



DE82751103

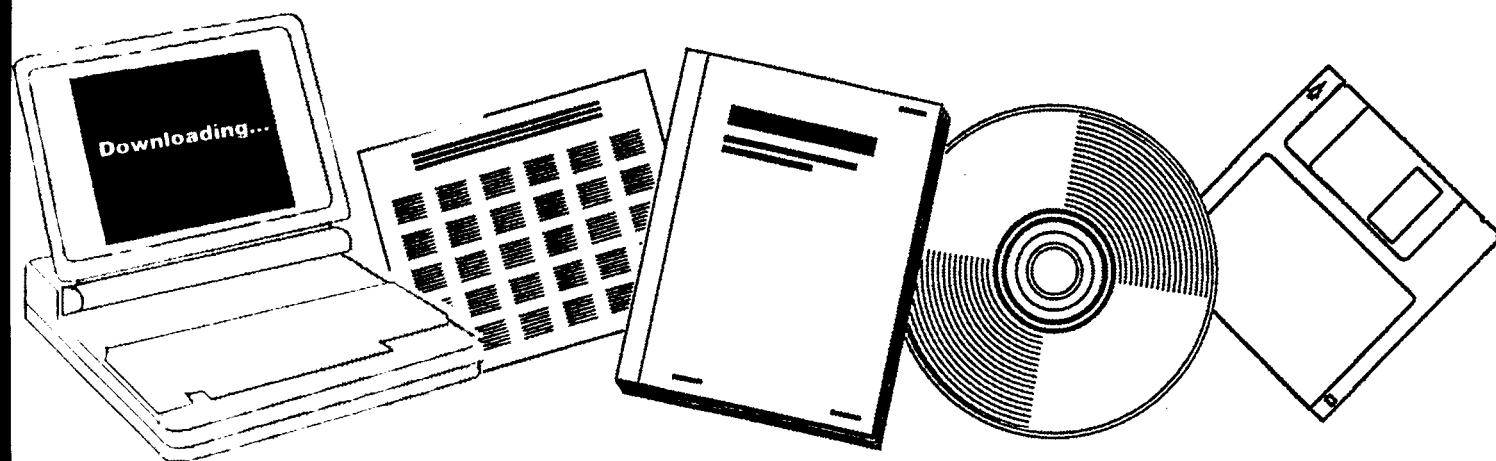
**NTIS**

One Source. One Search. One Solution.

**INVESTIGATION OF KINETICS AND REACTION  
ENGINEERING FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS  
OF 1-ALKENES (C SUB 4 -C SUB 20 )**

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

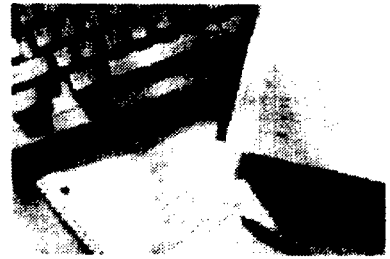
**AUG 1982**



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

For more information visit our website:

**www.ntis.gov**



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

DE82751103



DE82 751103

BMFT-FB-T 82-148

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 82-148

Technologische Forschung und Entwicklung  
- Nichtnukleare Energietechnik -

Kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen  
zur Fischer-Tropsch-Synthese von 1-Alkenen ( $C_4-C_{20}$ )

von

Johann Gaube, Günter Hochstadt, Björn Schliebs,  
Günter Sudheimer

Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. Johann Gaube

August 1982

## Berichtsblatt

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

1. Berichtsnummer <b>BMFT FB-T 82-148</b>	2. Berichtsart <b>Schlußbericht</b>	3. Nichtnukleare Energietechnik
4. Titel des Berichts <b>Kinetische und reaktionstechnische Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese von 1-Alkenen (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)</b>		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) <b>Gaube, Johann; Hochstadt, Günter; Schliebs, Björn; Sudheimer, Günter</b>		6. Abschlußdatum <b>Juni 1981</b>
8. Durchführende Institution (Name, Adresse)  <b>Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt Petersenstr. 20  6100 Darmstadt</b>		7. Veröffentlichungsdatum <b>August 1982</b>
		9. Ber. Nr. Auftragnehmer
		10. Förderungskennzeichen <b>03E1010A/ETS6000A</b>
		11. Seitenzahl <b>125</b>
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706  5300 Bonn 2</b>		13. Literaturangaben <b>30</b>
		14. Tabellen <b>18</b>
		15. Abbildungen <b>32</b>
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung <p>Die 1-Alkene sind Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese. Durch Folge-reaktionen wie der Isomerisierung zum 2- und 3-Alken und der Hydrierung zum Alkan wird die 1-Alken-Selektivität verringert. Als Grundlage zur Berechnung der Selektivität wurde die Kinetik der Haupt- und Folgereaktionen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen werden in Abhängigkeit von der 1-Alken-, Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentration ausgedrückt. Mit Modellen für den Blasensäulen- und Festbettreaktor, in denen die Teilreaktionen und die Transportprozesse berücksichtigt werden, kann die 1-Alken-Selektivität in Abhängigkeit von den Partialdrücken des Wasserstoffs und Kohlenmonoxids, dem Gesamtdruck, dem Gasdurchsatz und der C-Zahl berechnet werden. Der Vergleich der Reaktoren zeigt, daß der Blasensäulenreaktor erhebliche Vorteile gegenüber dem Festbettreaktor aufweist. Es wird ein Verfahrenskonzept mit Blasensäulenreaktor vorgeschlagen, dessen wesentliches Merkmal die Abtrennung der Reaktionsprodukte aus einem Flüssigkeitskreislauf zur Absenkung der 1-Alken-Konzentration im Reaktionsraum ist. Für die Synthese von 1-Alkenen im C-Zahlenbereich 4-20 sind Eisenfällungskatalysatoren mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zusatz geeignet. Für eine Reihe dieser Katalysatoren mit unterschiedlichen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zusätzen und Herstellungsbedingungen werden C-Zahl-Verteilungen angegeben.</p>		
19. Schlagwörter <b>Fischer-Tropsch-Kohlenmonoxidhydrierung; Eisenfällungskatalysatoren; Kinetik; Folgereaktionen; Stofftransport; 1-Alken-Selektivität; C-Zahl-Verteilungen; Blasensäulenreaktor.</b>		
20.	21.	22. Preis <b>DM 26,50 + MwSt.</b>

## Document Control Sheet

1. Report No. <b>BMFT FB - T 82-148</b>	2. Type of Report Final Report	3. Non-nuclear energy technology
4. Report Title Investigation of Kinetics and Reaction Engineering for Fischer-Tropsch Synthesis of 1-Alkenes (C <sub>4</sub> -C <sub>20</sub> )		
5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Gaube, Johann; Hochstadt, Günter; Schliebs, Björn; Sudheimer, Günter		6. Report Date June 1981
		7. Publication Date August 1982
8. Performing Organization (Name, Address)  Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt Petersenstr. 20  6100 Darmstadt		9. Originator's Report No.  10. BMFT-Reference No. 03E1010A/ETS600CA
		11. No. of Pages 125
		13. No. of References 18
12. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706  5300 Bonn 2		14. No. of Tables 32
		15. No. of Figures
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract  1- alkenes are primary products of the Fischer-Tropsch Synthesis. Consecutive reactions as isomerization to 2- and 3-alkenes and hydrogenation to alkanes cause a reduction of 1-alkene selectivity. In order to calculate the selectivity of the synthesis the kinetics of main and consecutive reactions have been studied. The reaction rates are expressed as functions of the concentration of 1-alkenes, hydrogen and carbon monoxide. Then the 1-alkene selectivity can be described as a function of H <sub>2</sub> : CO ratio, pressure, flow rate of synthesis gas and C-number of compounds for the fixed-bed and the slurry reactor. Main and consecutive reactions as well as transport processes have been taken into account. The comparison of both reactors shows that the slurry reactor has some advantages. A process flow sheet with the essential characteristic of product separation out of circulating fuel of the slurry reactor has been proposed. Precipitated iron catalysts containing K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> are most suitable for synthesis of 1-alkenes with C-numbers between 4 and 20. For some catalysts of different preparation methods and different addition of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> C-number distributions of reaction products are given.		
19. Keywords  Fischer-Tropsch-carbon monoxid-hydrogenation; iron precipitation catalysts; kinetics, secondary reaction, 1-alkene selectivity; C-number distribution; bubble reactor		
20.	21.	22. Price DM 26,50

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

<u>Inhaltsverzeichnis</u> =====	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	7
1. <u>Zielsetzung und Übersicht</u>	14
2. <u>Syntheseapparaturen und Versuchsdurchführung</u>	16
2.1.    Syntheseapparaturen	19
2.1.1.   Syntheseapparatur mit Festbettreaktor	19
2.1.2.   Syntheseapparatur mit Blasensäulenreaktor	21
2.2.    Versuchsdurchführung	24
2.2.1.   Festbettreaktor	24
2.2.2.   Blasensäulenreaktor	25
2.3.    Ermittlung der Produktzusammensetzung	25
2.4.    Analytik	29
2.5.    Herstellung der Katalysatoren	29
3. <u>Versuchsergebnisse</u>	32
3.1.    Versuche mit dem Blasensäulenreaktor	34
3.2.    Versuche mit dem Festbettreaktor	40
4. <u>Untersuchung der Kinetik von Haupt- und Folge- reaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese</u>	57
4.1.    Voruntersuchungen zum Verhalten des Blasen- säulenreaktors	57
4.2.    Reaktionsschema	62
4.3.    Versuchsplan zur Untersuchung der Kinetik	64
4.4.    Auswertung der Versuche	66
4.4.1.   Abhängigkeit der Synthesereaktion von der Wasserstoffkonzentration und dem Gesamtdruck	66
4.4.2.   Abhängigkeit der Folgereaktion von der 1-Alken-Konzentration	69
4.4.3.   Abhängigkeit der Alken-Hydrierung von der Wasserstoffkonzentration	73

	Seite
4.4.4. Abhängigkeit der Folgereaktionen vom Gesamtdruck	74
4.5. Diskussion der Ergebnisse	76
5. <u>Das Modell des Blasensäulenreaktors</u>	77
5.1. Abhängigkeit der Selektivität von der Wasserstoff-Konzentration	79
5.2. Abhängigkeit der Selektivität vom Gesamtdruck	80
5.3. Abhängigkeit der Selektivität vom Gasdurchsatz und der C-Zahl	83
6. <u>Modell des Festbettreaktors</u>	88
6.1. Reaktion, Stofftransport und Phasengleichgewicht	88
6.2. Diffusionskoeffizient der Kohlenwasserstoffe und Labyrinthfaktor des Katalysators	90
6.3. Modell des Katalysatorpellets	92
6.4. Berechnung des Phasengleichgewichtes	94
6.5. Berechnung der Stoffmengenströme im Festbettreaktor	95
6.6. Vergleich von Festbett- und Blasensäulenreaktor	99
7. <u>C-Zahlverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese</u>	102
7.1. Schulz-Flory-Verteilung	102
7.2. Untersuchung der C-Zahlverteilung von Eisenkatalysatoren unterschiedlichen $K_2CO_3$ -Zusatzes	105
8. <u>Folgerungen für eine technische 1-Alken-Synthese</u>	113
8.1. Katalysatoren	113
8.2. Reaktionstechnische Maßnahmen	113
8.3. Vergleich verschiedener vom Synthesegas ausgehender Wege zu 1-Alkenen	118
Verwendete Symbole	120
<u>Literaturverzeichnis</u>	123

### Zusammenfassung

Die Fischer-Tropsch-Synthese führt an Eisenkatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen, die einen sehr geringen Verzweigungsgrad und einen hohen Anteil an 1-Alkenen aufweisen. Die 1-Alkene im C-Zahlbereich 4-20 sind wertvolle Zwischenprodukte der industriellen organischen Chemie. Sie dienen vor allem zur Herstellung von Detergentien, Weichmacheralkoholen und synthetischen Schmierölen. Der Einsatz von 1-Alkenen im Bereich  $C_4-C_8$  als Comonomere zur Herstellung von HDPE und LDPE nimmt zu. Das Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung einer technischen Fischer-Tropsch-Synthese von 1-Alkenen im C-Zahlbereich 4-20.

Die 1-Alkene sind Primärprodukte der Synthese. Unter den Reaktionsbedingungen der Synthese werden aber die 1-Alkene zum Teil zu 2- und 3-Alkenen isomerisiert und zu Alkanen hydriert. Es liegt der häufig auftretende Fall vor, daß das gewünschte Produkt ein Zwischenprodukt nacheinander ablaufender Reaktionen ist. Die Selektivität des Zwischenproduktes kann in vielen Fällen durch reaktionstechnische Maßnahmen und die Wahl eines geeigneten Reaktors verbessert werden. Zur Vorausberechnung der Wirkung reaktionstechnischer Maßnahmen muß aber die formale Kinetik der Primärreaktion und der Folgereaktionen bekannt sein. Kinetische Untersuchungen stellten deshalb einen umfangreichen Teil des Forschungsvorhabens dar.

Für eine hohe 1-Alken-Selektivität ist der schnelle Abtransport der gebildeten 1-Alkene entscheidend. Die Stofftransportprozesse beeinflussen deshalb die Selektivität. Da sich die verschiedenen Reaktortypen der Fischer-Tropsch-Synthese im Rückvermischungsverhalten und in der Art und Geschwindigkeit der Stofftransportprozesse unterscheiden, sind Selektivitätsunterschiede zu erwarten. Für die Synthese der 1-Alkene des C-Zahlbereichs 4-20 kommen nur die Festbett-Synthese und die Synthese in der Blasen säule an fein vermahlenem, suspendiertem Katalysator (Flüssigphase-Synthese) in Betracht, da die Reaktionstemperatur niedrig



sein muß, um eine ausreichend hohe mittlere C-Zahl der Reaktionsprodukte zu erhalten. Der zweite Teil der Untersuchungen betrifft die Beziehung von Selektivität und Stofftransport für diese Reaktoren und der Vergleich beider Reaktoren bezüglich der 1-Alken-Selektivität.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines technischen Verfahrens ist neben der 1-Alken-Selektivität die C-Zahl-Verteilung der Kohlenwasserstoffe. Für Eisenfällungskatalysatoren mit Kaliumkarbonat-Zusatz, die für eine 1-Alken-Synthese geeignet erscheinen, wurden C-Zahlverteilungen ermittelt und es wird nach Wegen zur Veränderung der Verteilung in Richtung maximaler Produktanteile im Bereich  $C_4-C_{20}$  oder  $C_8-C_{20}$  gesucht. Diesen Fragen wird verstärkt im anschließenden BMFT-Forschungsvorhaben (C 091) nachgegangen.

#### Kinetische Untersuchung der Haupt- und Folge-Reaktionen

Die Untersuchungen wurden im Blasensäulenreaktor durchgeführt, weil in diesem Reaktor

- die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist,
- die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl  $> 4$  ausgeglichen sind,
- die Konzentrationen der 1-Alkene in der flüssigen Phase durch das Phasengleichgewicht Flüssigkeit/abströmendes Gas eindeutig gegeben sind.

Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen  $< 12$  sind im Blasensäulenreaktor bei üblichen Reaktionsbedingungen nach 75 Stunden stationär.

