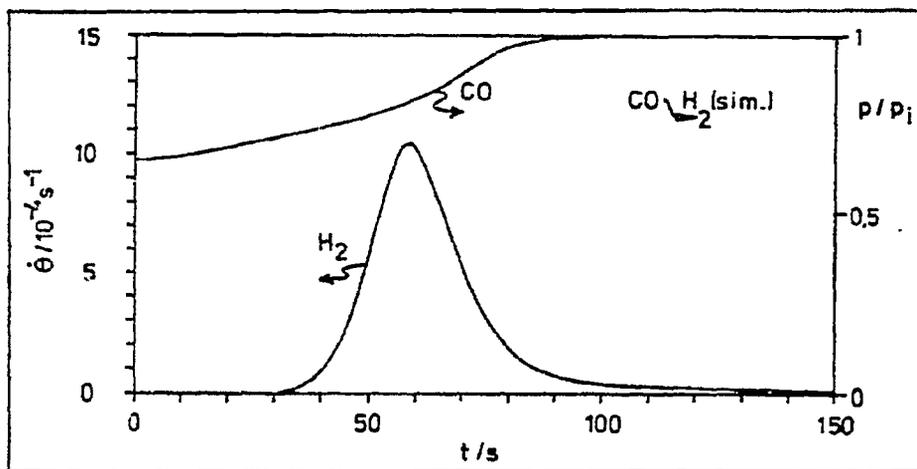


Abb. 5.17

Simulation der isothermen Verdrängung von H₂ durch CO nach Gl.(4.2). Desorptionsrate über der Zeit. Für CO ist gleichzeitig die Änderung des Drucks über der Probe in willkürlichen Einheiten angegeben.

$$k_a p_{\text{CO}} = 0,01 \text{ s}^{-1}, \quad \theta_{\text{H},0} = 0,026, \quad k_o = 10^{13},$$

$$E_{d,\text{CO}}/\text{kJmol}^{-1} = 120 - 70 \theta; \quad E_{d,\text{H}_2}/\text{kJmol}^{-1} = 110 - 90 \theta$$

2.4.4. Abschätzung des Minimaldrucks für die Fischer-Tropsch-Synthese.

Neuere Untersuchungen über den Bildungsmechanismus der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Tropsch-Synthese haben gezeigt, daß im Primärschritt carbidische C-Atome hydriert werden / /.
Legt man diesen Bildungsmechanismus zugrunde, so läßt sich aus den Gl. (7a - d) ein Minimaldruck für den Einsatz der Bildungsreaktion ableiten.

Dazu betrachtet man eine Oberfläche mit $z=4$ nächsten Nachbarn. Verteilt man auf dieser Oberfläche eine Menge von C-Atomen, die einer Bedeckung von $\theta_C = \frac{1}{z} = \frac{1}{4}$ entspricht und eine Menge von H-Atomen entsprechend einer Bedeckung von $\theta_H = \frac{2}{z} = \frac{1}{2}$ so läßt sich zeigen, daß nur jedes zweite C-Atom in der Lage ist, mit nächsten Nachbaratomen CH_2 -Radikale zu bilden, während die restlichen C- und H-Atome auf nicht benachbarten Plätzen zurückbleiben. Die Bildung von CH_2 -Ketten oder Methan ist erst möglich, wenn zusätzliche C- oder H-Atome gebildet werden.

Wenn die Bildung der CH_2 -Radikale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so ist die Bildungsgeschwindigkeit durch das Produkt $\theta_C(\theta_H)^2$ gegeben. Aus den oben durchgeführten Überlegungen ist jedoch zu schließen, daß die Reaktion erst dann einsetzt, wenn der Zahlenwert von $\theta_C(\theta_H)^2$ den Wert von $\frac{1}{z}\left(\frac{2}{z}\right)^2 = 0,0625$ übersteigt. Werte für $\theta_C(\theta_H)^2$ lassen sich durch numerische Integration des Gleichungssystems (7) erhalten, in dem man $\dot{\theta}^{\text{CO}} = \dot{\theta}^{\text{H}} = 0$ setzt. Wie die Abb. 5.17 zeigt, wird der kritische Wert von 0,0625 bei ca. 10 Pa überschritten.

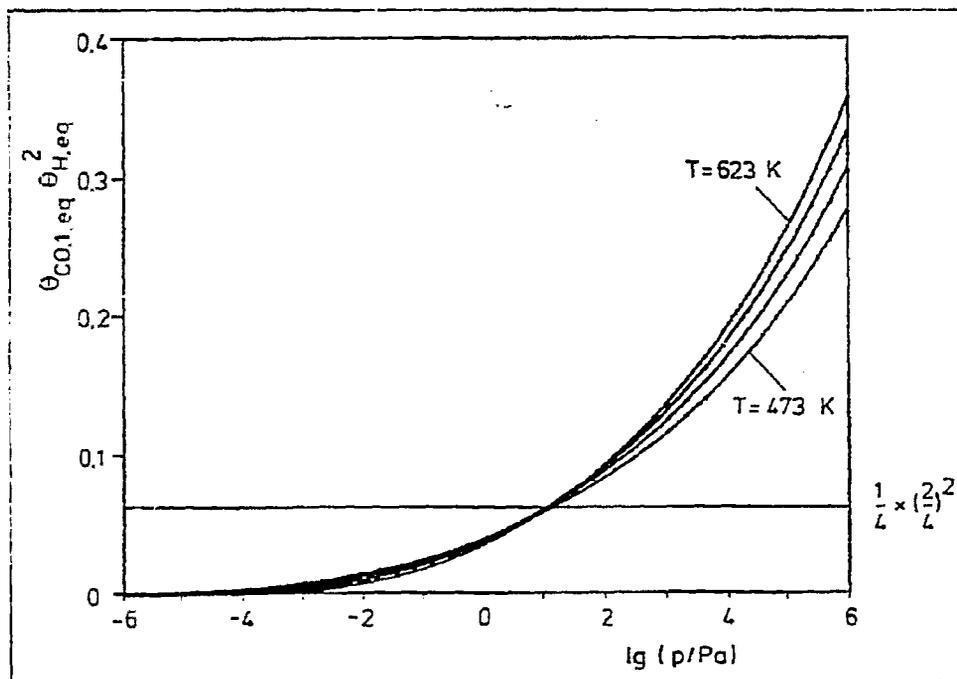


Abb. 5.17

Abschätzung eines Mindestdrucks für die Bildung von CH_2^- Komplexen nach Gl. (4.3). Aufgetragen ist das Produkt $\theta_{\text{CO},1,\text{eq}} \cdot \theta_{\text{H},\text{eq}}^2$, das ein Maß für die Bildungsgeschwindigkeit von $-\text{CH}_2^-$ aus den Atomen ist. Es muß den Wert $\frac{1}{4} \left(\frac{z}{2}\right)^2$ überschreiten, wo z die Zahl der nächsten Nachbarn ist. Parameter s. Tabelle VII.

Literaturverzeichnis (zu 5)

- 1) Th. Dittrich, Dissertation Bonn 1980
- 2) Th. Dittrich, H.W. Buschmann, W. Vielstich,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 289 (1981).
- 3) K.Y.Yu, W.E. Spicer, I. Lindau, P.Pianetta and S.F. Lin,
Surf. Sci. 57, 157 (1976).
- 4) G. Brodén, G. Gafner and H.P. Bonzel, Appl. Phys.
13, 333 (1977).
- 5) M.P. Hooker and J.T. Grant, Surf. Sci. 62, 21 (1977).
- 6) M. Textor, I.D. Gay and R. Mason, Proc. Roy. Soc.
A 356, 37 (1977).
- 7) K.A. Prior, K. Schwaha and R.M. Lambert, Surf. Sci. 77,
193 (1978).
- 8) K. Yoshida and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 75, 46 (1978).
- 9) E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa and G. Todd, Surf. Sci.
53, 87 (1975).

6. Der Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus mit atomarem Kohlenstoff als Zwischenprodukt

Ein Reaktionsmechanismus, bei dem die Kettenverlängerung in Wachstumsschritten um je ein Monomer mit gleichbleibender Wachstumsgeschwindigkeit α_F geschieht, führt auf eine Produktverteilung vom Schulz-Flory Typ /1-3/. Sie stimmt im Bereich von etwa C_5 - C_{12} - theoretisch sind das maximal 51 % des gesamten Produktkohlenstoffes (berechnet durch Variation von α_F ; $\alpha = 0,78$) - mit der beobachteten Verteilung der Fischer-Tropsch-Produkte überein. Zur Erklärung der Abweichungen im Bereich C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffe wird auf Neben- bzw. Sekundärreaktionen verwiesen.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Annahme von atomarem Kohlenstoff als Zwischenprodukt /4/ auf ein Kettenwachstumsschema führt, das gerade die spezifische Produktverteilung der niedermolekularen Kohlenwasserstoffe zufriedenstellend beschreibt.

6.1 Neuformulierung des FT-Reaktionsmechanismus und die daraus abgeleiteten Kohlenwasserstoff-Produktpaletten

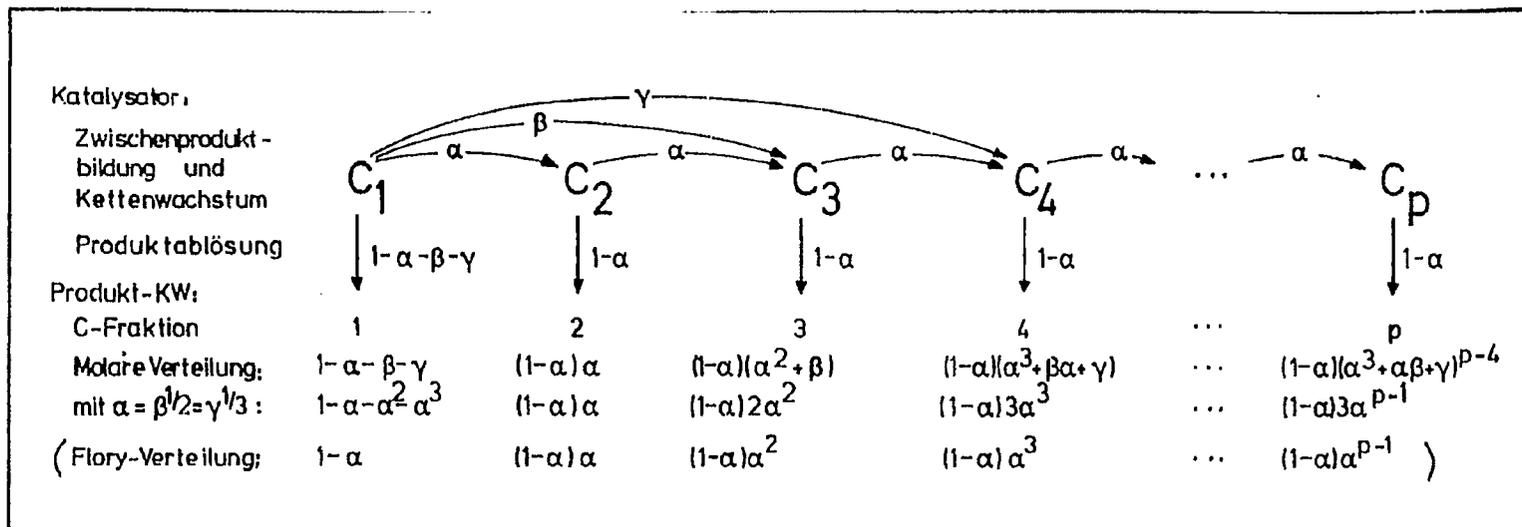
In Abb. 3.16 (Seite 40) sind die Produktspektren (C_1 - C_4) von vier unterschiedlichen FT-Katalysatoren dargestellt. Bei den Beispielen handelt es sich um FT-Produktgase, die große Unterschiede in der Kettenlängenverteilung aufweisen. Nähere Angaben über die Katalysatoren, die Synthesebedingungen und über den Anteil der betrachteten C_1 bis C_4 -Fraktionen am Produktkohlenstoff sind in Tab. 3.3 zusammengefaßt. Bei einem Reaktionsablauf der FT-Synthese nach Flory /5/, der im Gegensatz zur Schulz-Ansatz /6/ auch für geringe Polymerisationsgrade zutreffend ist, würde man bei dieser Darstellungsform Geraden erwarten, aus deren Steigungen sich

die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α_F berechnen lassen. Wie zu sehen, lassen sich die Kurvenzüge durch Geraden aber nur unzureichend beschreiben. Bei der Produktverteilung der Beispiele 2,3 und 4 erkennt man die für FT-Produkte typischen Abweichungen von der Geradenform: C_1 über, C_2 unter der Geraden. Diese Art der Verteilung wird mit zusätzlichen Annahmen (rasche Weiterreaktion des Äthylens, Methanabspaltung von höhermolekularen Produkten) erklärt. Eine Produktverteilung wie die des Beispiels 1, bei dem mehr C_2 als C_1 gebildet wurde, steht aber im Widerspruch zu dieser Erklärung.

Die Abb. 6.1 zeigt das Prinzip eines Reaktionsmechanismus, bei dem als Zwischenprodukt atomarer Kohlenstoff angenommen wird, und die daraus abgeleiteten molaren Anteile der C-Fractionen. Der Kettenstart braucht nicht nur eine Reaktion von zwei C-Atomen (α -Wachstum) zu sein, sondern konkurrierend dazu ist die Reaktion von drei C-Atomen (β -Wachstum) oder vier C-Atomen (γ -Wachstum) möglich. Das γ -Wachstum ist nur beim Kettenstart möglich, da dann drei Valenzen des Oberflächen-Kohlenstoffatoms frei sind. Ein β -Wachstum ist formal auch beim weiteren Kettenaufbau denkbar, scheint aber nach unseren Analysen von Produktpaletten (4) nicht realisiert zu sein.