Für die wichtigsten Reaktionen des Reaktionsschemas, Bild 1, wurden die Reaktionsordnungen des 1-Alkens, Wasserstoffs und Kohlenmonoxids durch Variation der 1-Hexen- und 1-Decen-Konzen-

tration sowie des Wasserstoff-Druckes und des Gesamtdruckes ermittelt. Die Konzentrationen von 1-Hexen und 1-Decen wurden durch Zudosieren variiert. Die Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-Umsätze wurden bei allen Versuchsreihen durch hohen Gasdurchsatz niedrig gehalten, um den Einfluß der Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigen zu können.

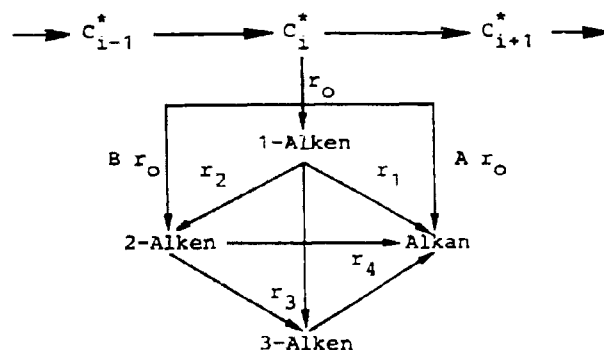


Bild 1 Reaktionsschema

Die ermittelten Reaktionsordnungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß

- die Folgereaktionen Isomerisierung der Doppelbindung ( $r_2, r_3$ ) und Hydrierung ( $r_1$ ) Reaktionsordnungen bezüglich 1-Alken nahe 1 haben.
- Die Synthesereaktion ( $r_0$ ) und die Folge-Hydrierung ( $r_1$ ) bezüglich Wasserstoff nahezu die gleiche Reaktionsordnung  $+0,8$  haben.
- Die Folgereaktionen  $r_1, r_2$  und  $r_3$  bezüglich Kohlenmonoxid Reaktionsordnungen nahe  $-1$  haben.
- Die Synthesereaktion ( $r_0$ ) bezüglich Kohlenmonoxid eine Reaktionsordnung nahe 0 hat.

Die Reaktionsordnungen der Folge-Reaktionen bezüglich Kohlenmonoxid und die 1-Alkene können durch konkurrierende Adsorption von Kohlenmonoxid und 1-Alkenen gedeutet werden.

Reaktion	Reaktionsordnung		
	1-Alken	H <sub>2</sub>	CO
$r_0$ Synthese von KW		+ 0,8	- 0,1
$r_0$ A direkte Synthese von Alkan		+ 0,8	- 0,1
$r_1$ Folge-Hydrierung	+ 1	+ 0,8	- 0,9
$r_2, r_3$ Folge-Isomerisierung	+ 1	$B_2 + \delta_2 = B_3 + \alpha_3 = -1$	

Tabelle 1 Reaktionsordnungen der Teilreaktionen

### Modell des Blasensäulen- und Festbett-Reaktors

Die Abhängigkeit der Selektivität der 1-, 2- und 3-Alkene sowie des Alkans vom Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Gesamtdruck sowie vom Gasdurchsatz und der C-Zahl läßt sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Experimenten durch das Modell des ideal durchmischten Rührkessels beschreiben. Das Modell besteht aus den Bilanzgleichungen der betrachteten Komponenten, in denen die Bildung und der Verbrauch der betrachteten Komponente durch Reaktion und der Abtransport durch das Abgas berücksichtigt sind. Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Abgases und der der flüssigen Phase ist durch das Phasengleichgewicht, ausgedrückt durch das Raoult'sche Gesetz, gegeben.

Im Festbettreaktor sind die Zusammenhänge komplizierter. Bedingt durch die langsame Diffusion der Kohlenwasserstoffe in den mit hochsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllten Poren der Katalysatorpellets baut sich ein Konzentrationsprofil auf, wodurch die mittlere 1-Alken-Konzentration in den Katalysatorporen angehoben und die 1-Alken-Selektivität gesenkt wird. Der Flüssigkeitsfilm an der äußeren Oberfläche des Katalysatorpellets steht mit dem vorbeiströmenden Gas im Phasengleichgewicht. Ein Modell des Festbettreaktors, das die Bildungs- und Verbrauchs-Reaktionen des 1-Alkens und dessen Diffusion in den Katalysatorporen berücksichtigt, beschreibt die Abhängigkeit der 1-Alken-Selektivität vom Gasdurchsatz und der C-Zahl in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

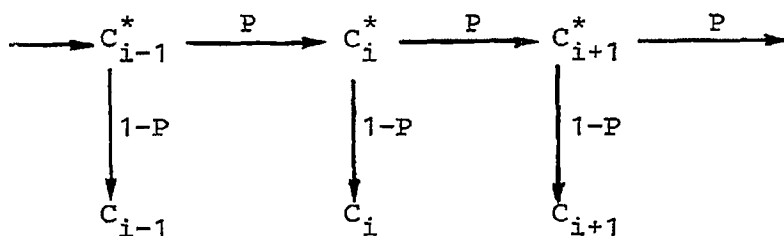
#### Vergleich der Reaktoren

Wenn eine hohe Selektivität des Zwischenproduktes 1-Alken angestrebt wird, wäre wegen der fehlenden Rückvermischung der Festbett-Reaktor dem Blasensäulenreaktor vorzuziehen. Die 1-Alken-Selektivität wird aber im Festbett-Reaktor durch die langsame Diffusion der 1-Alkene in den Katalysatorporen so stark herabgesetzt, daß sie niedriger als im Blasensäulen-Reaktor liegt. Beim Blasensäulenreaktor besteht zudem die Möglichkeit, über einen Flüssigkeitskreislauf die Reaktionsprodukte abzuziehen. Dadurch wird die 1-Alken-Konzentration abgesenkt und die 1-Alken-Selektivität erhöht. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Trägeröl könnte durch Extraktion mit überkritischen Kohlenwasserstoffen geschehen. Durch diese Maßnahme kann für einen Eisenfällungskatalysator mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  eine 1-Alken-Selektivität von 70 % im C-Zahl-Bereich 4-20 erreicht werden. Für eine 1-Alken-Synthese bietet somit der Blasensäulenreaktor beachtliche Vorteile.

### C-Zahlverteilung

Für eine Synthese mit hoher Ausbeute im C-Zahlbereich 4-20 kommen Eisenfällungskatalysatoren mit höherem Anteil an  $K_2CO_3$  in Betracht. Bei einem Zusatz von 2 Gew. %  $K_2CO_3$  ist die Doppelbindungsverschiebung nahezu vollständig unterdrückt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Folge-Hydrierung gegenüber Katalysatoren mit geringem  $K_2CO_3$ -Zusatz vermindert. Die mittlere C-Zahl der Kohlenwasserstoffe liegt beachtlich höher als bei Einsatz eines Katalysators mit geringem  $K_2CO_3$ -Zusatz.

Für das einfache Wachstums-Ablösungs-Schema



mit von der C-Zahl unabhängiger Wachstumswahrscheinlichkeit  $P$  ist die C-Zahl-Verteilung durch die Schulz-Flory-Verteilung gegeben. Die C-Zahl-Verteilung eines Eisen-Katalysators ohne  $K_2CO_3$ -Zusatz entspricht der Schulz-Flory-Verteilung mit einer Wachstumswahrscheinlichkeit  $P = 0,65$ . Leider ist die C-Zahl-Verteilung des interessanten Eisenkatalysators mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  breiter als die Schulz-Flory-Verteilung.

Die C-Zahl-Verteilung alkalisierter Eisenkatalysatoren kann in guter Näherung durch Überlagerung zweier Schulz-Flory-Verteilungen dargestellt werden.

Die Versuche, bei denen durch Zudosierung von 1-Hexen und 1-Decen deren Konzentration gegenüber üblichen Reaktionsbedingungen bis auf das hundertfache erhöht wurde, ergaben, daß bei Temperaturen  $< 513$  K der weitere Aufbau readsorbierter 1-Alkene sehr gering ist. Es kann ausgeschlossen werden, daß die von der Schulz-Flory-Verteilung abweichende C-Zahl-Verteilung durch

weiteren Aufbau reabsorbierter 1-Alkene verursacht wird. Da die unterschiedlichen Wachstumswahrscheinlichkeiten somit durch die Eigenschaften der Katalysatoroberfläche bestimmt sind, wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Katalysatoroberfläche aus Bereichen starker und schwacher oder fehlender Belegung mit  $K_2CO_3$  besteht. Um die beim Trocknen des Gels auftretenden Kapillareffekte, die mit großer Wahrscheinlichkeit eine ungleichmäßige Verteilung des  $K_2CO_3$  im Katalysator bewirken, zu vermeiden, wurde das alkalisierte Eisenhydroxidgel gefriergetrocknet. Die Gegenüberstellung in Tabelle 2 zeigt, daß für Eisenfällungskatalysatoren mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  der Anteil der Verteilung mit der höheren Wachstumswahrscheinlichkeit beim gefriergetrockneten Katalysator um ca. 25 % größer ist als beim Katalysator, der in üblicher Weise getrocknet wurde.

Fe (2,0)	$f_1 = 0,61$	$P_1 = 0,57$
Trocknung	$f_2 = 0,39$	$P_2 = 0,87$
bei 383 K	====	
Fe (G, 2,0)	$f_1 = 0,52$	$P_1 = 0,59$
Gefriertrocknung	$f_2 = 0,48$	$P_2 = 0,86$
bei 253 K	====	

Tabelle 2 Charakterisierung der C-Zahlverteilung für unterschiedlich getrocknete Eisenfällungskatalysatoren.

f Anteil der Verteilung

P Wachstumswahrscheinlichkeit

Dieses Ergebnis spricht für die aufgestellte Hypothese. Eines der Ziele des Anschluß-Forschungsvorhabens (BMFT C091) ist die Entwicklung von Katalysatoren zur Synthese von 1-Alkenen mit einer der Schulz-Flory-Verteilung nahekommenden C-Zahl-Verteilung.

### 1. Zielsetzung und Übersicht

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese können hohe Anteile an unverzweigten 1-Alkenen erhalten werden [1]. Die n-1-Alkene des C-Zahlbereiches 4-20 sind wertvolle Zwischenprodukte der industriellen organischen Chemie. Die Tabelle 1 zeigt deren vielseitige Verwendung.

C - Zahl	Verwendung für die Erzeugung von
C <sub>4</sub>	Polybuten-1, Butadien, Butanol-2, MEK, MSA
C <sub>4</sub> - C <sub>6</sub>	HDPE-Comonomer
C <sub>4</sub> - C <sub>8</sub>	Fettsäuren, LDPE-Comonomer
C <sub>4</sub> - C <sub>10</sub>	Weichmacheralkohole
C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	Synthetische Schmieröle
C <sub>9</sub> - C <sub>14</sub>	lineare Alkylbenzolsulfonate
C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub>	Fettalkoholsulfate
C <sub>15</sub> - C <sub>18</sub>	1-Alken-Sulfonate

Tabelle 1.1                      1-Alkene als Zwischenprodukte der industriellen organischen Chemie

Für die Synthese der n-1-Alkene sind Eisenkatalysatoren mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zusatz besonders gut geeignet. Nach früheren Untersuchungen [2],[3] sind die 1-Alkene Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese, die jedoch weitere Umsetzungen erfahren. So werden durch Doppelbindungs-Isomerisierung 2- und 3-Alkene sowie durch Hydrierung Alkane gebildet. Nach Untersuchungen von Schulz [3] nimmt die 1-Alken-Selektivität mit zunehmendem Gasdurchsatz zu und mit zunehmender C-Zahl ab, weil mit zunehmender Konzentration der 1-Alkene die Umsätze der Folgereaktionen ansteigen

und entsprechend die 1-Alken-Selektivität abnimmt. Durch Erhöhung des Gasdurchsatzes nimmt die Konzentration der 1-Alkene im Reaktionsmedium ab. Steigende C-Zahl und entsprechend abnehmende Flüchtigkeit der 1-Alkene führt zu einer Erhöhung der Konzentration. Somit kann die 1-Alken-Selektivität durch reaktionstechnische Maßnahmen, die zu einer Abnahme der 1-Alken-Konzentration führen, erhöht werden. Um die Möglichkeiten der Reaktionstechnik voll nutzen zu können, werden die Reaktionskinetik der Folgereaktionen und das Zusammenwirken der Stofftransportprozesse und der Reaktionen eingehend untersucht. Die Untersuchungen werden für den Festbett- und den Blasensäulenreaktor (Flüssigphase-Synthese) durchgeführt. Der Blasensäulenreaktor ist für eine 1-Alken-Synthese besonders interessant, weil nach Untersuchungen von Kölbel [5] die Synthese in diesem Reaktor bei einem sehr niedrigen Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis betrieben werden kann, wodurch eine besonders hohe Alken-Selektivität erreicht wird.

Das Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese reicht vom Methan bis zu Kohlenwasserstoffen mit C-Zahlen von etwa 50. Wenn alle wirksamen Bereiche des Katalysators die gleiche Wahrscheinlichkeit für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung aufweisen, resultiert eine geometrische C-Zahlverteilung, die Schulz-Flory-Verteilung [6]. Die mit Kaliumverbindungen dotierten Eisenkatalysatoren, die für eine 1-Alken-Synthese am besten geeignet sind, ergeben breitere und damit ungünstigere Verteilungen als die Verteilung nach Schulz-Flory. Es müssen deshalb Katalysatoren entwickelt werden, deren C-Zahlverteilung einer Schulz-Flory-Verteilung nahe kommt. Die Wachstumswahrscheinlichkeit soll so beeinflusst werden können, daß im gewünschten C-Zahlbereich eine maximale Produktausbeute erhalten wird. Um diesem Ziel näher zu kommen, werden C-Zahlverteilungen der Produkte für Eisenkatalysatoren unterschiedlicher  $K_2CO_3$ -Gehalte- und unterschiedlicher Herstellungsmethoden ermittelt.



Während der Laufzeit des Forschungsvorhabens ist viel über mögliche Wege zur Herstellung von Äthylen aus Synthesegas bekannt geworden. Es wird deshalb nochmals die Frage diskutiert, ob eine Direkt-Synthese von 1-Alkenen aus Synthesegas nach Fischer-Tropsch im Vergleich zu Synthesewegen über Äthylen das aus Synthesegas erzeugt wird, wirtschaftlich sein kann.

## 2. Synthese-Apparaturen und Versuchsdurchführung

Die Versuchsanlage besteht aus zwei Syntheseapparaturen mit Festbett- und Blasensäulen-Reaktor, die unabhängig voneinander betrieben werden können. Die zur Versuchsanlage gehörenden Analysengeräte, Gaschromatographen und kontinuierliche Kohlendioxidanalyse, dienen beiden Syntheseapparaturen.

Die Syntheseapparaturen und das Analysensystem ermöglichen die vollständige Erfassung der Reaktionsprodukte und deren Analyse. Die dem Reaktor getrennt zugeführten Ströme von Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden durch Massenstrom-Messung exakt erfaßt, so daß eine Gesamt-Bilanz über den Reaktor aufgestellt werden kann. Durch die getrennte Dosierung kann die Gaszusammensetzung beliebig variiert werden. Die Reaktoren sind für Katalysatormengen von ca. 100 g ausgelegt, um alle Produkte ohne Mühe quantitativ erfassen zu können.

Die eindeutige Zuordnung von Produktzusammensetzung und Reaktionsbedingungen setzt einen stationären Betriebszustand voraus. Dieser ist beim Betrieb des Festbettreaktors annähernd nach zwei Tagen störungsfreien Syntheseverlaufes erreicht. Erst dann ist eine Massen-Bilanz über den Reaktor und eine Produktanalyse sinnvoll. Beim Blasensäulenreaktor wird nach 3-4 Tagen Synthesebetriebes nur für Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen  $< 12$  ein annähernd stationärer Zustand erreicht. Die Untersuchung der Selektivität in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsvariablen nahm deshalb viel Zeit in Anspruch.

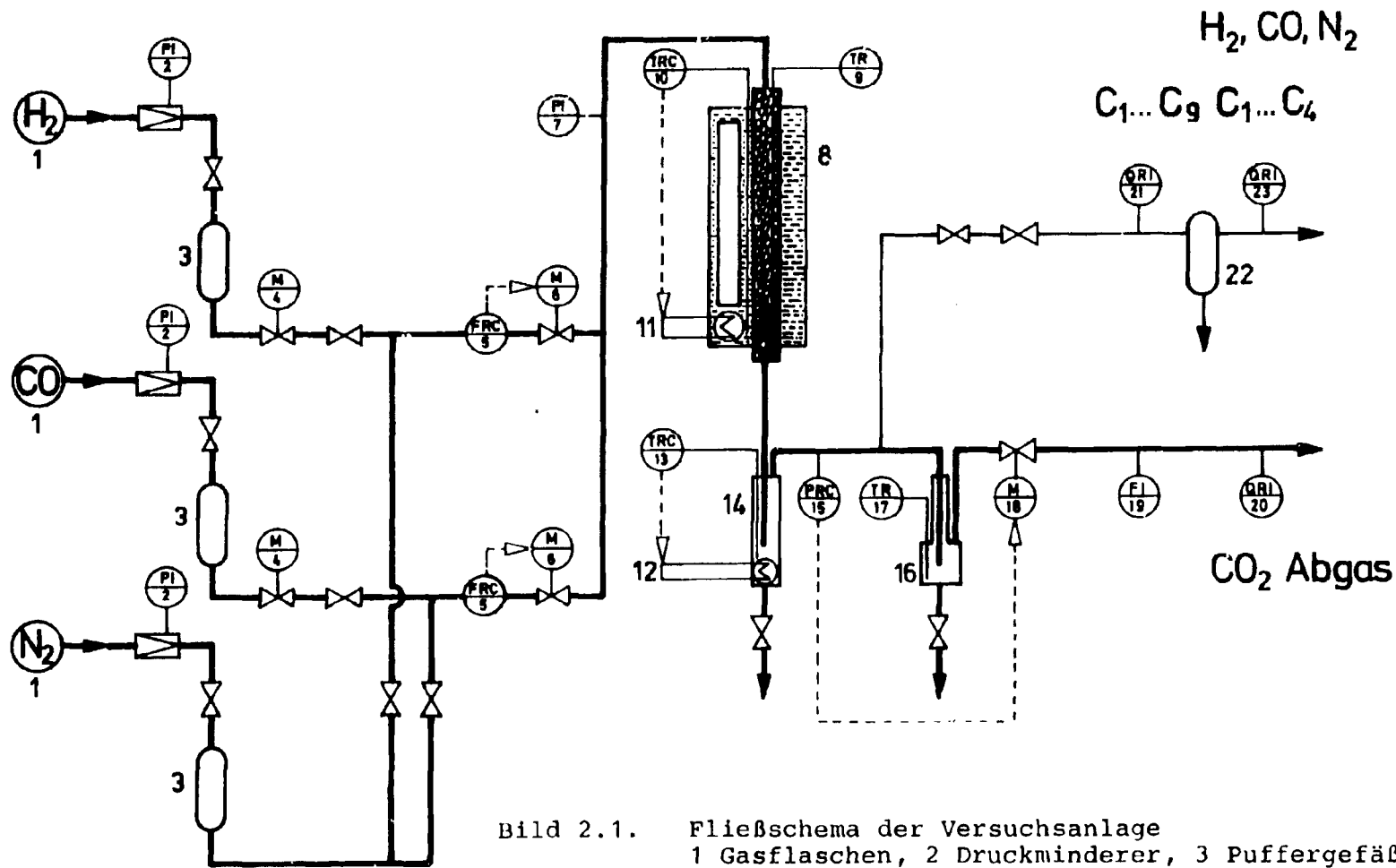


Bild 2.1. Fließschema der Versuchsanlage

1 Gasflaschen, 2 Druckminderer, 3 Puffergefäße,  
4 Magnetventile, 5 Massenstrom-Sensoren, 6 Regel-  
Magnetventile, 7 Druckmessung, 8 Festbettreaktor,

9, 10, 13, 17 Thermoelemente, 11, 12 el. Heizungen, 14 Heißabscheider, 15 Druckmessung, 16 Kondensator, 18 Druckregelung, 19 Gaschromatograph, 20 URAS, 21 Gaschromatograph (FID), 22 Abscheider, 23 Janak-Gaschromatograph

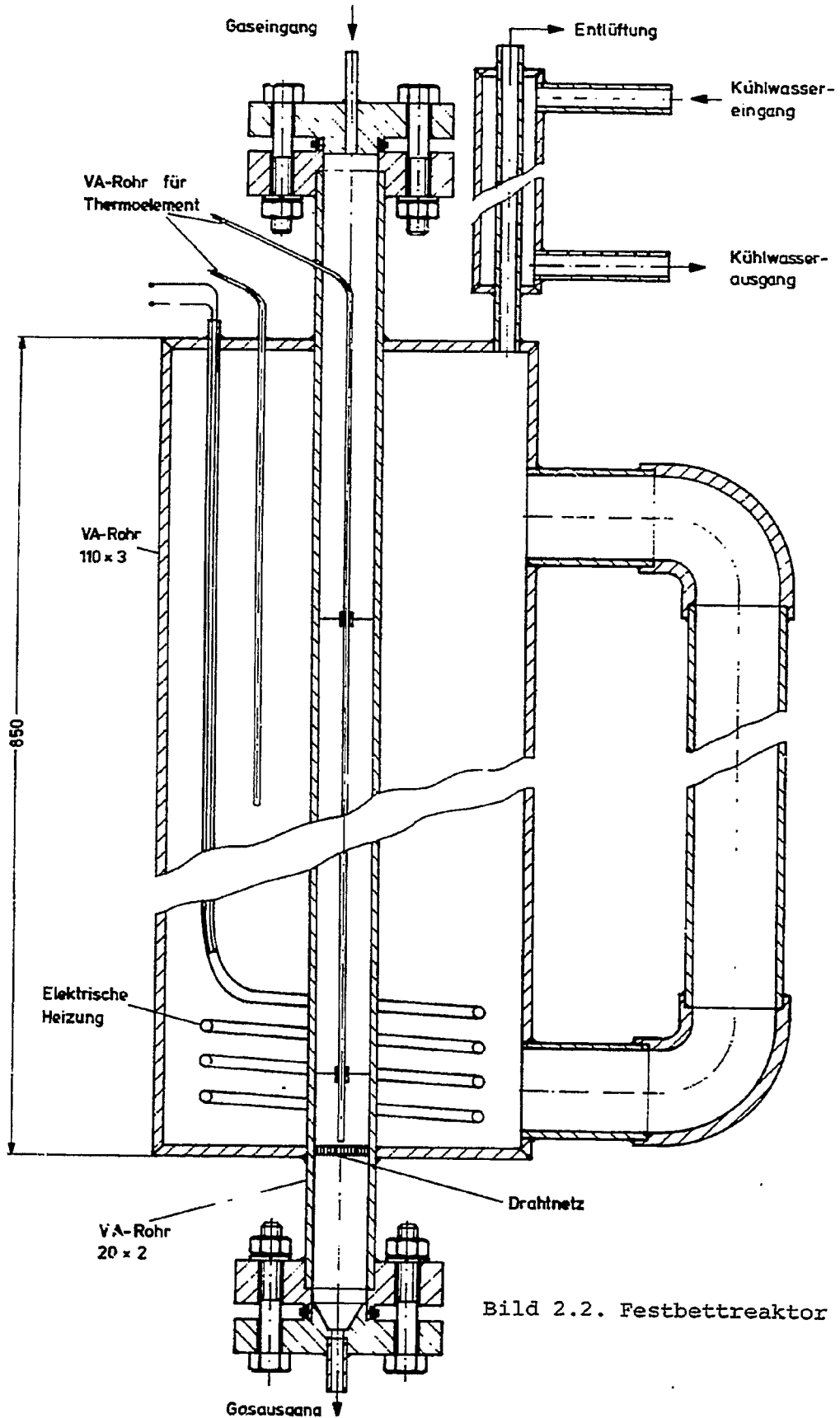


Bild 2.2. Festbettreaktor

## 2.1. Syntheseapparaturen

### 2.1.1. Syntheseapparatur mit Festbettreaktor

Das Bild 2.1. zeigt das Fließschema der Versuchsanlage. Die Gase Wasserstoff (99,9 %), Kohlenmonoxid (99 %, Rest H<sub>2</sub>) und Stickstoff (98 %) werden über Druckminderer aus Stahlfalschen entnommen. Puffergefäße von 1,5 l Inhalt sichern die Gasversorgung während des Gasflaschenwechsels. Die beliebig einstellbaren Massenströme der Gase werden durch Regelsysteme, jeweils bestehend aus einem Sensor zur Massenstrommessung (5) und einem Magnet-Regelventil (6) konstant gehalten. Das Gas wird dem Festbettreaktor von oben zugeführt.

Bild 2.2. zeigt eine Skizze des Festbettreaktors. Er besteht aus einem Edelstahlrohr von 1 m Länge und 16 mm Innendurchmesser. Dieses Rohr ist in einen Heizmantel eingeschweißt. Der Heizmantel ist mit Wärmeträgeröl (Marlotherm S) gefüllt und wird mit einem Heizelement beheizt. Der Heizmantel ist nach außen wärmeisoliert. Die Konvektion des Wärmeträgeröls wird durch das nichtisolierte Umlauf-Fallrohr bewirkt. Die Temperatur im Heizmantel wird mit einem Thermoelement gemessen und durch einen PID-Regler auf 1 K geregelt. Der auf den Heizmantel aufgesetzte Kühler verhindert das Austreten von Öldämpfen. Der Katalysator liegt auf einem Drahtnetz. In das Reaktionsrohr ist eine Metallhülse mit einem Innendurchmesser von 1 mm eingeschweißt, in die ein dünnes Thermoelement eingeschoben werden kann, um die Temperatur in der Achse längs der Katalysatorschüttung zu messen. Ohne Reaktion sind die Temperaturunterschiede in der Katalysatorschüttung geringer als 1 K. Bei üblichen Reaktionsbedingungen treten Übertemperaturen von ca. 2 K maximal 5 K auf.

Die Kondensation der festen und flüssigen Produkte erfolgt zweistufig unter Reaktionsdruck. Das Reaktionsgas wird zunächst durch den auf ca. 400 K gehaltenen Heißabscheider (14) Bild 2.1. geleitet. Hier kondensieren hochsiedende Reaktionsprodukte, die im folgenden

Kondensator in fester Form abgeschieden würden. Der Heißabscheider besteht aus einem Edelstahlzylinder (L=20 cm, D=2cm), in den das Gaszuleitungsrohr eintaucht. Das Reaktionsgas gelangt dann in den Kondensator, in dem flüssige Kohlenwasserstoffe und Wasser abgeschieden werden.

Da der Strömungszustand im Kondensator laminar ist, gelangen die Produkte nur durch Diffusion an die gekühlte Wand. Um einen hohen Abscheidungsgrad zu erreichen, muß der Diffusionsweg kurz sein. Der Kondensator, Bild 2.3., besteht deshalb aus einem Rohr von 3 mm Innendurchmesser und 1 m Länge, das zu einer Spirale gewickelt ist. Das Rohr mündet in ein Sammelgefäß von 250 ml Inhalt. Rohr und Gefäß werden mit kaltem Methanol auf ca. 263 K gehalten. Berechnungen und Experimente haben ergeben, daß der Abscheidungsgrad der Kohlenwasserstoffe  $C_8$  bei üblichen Reaktionsbedingungen ( $P = 10^6$  Pa,  $RG = 500 \text{ m}_N^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ,  $U_{CO} = 0,3$ ) mindestens 98 % beträgt.

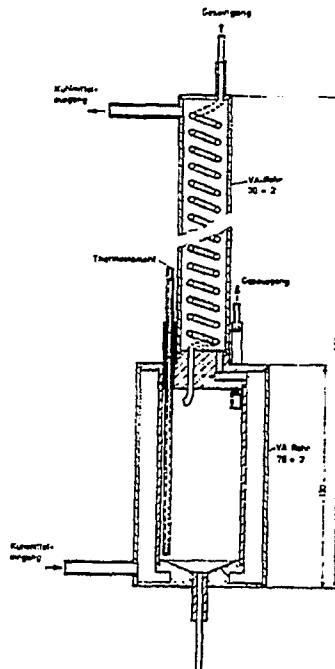


Bild 2.3. Kondensator

Nach dem Kondensator wird das Reaktionsgas über ein Magnetventil (18) auf Atmosphärendruck entspannt. Der Druck im Reaktor und im Kondensationssystem wird durch einen Regelkreis, bestehend aus Druckaufnehmer (15), Regler und dem Magnetventil (18) auf dem gewünschten Wert gehalten. Der Volumenstrom des Gases wird mit einer Gasuhr (19) gemessen. Anschließend wird der  $\text{CO}_2$ -Gehalt mit einem URAS (20) bestimmt.

Zwischen Heißabscheider und Kondensator wird über ein Absperrventil und ein Feinregulierventil ein geringer Teilstrom entspannt und über eine beheizte Leitung (ca. 450 K) einem Gaschromatographen (FID) zur Analyse der  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Kohlenwasserstoffe zugeführt. Im Gasstrom, der den Heißabscheider verläßt, sind die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$  vollständig enthalten. Von diesem entspannten Teilstrom wird ein Teil abgekühlt und einem Janak-Gaschromatographen zur Analyse von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und den  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen zugeführt. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt wird durch einfache Orsat-Analyse bestimmt.

### 2.1.2. Syntheseapparatur mit Blasensäulenreaktor

Die Dosierung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie die Druckregelung erfolgt wie bei der Syntheseapparatur mit Festbettreaktor.