Qualitativ wird durch diese neue Sicht die Form von Produktverteilungen wie in Abb. 3.16 verständlich. Die C_2 -Fraktion wird bei Kettenstart durch β - bzw. γ -Wachstum teilweise übergangen, C_3 und C_4 werden entsprechend häufiger gebildet. Die zusätzlichen Reaktionswege können sogar dazu führen, daß weniger Methan als C_2 gebildet wird (Kurve 1 der Abb. 3.16).

Abb. 6.1 Prinzip des Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus und die daraus abgeleiteten molaren Produktanteile der KW-Fractionen



In Analogie zur Kinetik elementarer Reaktionen ist es sinnvoll, als Maximalwerte für $\beta = \alpha^2$ und für $\gamma = \alpha^3$ anzusetzen, wenn α , β und γ die Wahrscheinlichkeiten für Wachstum um ein, zwei oder drei Monomere beschreiben. Es ergibt sich damit die molare Produktverteilung der zweitletzten Spalte von Abb. 6.1. Gegenüber der Auftragung nach Flory (letzte Spalte der Abb. 6.1) ist also ein Korrekturfaktor von 2 bei der C_3 -Fraktion und 3 bei den höheren Fraktionen zu berücksichtigen. Bei der C_1 -Fraktion ist die Korrektur von dem jeweiligen α abhängig.

6.2 Vergleich der theoretisch abgeleiteten mit den in praxi gefundenen FI-Produktpaletten

Die Abb. 6.2 zeigt die - auf der in Abschnitt 6.1 dargelegten Grundlage - linearisierte Auftragung der Produktverteilungen aus Abb. 3.16.

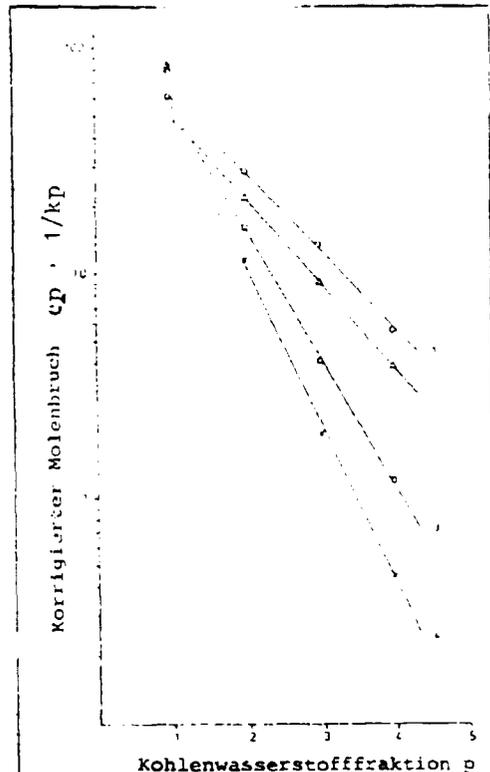


Abb. 6.2 Linearisierte Auftragung der Fischer-Tropsch-Produktspektren (C_1 - C_4) aus Abb. 3.16 ($k_{1,2} = 1$, $k_3 = 2$, $k_4 = 3$)

Tatsächlich liegen die Punkte nun in guter Näherung auf Geraden.

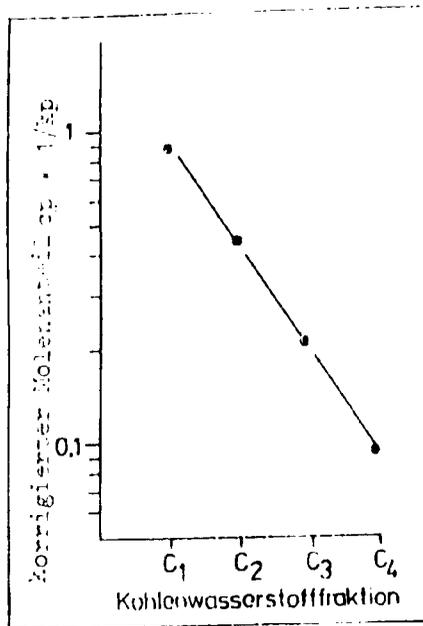
Auf die α -abhängige Korrektur, (s. Abb. 6.1) der C_1 -Fraktion wurde verzichtet, da dieses Produkt immer überproportional entstehen wird. Der triviale Grund: Methan entsteht auch, wenn nach der Bildung des Kohlenstoffatoms die Polymerisation (z.B. infolge zu großer räumlicher Abstände an Katalysatorfehlstellen) blockiert ist.

(Hinzu kommt die Anhäufung des thermodynamisch stabilsten Produktes Methan bei Nebenreaktionen wie Crackung. Allerdings wird diese Ursache unserer Meinung nach zu hoch eingeschätzt).

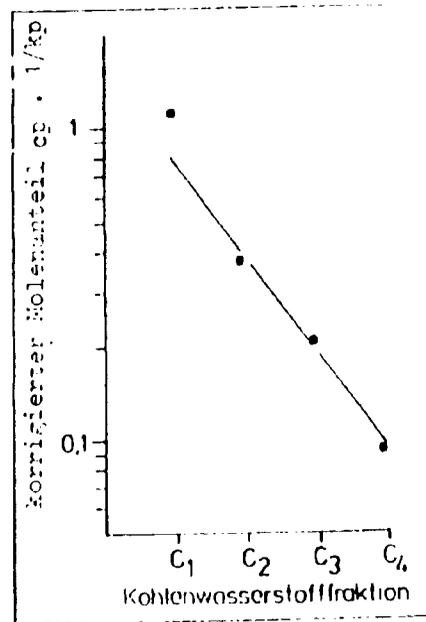
Zur weiteren Beurteilung der Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Produktverteilungen bei Syntheserversuchen wurden auch die Ergebnisse des Vergleichstests von Schering (BMFT-FB-I 80-033, S. 111) herangezogen, s. Abb. 6.3. (Aus eigenem Datenmaterial haben wir ca. 400 Produktspektren überprüft und bei allen Übereinstimmung festgestellt).

In Abb. 6.4 sind zwei Produktverteilungen der Kohlenwasserstofffraktion C_1 bis C_{10} in der linearisierten Art aufgetragen. Danach gelingt mit der dargelegten Methode auch für höhere Fraktionen eine weitgehendst korrekte Beschreibung der KW-Produktspektren.