Bild 2.4. zeigt eine Skizze des Blasensäulenreaktors, der aus einem Edelstahlrohr von 168 cm Länge und einem Innendurchmesser von 4,1 cm mit angeschweißten Dichtungsflanschen besteht. Der obere Teil des Reaktors hat über eine Länge von 15 cm einen Durchmesser von 7,2 cm, um die entstehende Schaumzone zu verkürzen. In die Dichtungsflansche sind kreisförmige Grate von 1 mm Höhe und einer Breite von 1,5 mm eingearbeitet. Als Dichtungsmaterial werden vorgeglühte Kupferringe verwendet. Der Gasstrom wird von unten durch eine Glasfritte (Fa. Schott, Porenweite 40-100  $\mu\text{m}$ ) in den Reaktor geführt. In einer Höhe von 30 mm über der Fritte ist ein Rohr mit Außengewinde seitlich an

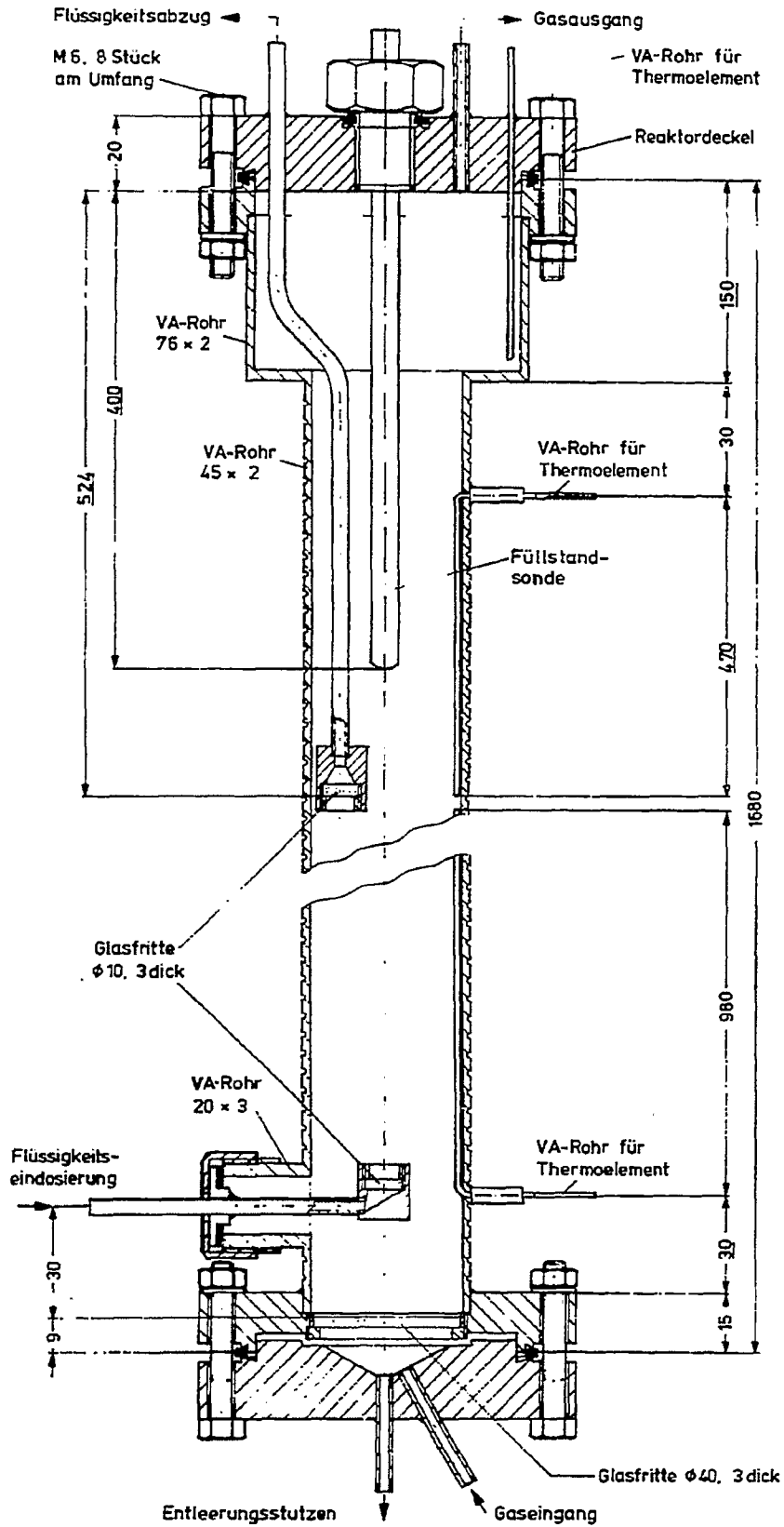


Bild 2.4. Blasensäulenreaktor

den Reaktor angeschweißt. In dieses Rohr kann ein Rohr eingeschraubt werden, durch das in den Reaktor über eine Dosierpumpe Flüssigkeit eingespeist werden kann. Die Flüssigkeit verläßt das Rohr durch eine Glasfritte (Porenweite 40-100  $\mu\text{m}$ ). Zur Entnahme von flüssigen Proben ist in den oberen Deckel des Reaktors ein Rohr mit Absperrventil eingeschweißt, das bei Synthesebetrieb in die Flüssigkeit eintaucht. In die Öffnung dieses Rohres ist zur Abscheidung von Katalysatorpartikeln eine Glasfritte (Porenweite 10-16  $\mu\text{m}$ ) eingesetzt. Der Reaktor wird durch Mantelheizleiter beheizt.

Die Heizstrecke ist in zwei unabhängig geregelte 75 cm lange Heizzonen unterteilt. In der Mitte jeder Heizzone sind Röhrrchen zur Aufnahme der Thermoelemente radial in den Reaktor eingeschweißt. Die Regelung der Temperaturen erfolgt mit PID-Reglern. Der erweiterte Kopf der Säule und der Deckel werden getrennt mit einem Heizband beheizt. Die Kopftemperatur wird mit einem Zweipunktregler geregelt. In Höhe des oberen und des unteren Flansches sind enge Schutzrohre für Thermoelemente von 50 bzw. 100 cm Länge eingeschweißt, um den axialen Temperaturverlauf in der Blasensäule zu messen.

Der Füllstand der Blasensäule kann kontinuierlich und stufenlos mit einer Sonde durch Kapazitätsmessung (Fa. Endres und Hauser) ermittelt werden. Das 40 cm lange Meßrohr ist in der Mitte des oberen Deckels eingeschraubt.

Als einheitliche Trägerflüssigkeit wurde n-Octadecan eingesetzt, das bei Reaktionstemperaturen bereits einen merklichen Dampfdruck aufweist. Ein Teil gelangt deshalb in die Kondensation. n-Octadecan schmilzt bei 25°C, so daß es sich bei tieferen Kondensationstemperaturen fest abscheidet. Um eine weitgehende Abscheidung der Kohlenwasserstoffe bis zu C<sub>8</sub> zu erreichen, muß die Kondensationstemperatur bis auf ca. 263 K abgesenkt werden. Die Kondensation erfolgt abweichend von der Syntheseapparatur mit Festbettreaktor in drei Stufen. In einem Heißabscheider werden bei 400-420 K vorwiegend n-Octadecan und Kohlenwasserstoffe



höherer C-Zahl abgeschieden. Der an n-Octadecan abgereicherte Gasstrom wird dann in einem Kondensator durch Kühlung mit Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Hier wird das n-Octadecan soweit abgeschieden, daß im folgenden Kalt-Kondensator, in dem das Gas auf ca. 263 K abgekühlt wird, keine festen Abscheidungen mehr auftreten. Der Kalt-Kondensator ist entsprechend Bild 2.3. konstruiert. Er wird mit Methanol als Kühlmittel betrieben.

Die Abzweigung und Entspannung des Gases zur On-line-Analyse im FID-Gaschromatographen erfolgt wie bei der Versuchsanlage mit Festbettreaktor nach dem Heißabscheider. Das die Proben-  
schleife des GC verlassende Gas wird nach Abkühlung in einem kleinen Abscheider zur Analyse von  $H_2$  und CO sowie der Kohlenwasserstoffe  $C_1-C_4$  dem Janak-Gaschromatographen zugeführt. Die Messung der Abgasmenge und die  $CO_2$ -Analyse erfolgen wie bei den Versuchen mit dem Festbettreaktor.

## 2.2. Versuchsdurchführung

### 2.2.1. Festbettreaktor

Nach der Aktivierung des Katalysators (siehe Abschnitt 2.5.) wird dem Reaktor bei niedriger Temperatur (ca. 443 K) Synthesegas beim vorgesehenen Druck zugeführt. Die Synthesetemperatur wird mit etwa 5 K/Tag gesteigert, bis eine Temperatur von 493 K erreicht ist. Die Reaktionsbedingungen werden dann konstant gehalten. Erst nach 2-3 Tagen ist die Produktzusammensetzung annähernd stationär. Es werden die über einen Bilanzierungszeitraum von ca. 24 Stunden anfallenden Kondensate gesammelt und gewogen sowie die Restgasmenge bestimmt. Zu Beginn und am Ende des Bilanzierungszeitraumes werden Gasanalysen nach Janak und On-line-Analysen der  $C_1-C_9$ -Kohlenwasserstoffe ausgeführt. Nach der Änderung der Reaktionsbedingungen wird die Synthese wiederum 2-3 Tage bei konstanten Reaktionsbedingungen betrieben, bis mit einer weiteren Produktanalyse begonnen werden kann.

### 2.2.2. Blasensäulenreaktor

Die Suspension des Katalysators in n-Octadecan wird unter Stickstoff-Gegenstrom in den Reaktor gefüllt. Beim Anfahren der Synthese wird dann in gleicher Weise wie beim Festbettreaktor verfahren. Die Einstellung des stationären Zustandes erfordert jedoch wesentlich mehr Zeit als beim Festbettreaktor, da die flüssige Phase im Blasensäulenreaktor ein beträchtliches Fassungsvermögen für die Reaktionsprodukte aufweist. Wird der Reaktor 3-4 Tage bei konstanten Reaktionsbedingungen betrieben, so stellt sich für die Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen  $< 12$  ein stationärer Zustand ein. Die Ermittlung der Produktzusammensetzung erfolgt wie bei den Versuchen mit dem Festbettreaktor, jedoch nur für die Kohlenwasserstoffe  $C_1-C_{11}$ .

### 2.3. Ermittlung der Produktzusammensetzung

Das Analysenverfahren lehnt sich an das von Schulz [4] beschriebene Verfahren an. Das Bild 2.5. gibt eine Übersicht über die anfallenden Fraktionen und die erforderlichen Analysen.

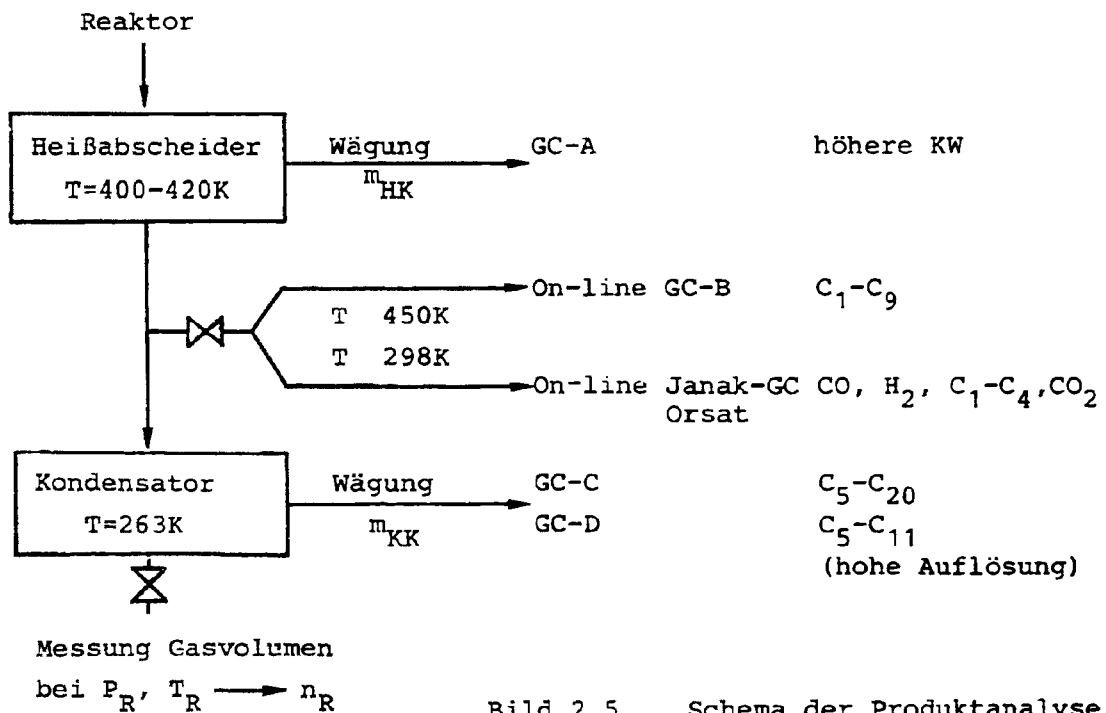


Bild 2.5. Schema der Produktanalyse

Die Analyse des Gases mit dem Janak-GC ergibt die Volumenteile von CO, H<sub>2</sub> und der Kohlenwasserstoffe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Die On-line-Analyse mit dem Gaschromatographen B ergibt die relativen Massenanteile der Kohlenwasserstoffe bezogen auf die im Chromatogramm erfaßten Anteile. Da sich die Analysen mit dem Janak und dem On-line-GC im Bereich C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> überschneiden, können die Massen der Kohlenwasserstoffe auch im Bereich C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> berechnet werden. Da bei den folgenden Auswertungen stets die C-Selektivität der betreffenden Komponente angegeben wird, wird hier die Masse Kohlenstoff im betreffenden Kohlenwasserstoff der C-Zahl i und der Verbindung j berechnet. Für alle Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen >8 wird mit der Zusammensetzung -CH<sub>2</sub>- gerechnet. Die für die Alkane auftretenden Fehler sind unbedeutend.

Die Gleichungen zur Berechnung der C-Massen lauten:

C-Zahl-Bereich

$$1 - 4 \quad m_{ij} = n_R \cdot i \cdot Y_{Rij} \cdot M_C$$

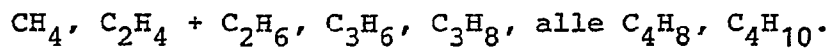
$$1 - 9 \quad m_{ij} = a \cdot f_{ij} \cdot F_{ij}^B$$

$$8 - 40 \quad m_{ij} = \left( \frac{f_{ij} \cdot F_{ij}^C}{\sum_i \sum_j f_{ij} \cdot F_{ij}^C} m_{KK} + \frac{f_{ij} \cdot F_{ij}^A}{\sum_i \sum_j f_{ij} \cdot F_{ij}^A} m_{HK} \right) \frac{M_C}{M_{CH_2}}$$

Der Proportionalitätsfaktor a der zweiten Gleichung ergibt sich als Steigung der Regressionsgeraden für die Wertepaare

$$\begin{array}{ccc} n_R \cdot i \cdot Y_{Rij} \cdot M_C & ; & f_{ij} \cdot F_{ij}^B \\ \text{Janak GC} & & \text{On-line-GC-B} \end{array}$$

Dabei werden folgende Komponenten oder Komponentengruppen berücksichtigt:



Die Summen der dritten Gleichung beziehen sich auf die vollständigen Chromatogramme der Kondensate. Für die Kohlenwasserstoffe  $C_8$  und  $C_9$  erhält man je einen Wert durch On-line-Analyse und Analyse des Kondensates. Die Werte weichen im Mittel bis zu 5 % voneinander ab.

Bild 2.6. zeigt die Bereiche der einzelnen Analysen und Fraktionen sowie deren Überlappungen.