Eisenfällungskatalysator
 CO-reiches Synthesegas
 Flüssigphasenreaktor



Eisenfällungskatalysator
 Festbettreaktor



Sasol - Katalysator
 Flüssigphasenreaktor

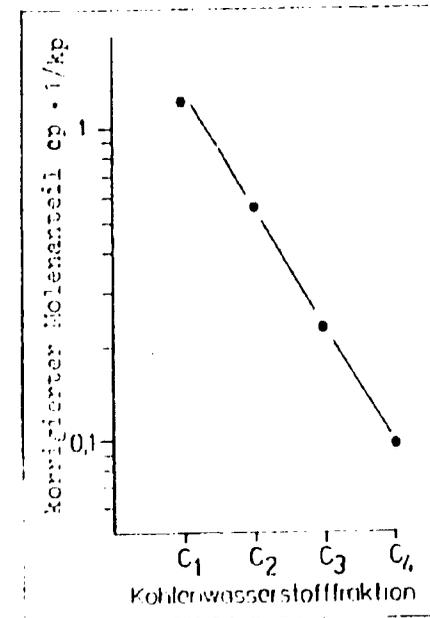
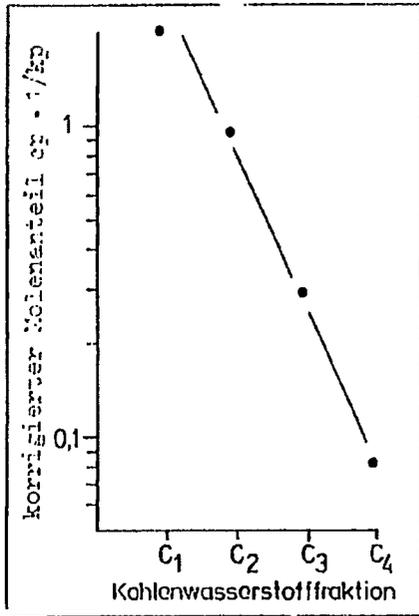


Abb. 6.3

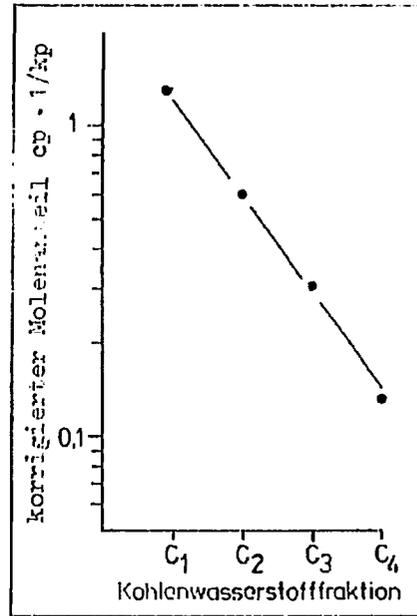
Ruhrchemiekatalysator

Flüssigphasenreaktor



Ruhrchemiekatalysator

Festbettreaktor



Eisen - Whisker -
Katalysator

Flüssigphasenreaktor

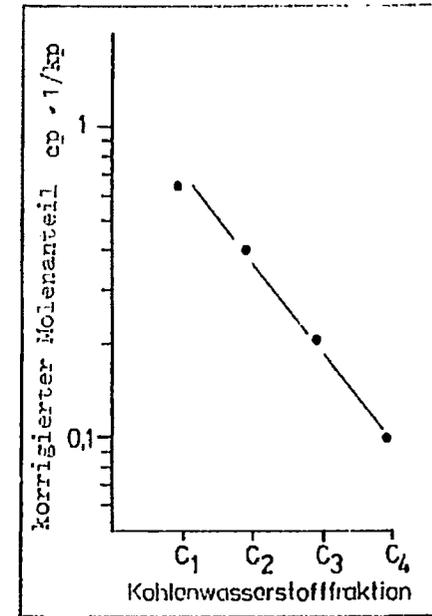
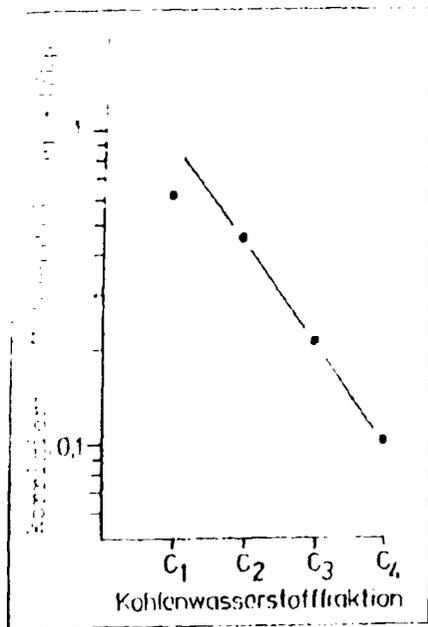
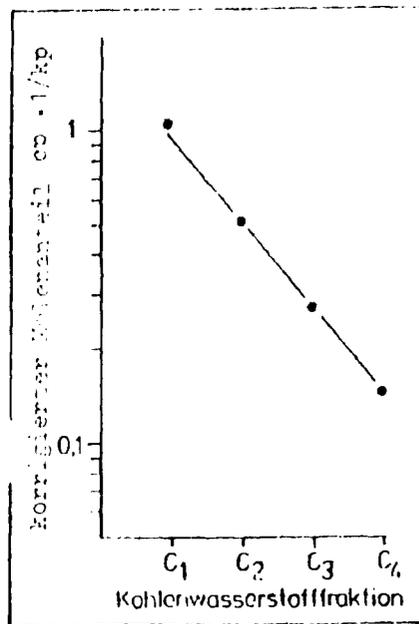


Abb. 6.3

Eisen - Whisker -
Katalysator
Festbettreaktor



Mangan - Eisen -
Katalysator
Flüssigphasenreaktor



Mangan - Eisen -
Katalysator
Festbettreaktor

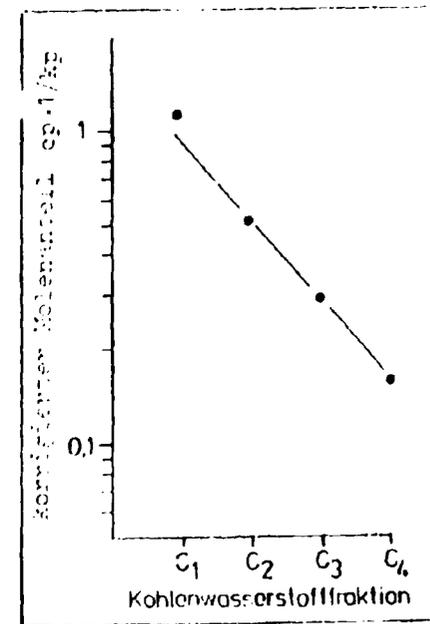


Abb. 6.3

Linearisierte Austragung der Fischer-Tropsch-Produktspektren aus BMT-FB-T 80-034 (Katalysatorvergleichstest Schering - AG) ($k_{1,2}=1$, $k_3=2$, $k_4=3$)