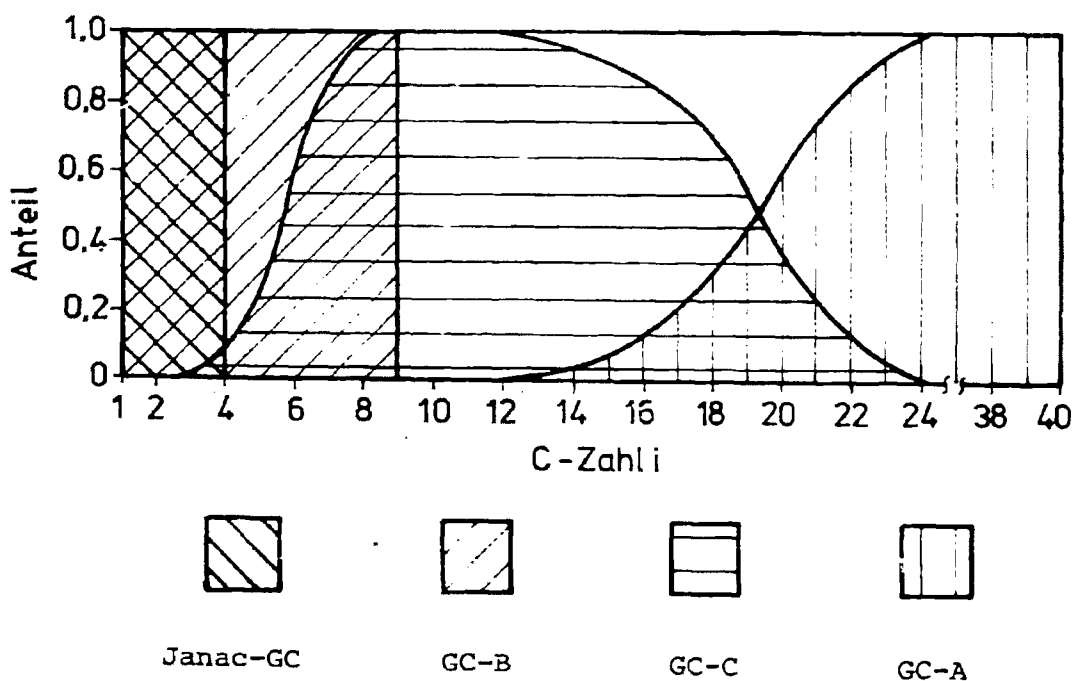


Bild 2.6. C-Zahl-Bereiche der Fraktionen und Analysen

Die Analyse D ermöglicht im Bereich  $C_5$ - $C_{11}$  eine bessere Trennung der Komponenten als Analyse C. Sie dient zur genauen Bestimmung der 1-, 2- und 3-Alken- sowie der n-Alkan-Anteile in diesem Bereich.

	Detektor	Vor-säule Back- flush	Trenn- säule Typ L m d <sub>1</sub> mm	Stat. Phase	Träger- gas	Temp. Progr. K/min	Start- temp. K	End- temp. K	Injektor Temp. K	Detektor Temp. K
IC-A	FID	-	1) S 2 3	Alkali- nitrat Eutekt.	N <sub>2</sub>	4	313	593	623	643
IC-B	FID	+	2) K 100 0,25	UCON 550 LX	N <sub>2</sub>	2	253	373	423	443
IC-C	FID	+	K 100 0,25	OS 138	N <sub>2</sub>	1	303	473	503	533
IC-D	FID	+	K 100 0,25	UCON 550 LX	N <sub>2</sub>	1	293	393	473	503
anak-GC für H <sub>2</sub> , CO, 2, CH <sub>4</sub>	Volumen- messung	-	S 3 5	Aktivk- 35-50 mesh ASTM	CO <sub>2</sub>	-	293	293	-	-
anak-GC für C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Volumen- messung	-	S 1 5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Typ T 35-50 mesh ASTM	CO <sub>2</sub>	2	293	420	-	-

Tabelle 2.1.

Gaschromatographen und deren Betriebsbedingungen

1) S gepackte Säule  
2) K Stahlkapillare

#### 2.4. Analytik

Die Tabelle 2.1. gibt eine Übersicht über die verwendeten Gaschromatographen und deren Betriebsbedingungen.

Die Bestimmung der Volumenanteile  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  und der Kohlenwasserstoffe  $C_2-C_4$  erfolgt mit dem Janak-Gaschromatographen. Für die Analyse von  $H_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  wurde eine 2 ml Probenschleife verwendet. Zur genaueren Bestimmung der Volumenanteile der  $C_2-C_4$ -Kohlenwasserstoffe diente eine 40 ml fassende Probenschleife.

Die Analyse der Kondensate (GC-A, GC-C, GC-D) und die On-line-Analyse der Kohlenwasserstoffe  $C_1-C_9$  (GC-B) wurden mit Geräten der Fa. Varian, Typ 1400 durchgeführt. Die Geräte B, C, D waren mit einer Vorsäule und einer Backflush-Einrichtung [7] ausgerüstet. Das Gerät GC-B war zur On-line-Analyse mit einer beheizten Probenschleife ausgestattet.

Zur Integration der Peakflächen wurden Integratoren der Fa. Varian, Typ CDS 101 und CDS 111 verwendet. Die Zuordnungen wurden nach Schulz [8] vorgenommen und mit Eichmischungen überprüft.

#### 2.5. Herstellung der Katalysatoren

Der Katalysator wird nach einer Vorschrift von Kölbel und Rähse [9] hergestellt. Die siedende Lösung von 1 kg Eisen-III-Nitrat in 2 l destilliertem Wasser wird mit 10%iger Ammoniaklösung unter starkem Rühren gefällt. Die Menge der Ammoniaklösung muß dabei so bemessen sein, daß der pH-Wert der Mischung nach der Fällung zwischen 6,8 und 7,2 liegt. Nach Kölbel und Rähse ist die Einhaltung der Fällungsbedingungen für die Struktur des Eisenhydroxidgels und damit des aktiven Katalysators entscheidend. Das gefällte Gel wird abfiltriert und mit siedendem Wasser nitratfrei gewaschen. Durch Zusatz einer wässrigen Lösung, die die gewünschte Menge

Kaliumkarbonat enthält, wird ein Eisengehalt des Gels von 100 g Eisen/1000 g Gel eingestellt. Die zugesetzte Kaliumkarbonatlösung wird mit einem Vibromischer intensiv mit dem Gel vermischt. Das Gel kann nach verschiedenen Methoden getrocknet werden.

1. Das Gel wird in Lochbleche aus Aluminium gestrichen und bei 383 K und einem Druck von  $2 \cdot 10^3$  Pa 36 Stunden getrocknet. Die Stärke des Bleches und der Durchmesser der Löcher betragen 5 mm. Die nach dem Trocknen erhaltenen zylindrischen Katalysatorpellets haben dann eine Höhe und einen Durchmesser von etwa 2 mm. Die Dichte des getrockneten oxidischen Katalysators (Grünkorn) beträgt etwa  $3,9 \text{ g cm}^{-3}$ . Das Grünkorn hat einen Eisengehalt von ca. 65 Gew. %.
2. Das Gel wird schnell auf 77 K abgekühlt und dann bei 255 K und einem Druck von ca. 1 Pa gefriergetrocknet. Das anfallende Eisenhydroxid-Pulver wird mit einer Pelletierpresse unter einem Druck von ca.  $2 \cdot 10^6$  Pa  $\text{cm}^{-2}$  zu Katalysatorpellets von 2 mm Durchmesser und 3 mm Länge gepreßt. Der Eisengehalt des gefriergetrockneten Eisenhydroxidgels beträgt ca. 52 Gew. %.

Zur Aktivierung des Katalysators werden 100 g des oxidischen Katalysators in den Festbettreaktor gefüllt und zunächst mit einem Stickstoffstrom von  $4,7 \text{ mol h}^{-1}$  24 Stunden bei 543 K getrocknet. Anschließend wird der getemperte oxidische Katalysator bei einem Druck von  $10^5$  Pa und einer Temperatur von 543 K mit einem Strom von  $4,7 \text{ mol h}^{-1}$  Kohlenmonoxid 24 h behandelt. Nach Verdrängen des Kohlenmonoxids mit Stickstoff wird unter gleichen Bedingungen mit Wasserstoff reduziert. Im Festbettreaktor kann dann die Synthese gestartet werden. Für den Einsatz im Blasensäulenreaktor wird der Katalysator in einer Kugelmühle unter n-Hexan 48 Stunden vermahlen. Anschließend wird n-Octadecan zugegeben und das n-Hexan abdestilliert. Die Katalysatorsuspension kann leicht gehandhabt werden. Die hergestellten Katalysatoren sind in der Tabelle 2.2. aufgeführt.

Kat.-Bez.	Zusätze zum Eisenfällungskatalysator in Gew. % (bez. Fe)		Trocknungs- temperatur K
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cu	
Fe(Cu, 0,2)	0,2	0,1	383
Fe(Cu, 2,0)	2,0	0,1	383
Fe (0)	0	0	383
Fe (0,2)	0,2	0	383
Fe (2,0)	2,0	0	383
Fe (5,0)	5,0	0	383
Fe(G, 0,2)	0,2	0	253
Fe(G, 2,0)	2,0	0	253
Fe(G, 5,0)	5,0	0	253

Tabelle 2.2. Zusammenstellung der hergestellten Katalysatoren



### 3. Versuchsergebnisse

Die Betriebsbedingungen der Versuche und die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Es werden die Temperatur, der Gesamtdruck und die Stoffmengenströme bezogen auf die Masse Eisen des Katalysators am Reaktoreingang und Reaktorausgang angegeben. Damit können die Umsatzgrade und Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenmonoxid berechnet werden.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe wird durch die in der Zeiteinheit in die Kohlenwasserstoffe eingebrachte Kohlenstoffmasse bezogen auf die Masse Eisen des Katalysators ausgedrückt.

Der Verzweigungsgrad gibt die Zahl der tertiären C-Atome bezogen auf die Zahl der verzweigbaren C-Atome an.

Die C-Zahlverteilung der Kohlenwasserstoffe wird durch die C-Selektivität ausgedrückt.

$$S_{C_i} = \frac{\sum_{j=1}^5 m_{ji}}{\sum_{i=1}^{40} \sum_{j=1}^5 m_{ji}}$$

mit

j = 1	n-1-Alken
2	n-2-Alken
3	n-3-Alken
4	n-Alkan
5	alle verzw. KW.
0	alle unverzw. KW.

Für die Untersuchungen der Kinetik der Folgereaktionen und des Einflusses der Stofftransportprozesse auf die Selektivität werden nur die unverzweigten Kohlenwasserstoffe j = 1 bis 4 betrachtet. Die Selektivität der unverzweigten Komponente j der C-Zahl i wird ausgedrückt durch

$$\frac{\dot{n}_{ij}}{\dot{n}_{oi}} = \frac{\dot{n}_{ji}}{\sum_{j=1}^4 \dot{n}_{ji}}$$

Es wurden Katalysatoren unterschiedlichen  $K_2CO_3$ -Gehaltes, die bei 383 K getrocknet oder bei 253 K gefriergetrocknet wurden, untersucht.

In Tabelle 3.1. sind für diese Katalysatoren Daten der 1-, 2- und 3-Alken- sowie Alkan-Selektivität der C<sub>8</sub>-Fraktion zusammengestellt. Die Versuche wurden im Festbettreaktor bei T = 513 K, P = 10<sup>6</sup> Pa, P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub> = 1,1 und annähernd gleichen Gasdurchsätzen  $n_g/m_K = 0,035 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (Fe) durchgeführt.

Katalysator	Selektivität der C <sub>8</sub> -Kohlenwasserstoffe			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
Fe (0)	0,13	0,31	0,13	0,43
Fe (0,2)	0,19	0,30	0,06	0,45
Fe (G, 0,2)	0,24	0,34	0,04	0,38
Fe (2,0)	0,75	0,04		0,21
Fe (G, 2,0)	0,71	0,02		0,27
Fe (5,0)	0,77	0,03		0,20
Fe (G, 5,0)	0,76	0,04		0,20

Tabelle 3.1. Vergleich der Selektivität von Eisenfällungskatalysatoren unterschiedlichen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehaltes

Der Einfluß des K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zusatzes ist beachtlich. Durch Zusatz von 2 Gew. % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird die Doppelbindungs-Isomerisierung des 1-Alkens zum 2- und 3-Alken sehr weitgehend unterdrückt. Die Aktivität der Hydrierung des 1-Alkens zum Alkan wird stark reduziert. Das Trocknungsverfahren hat auf die Selektivität keinen eindeutig erkennbaren Einfluß.

Mit zunehmendem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt nimmt die mittlere C-Zahl der Produkte zu. Die Abhängigkeit der C-Zahlverteilung vom K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zusatz wird eingehend im Abschnitt 7 behandelt.

3.1. Versuche mit dem Blasensäulenreaktor

Versuchs Nr. 1

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 493 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	3,78 10 <sup>-2</sup>		3,08 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub>	1,72 10 <sup>-2</sup>		1,17 10 <sup>-2</sup>	
CO	2,06 10 <sup>-2</sup>		1,40 10 <sup>-2</sup>	
CO <sub>2</sub>			2,85 10 <sup>-3</sup>	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	39,7	-	-	60,3
3	75,3	-	-	24,7
4	63,3	7,1	-	29,6
5	58,6	7,8	0,3	33,3
6	52,6	8,3	0,8	38,3
7	47,3	10,0	0,4	42,3
8	40,3	11,8	0,3	47,6
9	35,3	12,8	0,5	51,4
10	28,0	15,0	0,6	56,4
11	25,2	16,8	0,7	57,3

Versuchs Nr. 2

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 528 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	$3,78 \cdot 10^{-2}$		$1,74 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	$1,48 \cdot 10^{-2}$		$4,55 \cdot 10^{-3}$	
CO	$2,37 \cdot 10^{-2}$		$4,80 \cdot 10^{-3}$	
CO <sub>2</sub>			$7,39 \cdot 10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	12	-	-	88,0
3	65,2	-	-	34,8
4	33,3	31,5	-	35,2
5	31,0	32,9	0,6	35,5
6	25,3	32,3	1,4	41,0
7	19,9	30,8	2,2	47,1
8	15,6	29,1	5,6	49,7
9	10,6	27,1	6,1	56,2
10	6,7	23,6	7,2	62,5
11	3,8	19,3	6,9	70,0

Versuchs Nr. 3

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	$3,78 \cdot 10^{-2}$		$2,52 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	$1,72 \cdot 10^{-2}$		$8,65 \cdot 10^{-3}$	
CO	$2,06 \cdot 10^{-2}$		$8,29 \cdot 10^{-3}$	
CO <sub>2</sub>			$5,80 \cdot 10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	23,3	-	-	76,7
3	75,9	-	-	24,1
4	48,4	23,2	-	28,4
5	43,0	24,4	-	32,6
6	35,5	25,0	0,5	39,0
7	28,7	22,5	3,7	45,1
8	23,0	25,3	3,9	47,8
9	15,9	26,2	6,0	51,9
10	10,4	24,0	6,0	59,6
11	5,8	20,9	6,9	66,4

Versuchs Nr. 4

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	6,80 10 <sup>-2</sup>		5,45 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub>	3,24 10 <sup>-2</sup>		2,22 10 <sup>-2</sup>	
CO	3,65 10 <sup>-2</sup>		2,34 10 <sup>-2</sup>	
CO <sub>2</sub>			6,20 10 <sup>-3</sup>	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	34,5	-	-	65,5
3	74,1	-	-	25,9
4	59,2	14,3	-	26,5
5	55,9	15,1	1,6	27,4
6	51,1	15,2	0,6	33,1
7	44,4	15,8	1,6	38,2
8	37,4	19,1	4,6	39,9
9	26,6	21,4	4,7	48,3
10	18,0	22,8	3,8	55,4
11	13,8	25,5	3,8	56,9