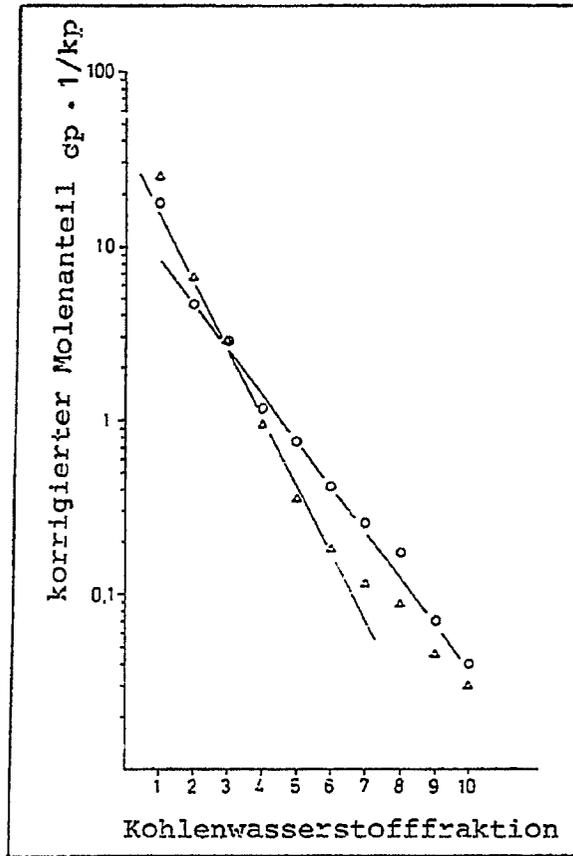


Abb. 6.4 Linearisierte Auftragung der Fischer-Tropsch-
Produktspektren (C_1-C_{10})
(Fällungskatalysatoren auf Eisenbasis)
($k_{1,2} = 1, k_3 = 2, k_4 - k_{10} = 3$)

Literatur zu 6

1. E.F.G. Herington and A. Robertson
Trans. Faraday soc. 38, 490 (1942)
2. G. Henrici-Olivé und S. Olivé
"Die Fischer-Tropsch-Synthese: Molekular-Gewichtsverteilung
der Primärprodukte und Reaktionsmechanismus"
Angew. Chem./ 88. Jahrg. 1976/Nr. 5
3. P.H. Emmett
Catalysis Vo. IV "Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation
and Cyclization"
Reinhold Publishing Corporation, New York 1956
4. M. Ritschel
"Reaktionsmechanismus und Produktverteilung bei der
Kohlenmonoxid-Hydrierung"
Dissertation 1981, Bonn
5. P.J. Flory, I. Amer. Chem. Soc. 58, 1877 (1956)
6. G.V. Schulz, Z. Phys. Chem. B 30, 379 (1935)

Wertung der Fischer-Tropsch-Synthese als Verfahren zur
Kohleveredelung, Vergleich mit Bergius-Pier- und Mobil
Oil-Verfahren

Will man eine Wertung der Fischer-Tropsch-Synthese als wirtschaftliches Verfahren der Kohleveredelung vornehmen, absolut und im Vergleich zu den alternativen Verfahren, so sollten die folgenden Fragen diskutiert werden:

- technischer Aufwand und Investition
- erreichter technischer Stand
- Verwertbarkeit der Produkte, Selektivität
- erforderliche Kohlequalität
- thermische Wirkungsgrad

In Tabelle 7.1 wird ein entsprechender Vergleich aufgrund der bisherigen praktischen Erfahrungen sowie der Ergebnisse der Forschung in den letzten Jahren für die Verfahren nach Bergius-Pier, Fischer-Tropsch und Mobil Oil durchgeführt.

Aufwand und Investition sind verknüpft mit den notwendigen Prozeßschritten und den gewünschten Arbeitsbedingungen, wie vor allem Druck und Temperatur. Das Fischer-Tropsch-Verfahren besitzt mit nur 2 Teilschritten gegenüber Bergius-Pier (3 Teilschritte) und Mobil Oil (4 Prozeßschritte) offensichtlich den geringsten technologischen Aufwand. Ein Vergleich der Arbeitsbedingungen zeigt, daß bei der Kohlenoxidhydrierung die Reaktionsbedingungen deutlich milder ausfallen als bei den anderen Verfahren.

Zum Entwicklungsstand der konkurrierenden Verfahren ist zu sagen, daß z.Zt. nur die F.T.-Synthese als technologisch ausgereift betrachtet werden kann (vgl. die Werke Sasol I, II und III in Südafrika mit Anlagen nach dem Festbett (Lurgi/Ruhrchemie)- und Flugstaub (Sasol)-Verfahren). Die Kohlehydrierung nach Bergius-

Pier ist in der heute verfolgten Verfahrensvariante ("IG-neu") im Pilot-Stadium bisher nur bis zur Sumpfphase (erster Reaktor) durchgetestet. Der für den Gesamtprozess (und auch für den zu erreichenden thermischen Wirkungsgrad, s. unten) wichtige Teilschritt der Wasserstoffgewinnung aus dem Abschlamm ist noch nicht entsprechend erprobt. Beim Mobil-Verfahren bestehen immer noch große Schwierigkeiten mit dem spezifischen Reaktionschritt der Methanolzersetzung an Zeolith-Katalysatoren. Die Standzeiten des relativ teuren Katalysators sind noch völlig unzureichend und die Regenerierung ist noch nicht befriedigend gelöst.

Als prinzipielle Schwierigkeiten des Arbeitens mit den Zeolithen haben sich erwiesen:

- die engen Poren, eine Regenerierung gelingt bisher weniger als 10 mal,
- das Anlösen der Kieselsäurestruktur durch das gebildete Reaktionswasser.

Bezüglich der Produktpalette wird bei Bergius-Pier der hohe Aromatenanteil und damit die direkte Verwendbarkeit als klopf-festes Benzin geschätzt. Die Methanolzersetzung über Zeolithe ermöglicht durch deren Porenstruktur eine Einengung des Produktspektrums auf Kohlenwasserstoffe von C_1 bis C_{10} und bildet damit eine Basis für die Benzingewinnung. Der FT-Synthese wird neben der großen Flexibilität aufgrund der neuen Forschungsergebnisse zwar eine gute Selektivität für C_2 - C_4 -Olefine und damit eine nützliche Anwendung im Chemiebereich zugesprochen, jedoch - oft auch noch heute - keine Wirtschaftlichkeit hinsichtlich von Motorkraftstoffen. Dabei werden zwei wesentliche Gesichtspunkt übersehen:

- nach Abtrennung der wertvollen C_2 - C_4 -Olefine können die FT-Produkte einem Pyrolysereaktor (vorhandene Erdöltechnologie und -kapazität) zur Weiterverarbeitung in Olefine und Aromaten zugeführt werden, d.h. als Naphta-Ersatz dienen;

- falls zu einem späteren Zeitpunkt des auslaufenden Erdölzeitalters die Nachfrage nach der Diesel-Fraktion sich erhöht, kann unter den diskutierten Verfahren die FT-Synthese diese Aufgabe am besten lösen. Die wachsende Bedeutung von Diesel als Motorkraftstoff steht außer Frage.