Versuchs Nr. 5

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	9,82 10 <sup>-2</sup>		8,26 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub>	5,14 10 <sup>-2</sup>		3,43 10 <sup>-2</sup>	
CO	4,68 10 <sup>-2</sup>		3,99 10 <sup>-2</sup>	
CO <sub>2</sub>			5,70 10 <sup>-3</sup>	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	48,9	-	-	51,1
3	81,6	-	-	18,4
4	68,3	10,4	-	21,3
5	62,7	11,5	0,8	25,0
6	56,7	12,1	0,2	31,0
7	48,0	11,5	2,7	37,8
8	44,5	15,5	2,5	37,5
9	35,5	19,2	3,3	42,0
10	24,9	20,5	3,5	51,1
11	14,6	20,4	3,5	61,5

Versuchs Nr. 6

Katalysator Fe (2,0)  
 Temperatur 493 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	3,84 · 10 <sup>-2</sup>		2,95 · 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub>	2,03 · 10 <sup>-2</sup>		1,45 · 10 <sup>-2</sup>	
CO	1,82 · 10 <sup>-2</sup>		1,14 · 10 <sup>-2</sup>	
CO <sub>2</sub>			2,74 · 10 <sup>-3</sup>	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
2	74,7	-	-	25,3
3	84,0	-	-	16,0
4	77,6	3,0	-	19,4
5	73,5	3,1	-	23,4
6	72,8	4,3	-	22,9
7	71,1	3,1	0,6	25,2
8	70,0	2,3	1,1	26,6
9	66,2	3,7	1,6	28,5
10	64,9	5,0	2,0	28,1
11	59,7	5,9	2,5	31,9



3.2. Versuche mit dem Festbettreaktor

Versuchs Nr. 7

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 493 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$3,46 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$
CO	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>		$2,26 \cdot 10^{-3}$

Versuchs Nr. 8

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 528 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$3,55 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$
CO	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>		$8,54 \cdot 10^{-3}$

Versuchs Nr. 9

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	$3,55 \cdot 10^{-2}$		$2,30 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	$1,59 \cdot 10^{-2}$		$7,88 \cdot 10^{-3}$	
CO	$1,97 \cdot 10^{-2}$		$9,18 \cdot 10^{-3}$	
CO <sub>2</sub>			$4,82 \cdot 10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
5	33,9	34,5	0,5	31,1
6	30,3	33,2	-	36,5
7	27,0	31,0	3,5	38,5
8	19,9	31,4	5,1	43,8
9	14,2	31,7	6,3	47,8
10	10,0	30,5	7,5	52,0
11	6,7	31,7	8,1	53,5
12	4,5	27,2	9,9	58,4
13	3,1	25,6	9,3	62,0
14	1,3	22,7	10,2	65,8
15	-	20,1	9,9	70,0

Versuchs Nr. 10

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	$6,26 \cdot 10^{-2}$		$4,84 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	$2,78 \cdot 10^{-2}$		$1,88 \cdot 10^{-2}$	
CO	$3,48 \cdot 10^{-2}$		$2,38 \cdot 10^{-2}$	
CO <sub>2</sub>			$4,35 \cdot 10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
5	38,9	33,4	-	27,7
6	33,8	31,5	1,5	33,2
7	30,3	29,0	2,7	38,0
8	27,7	28,1	4,4	39,8
9	21,0	30,2	5,7	43,1
10	16,2	31,7	6,8	45,3
11	11,2	33,5	6,3	49,0
12	8,1	29,5	8,0	54,4
13	6,3	27,4	9,2	57,1
14	3,4	25,5	8,5	62,6
15	-	23,7	9,2	67,1

Versuchs Nr. 11

Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	9,12 · 10 <sup>-2</sup>		7,55 · 10 <sup>-2</sup>	
H <sub>2</sub>	4,11 · 10 <sup>-2</sup>		3,08 · 10 <sup>-2</sup>	
CO	5,02 · 10 <sup>-2</sup>		3,81 · 10 <sup>-2</sup>	
CO <sub>2</sub>			4,97 · 10 <sup>-3</sup>	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
5	39,7	30,6	-	29,7
6	34,8	30,5	1,8	32,9
7	31,6	28,7	3,8	35,9
8	27,7	27,4	4,7	40,2
9	22,1	30,8	6,6	40,5
10	18,0	30,2	6,4	45,4
11	12,2	31,9	6,5	49,4
12	10,1	29,6	8,6	51,7
13	7,2	28,0	9,2	55,6
14	3,5	29,5	9,3	57,7
15	2,6	25,7	9,9	61,8

Versuchs Nr. 12

Katalysator Fe (Cu, 2,0)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	$2,84 \cdot 10^{-2}$		$1,89 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	$1,42 \cdot 10^{-2}$		$1,00 \cdot 10^{-2}$	
CO	$1,42 \cdot 10^{-2}$		$3,65 \cdot 10^{-3}$	
CO <sub>2</sub>			$4,16 \cdot 10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
5	59,2	12,3	-	28,5
6	58,6	11,9	-	29,5
7	56,3	11,8	-	31,9
8	53,0	13,6	-	33,4
9	51,6	14,6	-	33,8
10	50,5	14,6	-	34,9
11	49,8	14,4	-	35,8
12	47,3	15,8	-	36,9

Versuchs Nr. 13

Katalysator Fe (Cu, 2,0)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10^6$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor			
	Eingang		Ausgang	
Gesamt	7,37 $10^{-2}$		6,43 $10^{-2}$	
H <sub>2</sub>	3,69 $10^{-2}$		3,47 $10^{-2}$	
CO	3,69 $10^{-2}$		2,47 $10^{-2}$	
CO <sub>2</sub>			4,18 $10^{-3}$	
C-Zahl	Selektivität der unverzweigten Kohlenw.			
	1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
5	59,4	11,4	-	29,2
6	58,9	10,9	-	30,2
7	58,0	12,2	-	29,8
8	57,2	11,7	-	31,1
9	56,6	12,6	-	30,8
10	54,0	13,9	-	32,1
11	52,5	15,0	-	32,8
12	51,4	14,4	-	34,2
13	49,4	14,5	-	36,1
14	45,8	16,4	-	37,8
15	45,0	16,7	-	38,3

Versuchs Nr. 14

Katalysator Fe (0,0)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $8 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
CO	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,25 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$5,13 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	22	

Versuchs Nr. 15

Katalysator Fe (0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m} \text{ (Fe)}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
CO	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,55 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$7,4 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	28	

Versuchs Nr. 16

Katalysator Fe (2,0)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
CO	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$0,20 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,87 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$8,91 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	24	

Versuchs Nr. 17

Katalysator Fe (5,0)  
 Temperatur 523 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m}$ (Fe) mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$3,47 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$
CO	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,13 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$1,77 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	23	



Versuchs Nr. 18

Katalysator Fe (G 0,2)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$7,04 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$
CO	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$1,05 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$12,7 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	18	

Versuchs Nr. 19

Katalysator Fe (G, 2,0)  
 Temperatur 513 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{\dot{n}}{m} \text{ (Fe)}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$5,18 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$2,59 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$
CO	$2,59 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,10 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$6,17 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	27	

Versuchs Nr. 20

Katalysator Fe (G, 5,0)  
 Temperatur 523 K  
 Druck  $10 \cdot 10^5$  Pa

$\frac{n}{m_K}$ mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Reaktor	
	Eingang	Ausgang
Gesamt	$4,46 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
CO	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>		$0,33 \cdot 10^{-2}$
Kohlenwasserstoffbildung	$5,45 \cdot 10^{-2}$ g(C) h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> (Fe)	
Verzweigungsgrad	22	

Versuchs Nr. 14

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)			
		1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
1	12,3	-	-	-	100,0
2	9,7	15,5	-	-	84,5
3	16,6	58,5	-	-	41,5
4	13,5	34,9	37,3	-	27,8
5	11,3	25,8	40,7	-	33,5
6	9,2	21,2	42,5	-	36,3
7	6,7	18,4	35,2	8,4	38,0
8	4,8	13,0	30,5	12,6	43,9
9	3,2	7,0	27,8	15,4	49,8
10	2,6	7,5	26,0	16,3	50,2
11	2,0	6,4	21,1	17,5	55,0
12	1,6	6,8	17,3	18,7	57,2
13	1,3	6,5	16,0	16,8	60,7
14	1,1	7,0	10,7	15,6	66,7
15	0,9	6,3	11,0	11,4	71,3
16	0,8	5,7	10,5	11,4	72,4
17	0,6	5,3	10,2	10,4	74,1
18	0,6	4,0	9,7	8,6	77,7
19	0,4	4,6	8,3	8,4	78,7
20	0,4	-	-	-	-
21	0,2	-	-	-	-
22	0,1	-	-	-	-

Versuchs Nr. 15

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)			
		1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
1	13,2	-	-	-	100,0
2	8,8	10,2	-	-	83,8
3	14,2	60,8	-	-	39,2
4	10,3	38,2	36,1	-	25,7
5	9,2	34,2	34,8	-	31,0
6	7,7	29,8	37,2	-	34,0
7	5,9	25,6	31,9	3,6	38,9
8	4,8	19,2	30,3	5,6	44,9
9	3,5	15,2	30,7	6,4	47,7
10	2,9	10,9	29,4	8,0	51,7
11	2,4	7,1	30,5	9,9	52,5
12	2,1	5,8	27,9	9,7	56,6
13	1,9	4,1	24,6	10,3	61,0
14	1,6	3,0	21,6	9,9	65,5
15	1,5	2,4	20,4	9,0	68,2
16	1,4	2,0	19,1	8,2	70,8
17	1,3	1,8	15,7	7,7	74,8
18	1,1	-	-	-	-
19	0,9	-	-	-	-
20	0,7	-	-	-	-
30	0,2	-	-	-	-
35	0,05	-	-	-	-
21-35	4,6	-	-	-	-

Versuchs Nr. 16

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)		
		1-Alken	2-Alken	Alkan
1	9,9	-	-	100,0
2	10,3	64,3	-	35,7
3	12,4	83,5	-	16,5
4	9,9	79,1	2,5	18,4
5	7,4	76,3	3,1	20,6
6	6,3	74,4	3,6	22,0
7	5,2	72,4	4,2	23,4
8	4,2	74,8	4,1	22,1
9	3,5	73,2	4,6	22,2
10	2,9	67,4	5,3	27,3
11	2,5	63,1	6,5	31,4
12	2,4	56,7	9,4	33,9
13	2,2	51,4	15,6	33,0
14	2,0	50,3	13,8	35,9
15	1,9	47,0	14,4	38,6
16	1,7	40,7	16,5	42,8
17	1,6	39,3	17,7	43,0
18	1,4	35,5	18,2	46,3
19	1,3	34,4	16,9	48,7
20	1,2	34,6	17,6	47,8
30	0,4	-	-	-
40	0,16	-	-	-
21-40	10,1	-	-	-

Versuchs Nr. 17

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)		
		1-Alken	2-Alken	Alkan
1	16,4	-	-	100,0
2	10,2	58,2	-	41,8
3	11,9	86,8	-	13,2
4	9,1	79,8	2,2	18,0
5	6,6	78,5	2,4	19,1
6	5,5	75,5	5,3	19,2
7	4,6	76,2	3,0	20,8
8	3,6	76,7	3,0	20,3
9	2,9	75,1	4,4	20,5
10	2,6	74,7	4,7	20,6
11	2,6	72,6	5,0	22,4
12	2,2	69,6	4,8	25,6
13	2,0	68,1	5,0	26,9
14	1,8	67,0	4,9	28,1
15	1,6	66,0	5,1	28,9
16	1,5	65,6	6,2	28,2
17	1,5	64,6	6,5	28,9
18	1,4	61,9	5,6	31,2
19	1,4	61,5	6,4	32,1
20	1,3	60,4	6,5	33,1
30	0,52	-	-	-
21-32	9,1	-	-	-

Versuchs Nr. 18

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)			
		1-Alken	2-Alken	3-Alken	Alkan
1	13,6	-	-	-	100,0
2	8,7	16,7	-	-	83,3
3	14,0	70,5	-	-	29,5
4	10,1	46,1	29,1	-	24,8
5	8,1	38,4	31,0	-	30,6
6	6,3	31,2	31,2	3,6	34,0
7	5,4	25,9	36,0	3,0	35,1
8	4,7	24,2	34,2	3,9	37,7
9	3,8	18,5	33,0	5,2	43,3
10	3,3	14,9	33,4	6,0	45,7
11	2,8	17,4	32,5	6,3	47,3
12	2,4	13,9	31,7	5,9	48,5
13	2,0	15,3	29,0	4,7	51,0
14	1,9	17,1	27,2	5,5	50,2
15	1,6	15,0	27,0	4,9	53,1
16	1,5	12,8	19,4	4,6	63,2
17	1,3	13,4	13,9	3,7	69,0
18	1,2	11,6	15,2	2,9	70,3
19	1,0	-	-	-	-
20	0,9	-	-	-	-
30	0,16	-	-	-	-
39	0,03	-	-	-	-
21-39	5,4	-	-	-	-

Versuchs Nr. 19

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)		
		1-Alken	2-Alken	Alkar.
1	9,2	-	-	100,0
2	7,5	75,5	-	24,5
3	10,1	81,8	-	18,2
4	7,9	80,1	1,6	18,3
5	7,2	76,0	1,5	22,5
6	6,6	76,4	1,0	22,6
7	5,5	72,9	1,8	25,3
8	4,7	71,0	1,8	27,2
9	4,3	64,5	2,4	33,1
10	3,9	65,1	2,7	32,2
11	3,6	64,7	4,0	31,3
12	3,3	64,3	4,2	31,5
13	2,8	60,7	6,4	32,9
14	2,5	61,0	5,9	33,1
15	2,2	56,0	9,7	34,3
16	2,0	54,8	10,0	35,2
17	1,9	47,5	14,8	37,7
18	1,8	43,6	17,1	39,3
19	1,6	-	-	-
20	1,4	-	-	-
30	0,4	-	-	-
39	0,13	-	-	-
21 20	0,7	-	-	-



Versuchs Nr. 20

C-Zahl	C-Selektivität (%)	Selektivität der unverzweigten Kohlenw. (%)		
		1-Alken	2-Alken	Alkan
1	6,8	-	-	100,0
2	5,9	75,4	-	24,6
3	7,5	85,5	-	14,5
4	5,7	83,7	1,3	15,0
5	5,2	81,6	2,6	16,8
6	4,7	80,7	2,8	16,5
7	4,0	76,1	3,6	20,3
8	3,7	75,9	3,6	20,5
9	3,5	76,6	3,2	20,2
10	3,3	76,6	3,4	20,0
11	3,2	75,6	3,2	21,2
12	3,1	73,8	3,6	22,6
13	3,0	72,3	4,0	23,7
14	3,0	72,4	4,1	23,5
15	2,8	71,0	4,1	24,9
16	2,7	70,8	4,2	25,0
17	2,6	69,9	4,1	26,0
18	2,5	68,7	5,1	26,2
19	2,5	66,0	6,3	27,7
20	2,4	62,9	5,6	31,5
30	1,2	-	-	-
36	0,45	-	-	-
21-36	21,^	-	-	-

#### 4. Untersuchung der Kinetik von Haupt- und Folgereaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese

Für eine Untersuchung der Kinetik müssen im Reaktionsraum die Konzentrationen und die Temperatur ausgeglichen sein. Voruntersuchungen zeigten, daß die Poren der Katalysatorpellets eines Festbettreaktors unter Reaktionsbedingungen mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Wegen der langsamen Diffusion in der flüssigen Phase treten in den Poren der Katalysatorpellets beachtliche Konzentrationsgradienten vor allem für die im Vergleich zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid langsamer diffundierenden Kohlenwasserstoffe auf. Da ein Kreislaufreaktor mit Katalysatorpellets deshalb für die kinetischen Untersuchungen nicht in Betracht kam, wird der Blasensäulenreaktor verwendet. Voruntersuchungen, die im folgenden Abschnitt dargelegt werden, ergaben, daß der Blasensäulenreaktor geeignet ist, weil

- die Umsetzungen nicht durch Stofftransportprozesse beeinflußt werden.
- die Rückvermischung ausreicht, um einen nahezu vollständigen Konzentrationsausgleich für Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen  $> 4$  zu bewirken. Der Reaktor verhält sich wie ein ideal durchmischter Rührkessel.
- nach einem konstanten Betrieb von 3-4 Tagen die Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen  $< 12$  stationäre Konzentrationen erreicht haben.
- die Konzentrationen der Komponenten in der flüssigen Phase über das Phasengleichgewicht Flüssigkeit/abströmendes Gas eindeutig durch die Zusammensetzung des Abgases bestimmt sind.

##### 4.1. Voruntersuchungen zum Verhalten des Blasensäulenreaktors

Abschätzungen der Geschwindigkeiten der Teilvorgänge Stofftransport Gas  $\rightarrow$  Flüssigkeit und Flüssigkeit  $\rightarrow$  Katalysatoroberfläche sowie chemische Reaktion haben ergeben, daß in Übereinstimmung mit Berechnungen von Deckwer et. al. [10] die Fischer-Tropsch-Synthese im Blasensäulenreaktor allein von der chemischen Reaktion bestimmt wird.

In den Versuchen 1, 2 und 3 wurde die Temperatur im Bereich 493 - 528 K variiert. Die Bruttoaktivierungsenergie wurde für den folgenden kinetischen Ansatz ermittelt.

$$r_{\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \exp \left( - \frac{E_{\text{A}}}{RT} \right) C_{\text{H}_2} \quad \text{g h}^{-1} \text{g}^{-1} (\text{Fe})$$

$$r_{\text{O}} = \frac{1}{m_{\text{K}}} \sum_{i=1}^{11} \dot{m}_i \quad \text{Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe 1-11}$$

Im Bild 4.1. ist  $\ln \frac{r_{\text{O}}}{C_{\text{H}_2}}$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Es ergibt sich eine Bruttoaktivierungsenergie von

$$E_{\text{A}} = 113 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von Schmidt [11] für Fe/Mn Katalysatoren für den gleichen kinetischen Ansatz bestimmten Wert  $E_{\text{A}} = 109 \text{ kJ/mol}$  überein. Der hohe Wert von  $E_{\text{A}}$  weist darauf hin, daß die Umsetzung im Blasensäulenreaktor bei den hier gewählten Betriebsbedingungen allein durch die chemische Reaktion bestimmt ist.

Das der Blasensäule zugeführte Gas nimmt entsprechend dem Phasengleichgewicht Kohlenwasserstoffe auf. Es ist somit zu erwarten, daß sich in der Flüssigkeit im unteren Teil der Blasensäule eine niedrigere Konzentration der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe einstellt. Diesem Konzentrationsabfall wirkt die axiale Rückvermischung entgegen. Zur Klärung der Frage, wie weit ein Konzentrationsausgleich erfolgt, wurde der effektive axiale Rückvermischungskoeffizient  $D_{\text{ax}}$  entsprechend der Gleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{\text{ax}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}$$

unter Reaktionsbedingungen in einem diskontinuierlichen Experiment bestimmt.

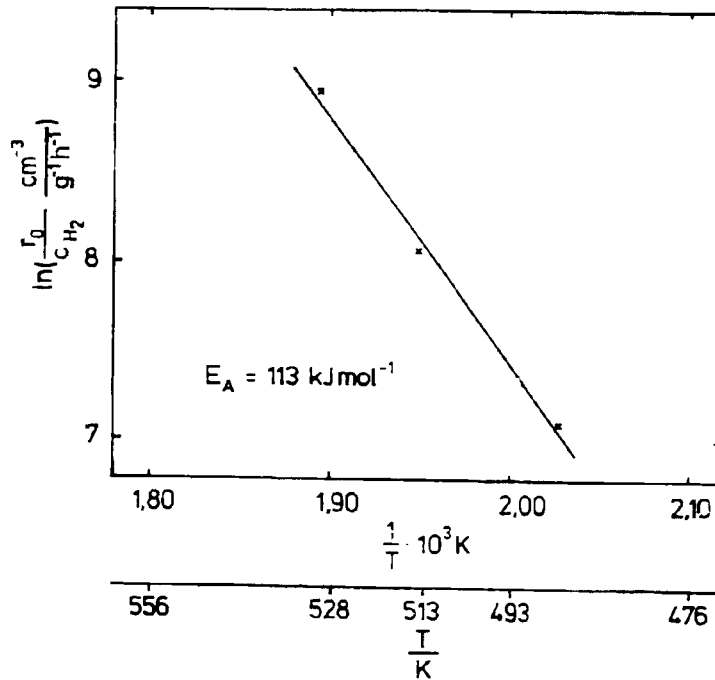


Bild 4.1. Temperaturabhängigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese im Blasensäulen-Reaktor (Versuche 1, 2, 3)

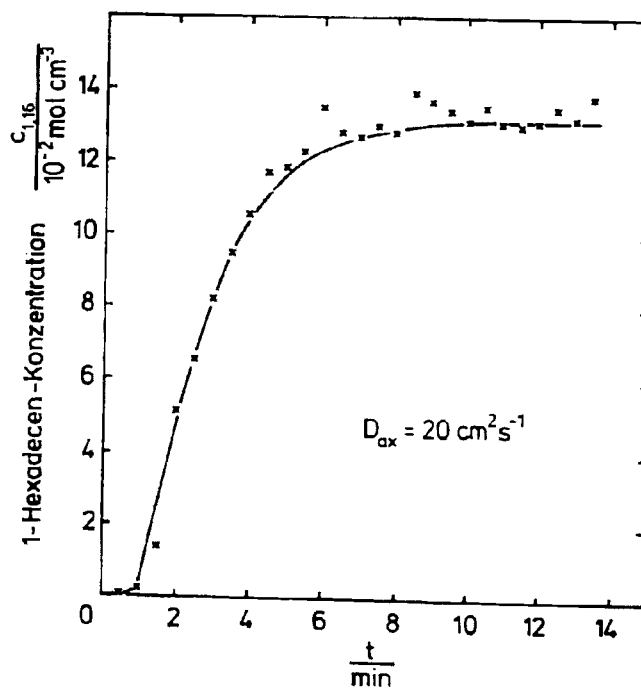


Bild 4.2. Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsausgleiches im Blasensäulen-Reaktor

Hierzu wurden in die mit n-Octadecan gefüllte und mit Stickstoff begaste Blasensäule 3 cm über der Gasverteiler-Fritte ca. 100 g 1-Hexadecen sehr schnell eingebracht und durch Abgasanalyse die Konzentration am oberen Ende der Blasensäule bestimmt. Das Bild 4.2. zeigt den zeitlichen Verlauf des Konzentrationsausgleiches. Es ergab sich ein effektiver axialer Dispersionskoeffizient  $D_{ax} = 20 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $n = 3,15 \text{ mol/h}$ ).

Die Berechnung des Konzentrationsverlaufes der Kohlenwasserstoffe längs der Blasensäule ergab, daß die Rückvermischung für Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$  einen nahezu vollständigen Konzentrationsausgleich bewirkt [12].

Gasphase und flüssige Phase stehen oberhalb der Einlaufzone des Gases im Phasengleichgewicht. Die Konzentrationen in der flüssigen Phase ergeben sich für Wasserstoff und Kohlenmonoxid nach dem Henry'schen Gesetz [13].

$$C_{H_2} = b_{H_2} P_{H_2} \quad b_{H_2} = 0,442 \text{ mol cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \quad (T=493K)$$

$$C_{CO} = b_{CO} P_{CO} \quad b_{CO} = 0,657 \text{ mol cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \quad (T=493K)$$

Die angegebenen Werte für  $b_{H_2}$  und  $b_{CO}$  gelten für die Löslichkeit in Paraffingatsch vom mittleren Molekulargewicht 345.

Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe ergeben sich in guter Näherung nach dem Raoult'schen Gesetz.

$$C_{ji} = \frac{P}{P_i^0 v} Y_{ji}$$

Es sind die Partialdrücke und Molenbrüche am Rektorausgang einzusetzen.

Nach einer Änderung der Reaktionsbedingungen stellen sich die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe auf neue stationäre Werte ein. Dies dauert umso länger je weniger flüchtig ein Kohlenwasser-

stoff ist. Das Einlaufen in den stationären Zustand läßt sich nach der Bilanzgleichung

$$\frac{d n_i}{dt} = m_K r_i - \dot{n}_G Y_i$$

berechnen. Mit dem Raoult'schen Gesetz ergibt sich

$$n_T \frac{d x_i}{dt} = m_K r_i - \dot{n}_G \frac{p_i^0}{P} x_i$$

Die Integration in den Grenzen  $t = 0$ ,  $x_i = 0$  und  $t = t_{95}$ ,  $x_i = 0,95 x_i^{\text{stat}}$  ergibt die Zeit, für die eine Annäherung an die stationäre Konzentration von 95 % erreicht ist. Die stationäre Konzentration ist gegeben durch

$$x_i^{\text{stat}} = \frac{m_K r_i P}{\dot{n}_G p_i^0}$$

Für übliche Bedingungen mit  $n_T = 5,6 \text{ mol}$ ,  $\dot{n}_G = 1,5 \text{ mol h}^{-1}$ ,  $P = 10^6 \text{ Pa}$  und  $p_{11}^0 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  für n-Undecan erhält man

$$t_{95} = 2,6 \text{ Tage}$$

Die kinetischen Untersuchungen der Folgereaktionen werden deshalb für den C-Zahlbereich 5-11 durchgeführt.



$$r_h = k_h C_j^{\alpha_h} C_{H_2}^{\beta_h} C_{CO}^{\gamma_h} \text{ mol g}^{-1} (\text{Fe}) \text{ s}^{-1}$$

$$C_j^{\alpha_h} = 1 \quad \text{für} \quad h = 0 \quad j = 1 \quad \text{1-Alken}$$

$$C_j^{\alpha_h} = C_1^{\alpha_h} \quad h = 1, 2, 3 \quad 2 \quad \text{2-Alken}$$

$$C_j^{\alpha_h} = C_2^{\alpha_h} \quad h = 4, 5 \quad 3 \quad \text{3-Alken}$$

$$C_j^{\alpha_h} = C_3^{\alpha_h} \quad h = 6 \quad 4 \quad \text{Alkan}$$

Weitere Definitionen zur Vereinfachung der Schreibweise der kinetischen Gleichungen sind

$$k_h C_{CO}^{\gamma_h} = k'_h$$

$$k_h C_{H_2}^{\beta_h} C_{CO}^{\gamma_h} = k''_h$$

Der Index  $i$  für die C-Zahl wird bei  $r_h$ ,  $k_h$  und den  $C_j$  weglassen. In den folgenden Abschnitten werden deshalb bei allen Gleichungen die C-Zahl oder der Bereich der C-Zahlen der betrachteten Komponenten vermerkt.

Die experimentellen Daten reichen nicht aus, um für das umfangreiche System kinetischer Gleichungen alle Konstanten zu ermitteln. Einige Annahmen zur Vereinfachung ermöglichen jedoch eine sehr weitgehende Auswertung. Diese Annahmen sind:

1. Die Reaktionen  $r_5$  und  $r_6$  können vernachlässigt werden. Die Begründung wird im Abschnitt 5.3. gegeben.
2. Die Reaktionsordnung von  $H_2$  und CO sowie von 1-Alken bzw. 2-Alken der Hydrierungen 1-Alken  $\rightarrow$  Alkan und 2-Alken  $\rightarrow$  Alkan werden gleich gesetzt.



3. Die Reaktionsordnungen von  $H_2$  und CO der Parallel-Reaktionen zu 1-Alken, 2-Alken und Alkan werden gleichgesetzt. Somit sind A und B unabhängig von  $C_{H_2}$  und  $C_{CO}$ . Unterschiedliche Reaktionsordnungen für CO sind nicht zu erwarten, da für diese Parallelreaktionen die gleichen Aufbauschritte durchlaufen werden müssen. Im Abschnitt 4.4.3. wird nachgewiesen, daß die Annahme gleicher Ordnung für  $H_2$  gerechtfertigt ist.

#### 4.3. Versuchsplan zur Untersuchung der Kinetik

Die sehr langsame Einstellung der stationären Konzentration erlaubte nur eine sehr begrenzte Zahl von Einstellungen der Reaktionsparameter. Die Syntheselaufzeit betrug für jeden Versuch 4-5 Tage.

Im Mittelpunkt stand die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen des Wasserstoffs, des Kohlenmonoxids und der Alkene.

Fe-Katalysator		
Variation	0,2 Gew. % $K_2CO_3$ Fe (Cu, 0,2)	2 Gew. % $K_2CO_3$ Fe (2,0)
$C_1$	Versuchslauf 1	Versuchslauf 3
$P_{H_2}$	"	" 4
$P_{H_2} + P_{CO}$	" 2	

Tabelle 4.1. Versuchsplan

Der Fe-Katalysator mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  zeigt nur sehr geringe Aktivität bezüglich der Doppelbindungs-Isomerisierung. Beim Fe-Katalysator mit 0,2 Gew. %  $K_2CO_3$  waren Folge-Hydrierung und Folge-Isomerisierung stark ausgeprägt.

Zur Untersuchung der Kinetik beider Folgereaktionen wurde der Katalysator mit 0,2 Gew. %  $K_2CO_3$  eingesetzt. Die besonders wichtige Abhängigkeit der Reaktionen von der Wasserstoff-Konzentration wurde jedoch für den Fe-Katalysator mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  untersucht. Es ergaben sich eine einfachere Auswertung und zuverlässigere Resultate, da die konkurrierend ablaufende Isomerisierung vernachlässigt werden konnte. Ein Versuchslauf mit Variation des Kohlenmonoxid-Druckes bei konstantem Gesamtdruck steht noch aus. Bisher konnten die Reaktionsordnungen des Kohlenmonoxids nur indirekt aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden.

Bei allen Versuchen wurde der Umsatzgrad des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids durch hohen Gasdurchsatz unter 30 % gehalten, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen des Kohlendioxids und Wassers vernachlässigen zu können.

In der Tabelle 4.2. sind die Reaktionsbedingungen aller Versuchsläufe zusammengestellt.