Die beiden in der Tabelle rechts aufgeführten Synthesen stellen keine Anforderungen an die zu vergasenden Ausgangsstoffe. Bei der Kohlehydrierung dagegen ist auf Qualität und Zusammensetzung der Kohle zu achten. So darf bei der Verwendung von Steinkohle der Aschegehalt 10-15 % nicht überschreiten. Bei Braunkohle ist stets eine zusätzliche Menge von Anreibeöl (zusätzlich zu dem in der Hydrierung anfallenden) erforderlich.

Hinsichtlich der Kohlenstoffbilanzierung bestehen zwischen den drei Verfahren keine Unterschiede (zweite Zeile der Tabelle 7.1), wenn man auch beim Mobil-Verfahren von der Kohle ausgeht. Bezüglich des thermischen Wirkungsgrades existiert nur für das F.T.-Verfahren ein gesicherter Erfahrungswert (Sasol, 36-38 %). Für das Mobil-Verfahren werden ca. 40 % geschätzt. Für das in der Kriegszeit im großen Maßstab durchgeführte klassische Bergius-Pier-Verfahren liegen die Zahlen ebenfalls bei 40 %. Im Zusammenhang mit der neuen Technologie ("IG-neu") werden Werte bis zu 50 % geschätzt.

Eine Beurteilung der FT-Synthese aufgrund der in Tabelle 8.1 zusammengestellten Informationen zeigt bei durchaus gleichwertiger Produktpalette potentielle Vorteile für die FT-Synthese, vor allem wegen der geringeren Investition und der schon heute erprobten Technologie.

	Bergius-Pier	Fischer-Tropsch	Mobil Oil
<u>Prozesse</u>			
1. Kohlevergasung	$1/3 C + 1/3 H_2O \rightarrow 1/3 CO + 1/3 H_2$	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
	$\rightarrow 1/3 CO + 1/3 H_2$		
2. Konvertierung	$1/3 CO + 1/3 H_2O \rightarrow 1/3 CO_2 + 1/3 H_2$	---	$1/3 CO + 1/3 H_2O \rightarrow 1/3 CO_2 + 1/3 H_2$
	$\rightarrow 1/3 CO_2 + 1/3 H_2$		$\rightarrow 1/3 CO_2 + 1/3 H_2$
3. Zwischenprodukt	----	---	$2/3 CO + 4/3 H_2 \rightarrow 2/3 CH_3OH$
4. Spezif. Reaktion	$2/3 C + 2/3 H_2 \rightarrow 2/3 -(CH_2)- + 1/3 CO_2$	$CO + H_2 \rightarrow 2/3 -(CH_2)- + 1/3 H_2O + 1/3 CO_2$	$2/3 CH_3OH \rightarrow 2/3 -(CH_2)- + 2/3 H_2O$
	$\rightarrow 2/3 -(CH_2)- + 1/3 CO_2$		
	300-400 bar, 400-450°C	10-30 bar, 200-320°C	10-20 bar, 350-400°C
<u>Brutto-Gleichung für alle Verfahren</u>			
	$C + 2/3 H_2O \rightarrow 2/3 -(CH_2)- + 1/3 CO_2$		
<u>Entwicklungsstand</u>	Bis auf Vergasung des ausgereift	ausgereift	Standzeiten der Zeolith-Katalysatoren noch sehr unzureichend
<u>Produkte und deren Weiterverarbeitung</u>	aromatennaltig; breites Produktspektrum: Benzin	olefinhaltig; flexibel: breites Produktspektrum: Dieselöl, Naphta-Ersatz	gesättigte KW; enges Produktspektrum: Benzin
<u>Kohlequalität erforderliche Zusätze</u>	Irkohlungsprozess der Kohle darf nicht zu hoch sein Bei Steinkohle mit >10 % Asche und bei Braunkohle ist Anzeibe-öl erforderlich	keine besonderen Anforderungen	keine besonderen Anforderungen
<u>Thermischer Wirkungsgrad geschätzt</u>	50 %	-	40 %
<u>gemessen</u>	40 %	38 %	-

Tab. 7.1 Merkmale der Kohleveredelung nach Fischer-Tropsch-, Bergius-Pier- und dem Mobil Oil-Verfahren

Reproduced from best available copy

8 Anhang

8.1. Versuchsbeschreibung

8.1.1. Festbett-Laborreaktor

Der Aufbau des Syntheseapparates wird anhand der Abb. 8.1 beschrieben.

Das hochreine Synthesegas wird aus Stahlflaschen (1) von der Firma Messer-Griesheim entnommen. Oxisorb-Nachreinigungspatronen (3) setzen den O_2 - und H_2O -Gehalt auf unter 0,1 ppm herab. Ein zweistufiges Reduzierventil (6) erlaubt die Einstellung von Synthesedrücken bis 19 bar in weiten Grenzen unabhängig vom Vordruck in der Flasche. Zur Reduktion und zum Spülen der Apparatur wird über das Reduzierventil (4) und das Rückschlagventil (5) Wasserstoff oder Stickstoff zugegeben. Die Messung des Eingangsgasdurchsatzes erfolgt mit dem "Massendurchflußmesser U 70" der Firma Setaram, Lyon (7). Das Meßprinzip beruht auf der Verschiebung eines Temperaturprofils im durchströmten Rohr, die durch die Widerstandsänderung der Heizdrähte gemessen wird. Die Messung ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von Druck und Temperatur des strömenden Gases und für zweiatomige Gase in guter Näherung unabhängig von der Gasart, solange die Arbeitsdaten nicht zu nahe am Kondensationspunkt liegen. Das Gerät wird zum Einstellen des jeweiligen Gasdurchsatzes und zur laufenden Kontrolle eingesetzt. Der für die Auswertung maßgebliche Durchsatz wird mit dem Gasdurchflußzähler am Ausgang der Apparatur (20) gemessen. Ein Stutzen (8) erlaubt die Evakuierung der Apparatur und die Entnahme von Synthesegas zur Analyse über das weiter unten beschriebene System.

Für die Messung des Synthesedrucks wird ein mechanisches Feindruckmanometer (9) verwendet. Der Reaktor (10) besteht aus einem vertikal angeordneten Edelstahlrohr von 17 mm Innendurchmesser und 450 mm Länge. Ein aufgelöteter Messingmantel von 15 mm Wandstärke und ein ortsfester Aluminiummantel von 75 mm

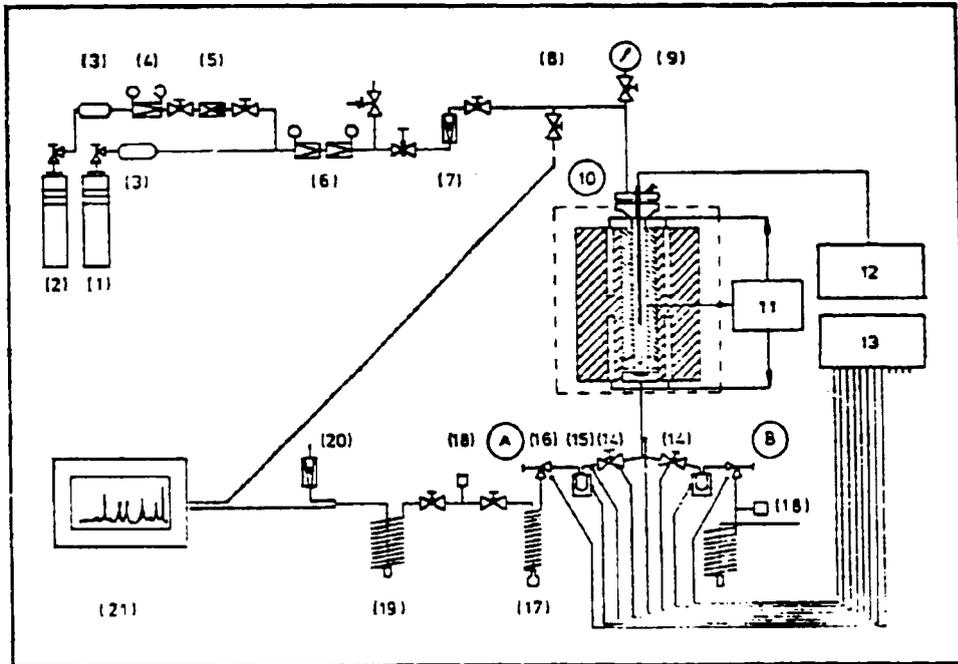


Abb. 8.1. Aufbau des Festbett-Laborreaktors

- (1) Gasflasche für Synthesegas
- (2) Gasflasche für Wasserstoff/Stickstoff
- (3) Oxisorb-Patronen
- (4) einstufiges Reduzierventil
- (5) Rückschlagventil
- (6) zweistufiges Reduzierventil
- (7) Strömungsmesser U 70
- (8) Stutzen
- (9) Feindruckmanometer
- (10) Reaktor mit Ummantelung, Heizung und Temperaturfühlern
- (11) Temperaturregler Contric 96
- (12) digitale Temperaturanzeige
- (13) 12-Punkteschreiber
- (14) Ventile
- (15) Heißabscheider
- (16) Feinregulierventil als Druckhalter
- (17) Glaskühlfalle
- (18) Gasprobenentnahme
- (19) Metallkühlfalle
- (20) Strömungsmesser
- (21) Gaschromatograph

Wandstärke, in den 6 Heizpatronen in versetzter Anordnung eingelassen sind und der seinerseits durch Glaswolle gegen die Labortemperatur isoliert ist, erlauben in Verbindung mit dem Temperaturregler Contric 96 von Hartmann und Braun (11) eine isotherme Arbeitsweise mit engen Toleranzgrenzen. Mit dem digitalen Temperaturanzeigergerät (12) wurden zeitliche Temperaturschwankungen nicht über $0,1^{\circ}\text{C}$ festgestellt. Ein in der Mitte des Reaktors angeordnetes Kapillarrohr erlaubt die Kontrolle des axialen Temperaturgradienten mit Hilfe eines Pt 100-Widerstandsmeßgebers. Eine Siebscheibe mit aufgepunktetem Stahldrahtnetz von $0,1$ mm Maschenweite in Verbindung mit einer 1 cm starken Lage Quarzwolle verhindert das Eindringen von Katalysatorteilen in den nachfolgenden Teil der Apparatur. Dieser besteht aus zwei Zweigen (A,B), die durch die beiden Ventile (14) getrennt gewählt werden können. Zweig B wird benutzt um Zweig A für die nachfolgende Messung vorbereiten und reinigen zu können, ohne die Synthese zu unterbrechen. Zweig A besteht aus einem Heißabscheider (15) mit einem Volumen von etwa 25 ml, der die bei einer Temperatur von 120°C und dem Synthesedruck flüssigen Produktanteile auffängt und dem Entspannungsfeinregulierventil (16) gefolgt von zwei Kühlfallen (17) und (19). Vom Reaktorausgang bis zum Entspannungsventil wird das System beheizt und auf einer Temperatur von 120°C gehalten. Das Entspannungsventil selbst hat eine Temperatur von 150°C . Die folgende Glaskühlfalle (17) hält die bei 0°C , 1 bar flüssigen Produktanteile zurück. Mit der Metallkühlfalle (19) können die bei -75°C (Methanol-Trockeneisgemisch) kondensierten Produkte zurückgehalten werden. Ein Zwölfpunkteschreiber (13) zeichnet die Temperaturen an den markierten Stellen sowie den Meßwert des Durchflußmeßgerätes auf. Der Gasdurchsatz kann am Ende der Apparatur bei Normaldruck mit dem Seifenblasenrohr (20) gemessen werden.

Zur gaschromatographischen Analyse können an den Stellen (18) mit der Spritze Gasproben entnommen werden. Die wesentlich genauere Methode zur Gasentnahme erfolgt durch ein "on-line" System über ein Kapillarrohr zu dem verwendeten Gaschromatographen 3920 der Firma Perkin Elmer (21).

8.1.2 Reaktorbetrieb und Analytik

Die verwendete Katalysatorschüttung enthält bis zu 10 ccm des eingesetzten Katalysators in einer Korngröße von 1-2 mm. Diese Menge wird mit Siliciumcarbid der gleichen Körnung auf 50 ccm aufgefüllt und gut gemischt in das Reaktorrohr eingefüllt. Obenauf folgt eine ca. 5 cm starke Schüttung, die nur Siliciumcarbid enthält.

Durch diese Anordnung wird erreicht:

- 1) Aufheizung des Synthesegases auf die eingestellte Temperatur vor dem ersten Kontakt mit dem Katalysatorkorn.
- 2) Geringe Temperatur und Konzentrationsgradienten innerhalb der Katalysatorschüttung.
- 3) Erleichterte Reinigung des Reaktorrohres auch nach Kohlenstoffabscheidung bei Synthesebetrieb über Monate (Zusammenbacken des Katalysators)

Die Reduktion von Katalysatoren in oxidiertem Form wird innerhalb des Synthesereaktors im Wasserstoffstrom bei Temperaturen bis 350 °C vorgenommen (16 Std. 2-3 l H₂/h , 2-3 bar).

Bei Verwendung von Whisker-Katalysatoren wird ohne vorherige Wasserstoffreduktion sofort Synthesegas eingesetzt (Anfangsbedingungen: T: 300 °C, P: 10 bar, RG wird so reguliert, daß der CO-Umsatz 90 % beträgt).

Die verwendeten Synthesegasarten enthalten Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den Verhältnissen 1:4, 1:2, 1:1, 3:2 und 4:1. Zur Bestimmung der Volumenänderung ist ein Stickstoffanteil von 5 Vol% vorhanden.

Analytik

Gaschromatographisch bestimmt werden die Konzentrationen von

CO,

H₂,

N₂,

im Synthese- und Produktgas sowie die Kohlenwasserstoffe

CH₄

C₂H₆, C₂H₄

C₃H₈, C₃H₆

C₄H₁₀ (n + iso), C₄H₈ [(trans. 1,2), cis, iso]

C₅H₁₂, C₅H₁₀

im Produktgas. Dabei findet für die erstgenannte Gruppe von Gasen eine gepackte Molekularsiebsäule mit einem Hitzdrahtdetektor Verwendung. Die Kohlenwasserstoffe werden mit einer gepackten Al₂O₃-Säule getrennt und mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) nachgewiesen. Kohlendioxid wird im Produktgas volumetrisch bestimmt. Auf die quantitative Auswertung der flüssigen und festen Produktanteile wird wegen der geringen Ausbeuten verzichtet. Ein Maß für deren Anteil erfolgt über die Kohlenstoffbilanzierung nach E. Weingärtner³⁰⁾.

8.2 Katalysatoren

Unsere Untersuchungen wurden an FT-Fällungskatalysatoren und an neuartigen Katalysatoren auf Eisen-Whisker-Basis durchgeführt.

Die Herstellung der Fällungskatalysatoren erfolgte in üblicher Weise aus wässrigen Salzlösungen (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) durch Fällung mit Ammoniaklösung bis pH 6,9. Nach der Dispergierung mit strukturellen Promotoren (z.B. SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$, MgO , Kieselgel) wurde der Hydroxidniederschlag filtriert, mit chemischen Promotoren (z.B. K^+) versetzt und dann getrocknet. Für den Einsatz im Laborreaktor wurde der Katalysator auf die Korngröße 1 - 2 mm verkleinert und mit der 8fachen Menge an Siliziumcarbid (zur Vermeidung vorzeitiger Verstopfung des Reaktors) vermischt.

Zur Herstellung der - für die FT-Synthese völlig neuartigen - Katalysatoren auf der Basis von "polykristallinen Eisen-Whiskern" wurde Carbonyleisen, hergestellt aus Eisenpentacarbonyl im Magnetfeld nach einem Patent von Prof. H.J. Schladitz München, eingesetzt.

Das Aufbringen der o.a. Promotoren erfolgt durch Imprägnierung mit wässrigen Salzlösungen, vorzugsweise mit Nitraten. Danach wird das Wasser abgedampft und die Nitrate bei ca. 300 °C zersetzt, so daß die Oxide auf der polykristallinen Oberfläche verbleiben. Die Katalysatoren werden ohne Vorbehandlung mit Wasserstoff zur Synthese im Festbett-Reaktor eingesetzt.

8.3 Langzeitverhalten eines Fe-Whisker-Katalysators im Festbettreaktor

Ein Katalysator mit hoher Aktivität und der erwünschten Selektivität ist technisch natürlich erst dann interessant, wenn diese Eigenschaften bei Reaktorbetrieb in ausreichend langen Zeiträumen unverändert bleiben. Für die Katalysatorbeurteilung ist deshalb die Standzeit von größter Wichtigkeit.

Bei Langzeitversuchen konnten wir feststellen, daß Whiskerkatalysatoren ein stabiles Verhalten bei der Synthese aufweisen. Die Abb. 8.2 zeigt, daß die Aktivität (dargestellt am $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz des eingesetzten pelletierten mit K (0,3 %), Co (0,5 %) und S (0,1 %) dotierten Whiskerkatalysators) während des Dauerbetriebes im Festbett-Laborreaktor keine Zeitabhängigkeit aufwies.

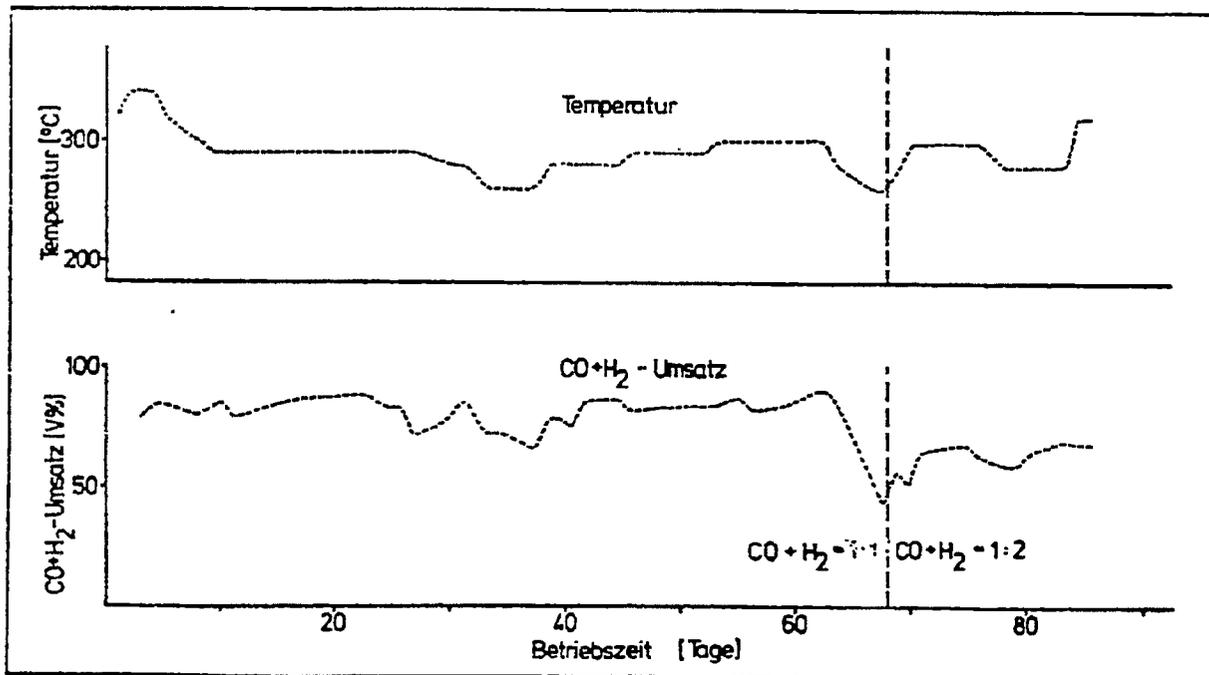


Abb. 8.2 Langzeitverhalten eines pelletierten Eisen-Whisker-Katalysators im Festbett-Laborreaktor

Auch bei der Selektivität zeigte der Katalysator bis zum Abbruch des 3-monatigen Langzeitversuches keine wesentlichen Veränderungen.

Ein besonders stabiles Syntheseverhalten zeigte ein Katalysator, der 85 Gew. % Carbonyleisen enthielt (K 196, S 16). Während der ca. 9-monatigen Experimentierzeit mit diesem Katalysator wurde keine Veränderung bezüglich der Aktivität und der Selektivität beobachtet.

8.4 Patente

Die Patentanmeldung

"Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff"

erfolgte mit Hilfe der Patentabteilung (Fa. Schering, Bergkamen) im Mai 1979.

Auslandsanmeldungen (USA, UDSSR, Japan, England, Kanada, Australien, Südafrika) wurden mit Hilfe der Müller & Co. KG, Hannover, ab Frühjahr 1980 durchgeführt.

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