Versuchsparameter		Versuchslauf			
		1	2	3	4
Dosierung von 1-Decen	$g\ h^{-1}$	0-5,9	1,5	0-2,4	-
"	" 1-Hexen	-	-	0-3,2	-
Gesamtdruck	$10^5\ Pa$	10	5-17,5	10	17
Wasserstoffdruck	"	4,5	2,4-8,2	4,8	1,7-10,0
Kohlenmonoxiddruck	"	4,1	1,3-7,6	4,2	3,3
$P_{H_2}/P_{CO}$		1,1	1,1	1,1	0,5-3,0
Temperatur	K	493	493	493	493
Masse Katalysator	g (Fe)	46	46	45	45
Anteil $K_2CO_3$ des Fe-Kat.	Gew. %	0,2	0,2	2,0	2,0
Gasstrom (Rektorausgang)	$mol\ h^{-1}$	1,539	1,605	1,582	1,481

Tabelle 4.2. Reaktionsbedingungen der Versuchsläufe

#### 4.4. Auswertung der Versuche

Zur Auswertung der Versuche mußte die zwar geringe aber über einige Wochen doch bemerkbare Desaktivierung des Katalysators korrigiert werden. Die Produktströme wurden auf die Katalysatoraktivität am Ende des Versuchslaufes umgerechnet. Der Korrekturfaktor  $f_K$  ergab sich durch lineare Interpolation zwischen Standardversuchen bei gleichen Bedingungen zu Beginn ( $t_0$ ) und am Ende ( $t_e$ ) des Versuchslaufes.

$$f_K = 1 + \frac{t_e - t}{t_e - t_0} \left( \frac{\dot{n}_j^{st}(t_0)}{\dot{n}_j^{st}(t_e)} - 1 \right)$$

Die Selektivität  $\frac{\dot{n}_j}{\dot{n}_O}$  hat sich über die Dauer eines Versuchslaufes nur wenig geändert, so daß in guter Näherung angenommen werden kann, daß die relative Änderung der Aktivität aller Funktionen des Katalysators gleich ist.

##### 4.4.1. Abhängigkeit der Synthesereaktion von der Wasserstoffkonzentration und dem Gesamtdruck

Für die Synthesereaktion  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  lautet für konstante CO-Konzentration der kinetische Ansatz

$$r_O = k'_O C_{\text{H}_2}^{B_O}$$

Werden alle Reaktionsprodukte berücksichtigt, so erhält man entsprechend

$$r_O = \frac{1}{m_K} (\dot{n}_{\text{CO}}^O - \dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO}_2}) = k'_O C_{\text{H}_2}^{B_O}$$

$$B_O = 0,7 \text{ (Versuchslauf 4)}$$

Für alle unverzweigten Kohlenwasserstoffe im C-Zahlbereich 1-11 erhält man entsprechend

$$r_o = \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^{11} \dot{n}_{ji} = k_o' C_{H_2}^{B_o}$$

$$B_o = 0,8 \text{ (Versuchslauf 4)}$$

Die Druckabhängigkeit für konstantes Verhältnis  $P_{H_2}/P_{CO}$  läßt sich für alle Reaktionsprodukte durch

$$r_o = \frac{1}{m_K} (\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO_2}) = k_o C_{H_2}^{B_o} C_{CO}^{\gamma_o} = k_o^* C_{H_2}^{B_o + \gamma_o}$$

mit  $B_o + \gamma_o = 0,7 \text{ (Versuchslauf 2)}$

ausdrücken.

In Bild 4.3. ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_o$  von der Wasserstoff-Konzentration und in Bild 4.4. vom Gesamtdruck aufgetragen. Nimmt man an, daß der Wert von  $B_o$  unabhängig vom  $K_2CO_3$ -Gehalt des Eisenkatalysators ist, so folgt

$$\gamma_o \sim 0$$

Ein Ansatz  $r_o = k_o C_{H_2}^{0,8}$  steht mit Ergebnissen anderer Autoren im Einklang [16], [17].

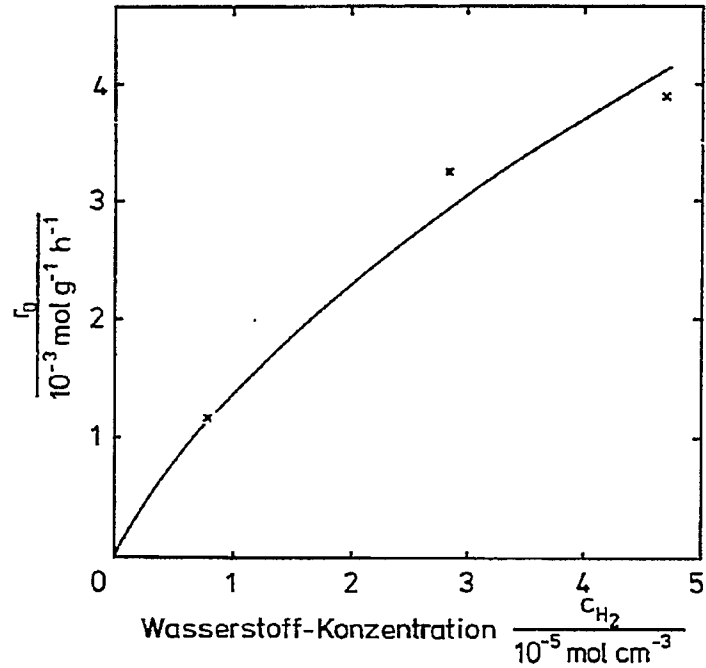


Bild 4.3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoff-Konzentration.  $r_0$  bezieht sich auf alle Kohlenwasserstoffe der C-Zahl 1-11 (Versuchslauf 4)

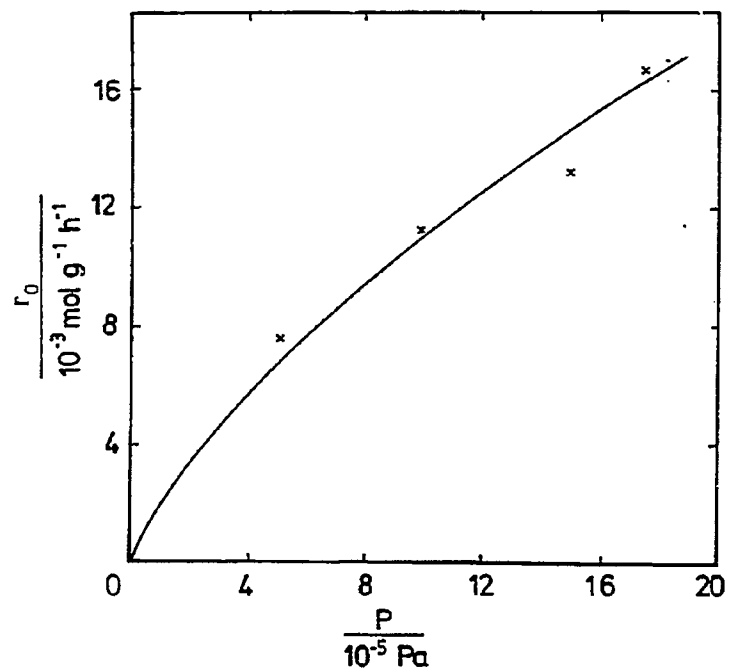


Bild 4.4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck.  $r_0$  bezieht sich auf alle Kohlenwasserstoffe der C-Zahl 1-11 (Versuchslauf 4)

4.4.2. Abhängigkeit der Folgereaktionen von der 1-Alken-Konzentration

Die 1-Alken-Konzentration wurde durch Dosierung von 1-Decen und 1-Hexen in weiten Grenzen variiert.

$$0,5 \cdot 10^{-6} < C_{1\text{-Decen}} < 64 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$0,5 \cdot 10^{-6} < C_{1\text{-Hexen}} < 11 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

Die Bilanzgleichungen für n-Alkan, 2-Alken und 3-Alken lauten:

$$\frac{\dot{n}_4}{\dot{m}_A} = r_O A + k_1'' C_1^{\alpha_1} + k_4'' C_2^{\alpha_4}$$

$$\frac{\dot{n}_2}{\dot{m}_K} = r_O B + k_2'' C_1^{\alpha_2} + k_4'' C_2^{\alpha_4}$$

$$\frac{\dot{n}_3}{\dot{m}_K} = k_3'' C_1^{\alpha_3}$$

Bei den Versuchen mit Dosierung von 1-Alkenen ergab sich etwa Proportionalität zwischen  $C_1$  und  $C_2$ . Mit der Annahme  $\alpha_1 = \alpha_4$  und  $\alpha_1 \sim 1$  erhält man

$$\frac{\dot{n}_4}{\dot{m}_K} = r_O A + k_1'' \left( 1 + \frac{k_4'' C_2}{k_1'' C_1} \right) C_1^{\alpha_1}$$

$\frac{k_4'' C_2}{k_1'' C_1} = f < 0,1$  stellt nur ein Korrekturglied dar. Die experimentellen Daten lassen sich wesentlich besser beschreiben, wenn anstelle der Potenzansätze Langmuir-Ansätze eingeführt werden.

$$\frac{\dot{n}_4}{m_K} = r_0 A + k_1'' (1 + f) \frac{k_{1ad} C_1}{1 + k_{1ad} C_1}$$

$$\frac{\dot{n}_2}{m_K} = r_0 B + k_2'' \frac{k_{2ad} C_1}{1 + k_{2ad} C_1} - k_1'' f \frac{k_{1ad} C_1}{1 + k_{1ad} C_1}$$

$$\frac{\dot{n}_3}{m_K} = k_3'' \frac{k_{3ad} C_1}{1 + k_{3ad} C_1}$$

Durch Konstantenanpassung nach Nelder-Mead wurden für den Versuchslauf 1 mit Eisen-Katalysatoren (0,2 Gew. %  $K_2CO_3$ ) für die Umsetzung des 1-Decens erhalten

$$\begin{aligned} A &= 0,3 & B &= 0,06 \\ k_{1ad} &= 5920 & k_{2ad} &= 4980 & k_{3ad} &= 18\,800 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

In Bild 4.5. sind die Bildungsraten von n-Decan, 2-Decen und 3-Decen gegen die 1-Decen-Konzentration aufgetragen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist für diese Reaktionen nahezu gleich. Mit  $C_1 \rightarrow 0$  erhält man die Reaktionsordnung 1, d. h.  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$ .

Beim Versuchslauf 3 mit dem hoch alkalisierten Eisenkatalysator Fe (2,0) wird kaum 2- und 3-Alken gebildet. Entsprechend der Bilanzgleichung für n-Alkan

$$\frac{\dot{n}_4}{m_K} = r_0 A + k_1'' \frac{k_{1ad} C_1}{1 + k_{1ad} C_1}$$

erhält man für

1-Hexen	A = 0,2	und	$k_{1ad} = 3,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
1-Decen	A = 0,2	und	$k_{1ad} = 7450$ "

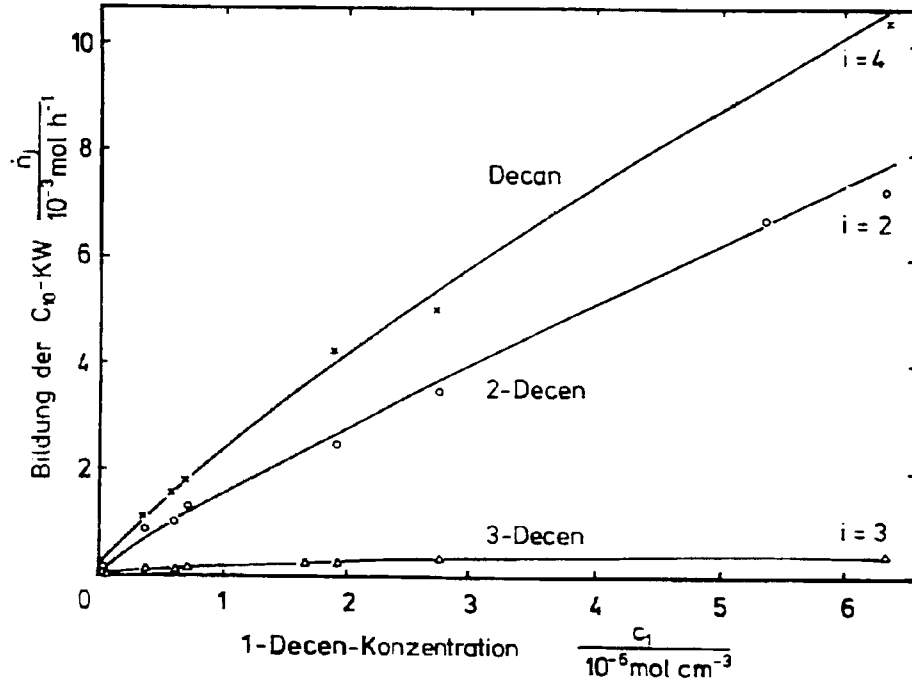


Bild 4.5. Abhängigkeit der n-Decan, 2-Decen und 3-Decen-Bildung von der 1-Decen-Konzentration (Versuchslauf 1)

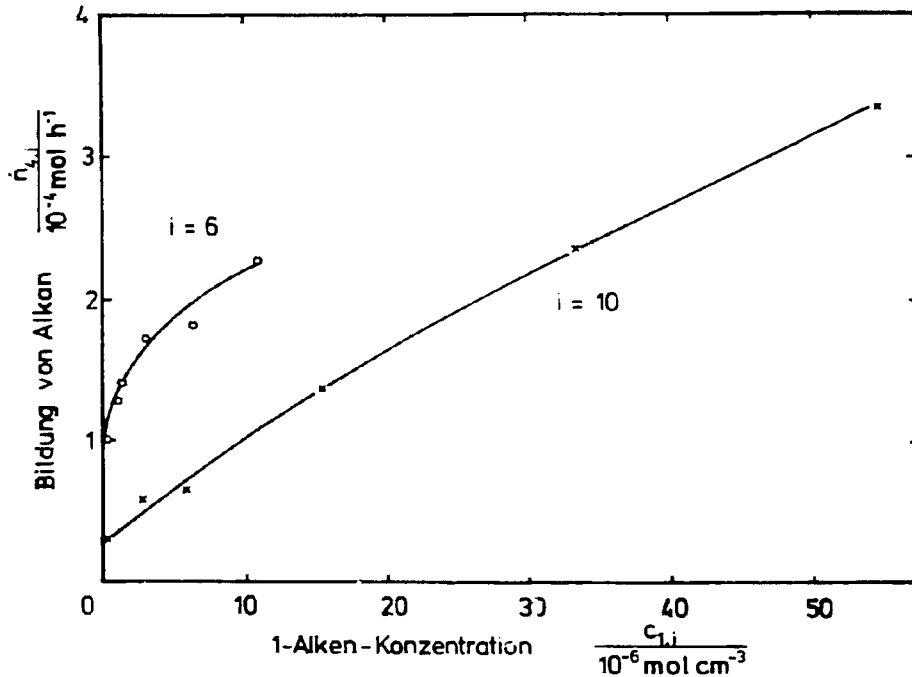


Bild 4.6. Abhängigkeit der Alkan-Bildung von der 1-Alken-Konzentration (Versuchslauf 3)



In Bild 4.6. ist die Bildung von n-Hexan und n-Decan in Abhängigkeit von der 1-Hexen- bzw. 1-Decen-Konzentration aufgetragen. Bemerkenswert ist, daß A, der Anteil direkt gebildeten Alkans, unabhängig von der C-Zahl ist. Die Hexanbildung durch Folge-Hydrierung ist etwa um den Faktor 2 schneller als die Decanbildung. Man kann vermuten, daß die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit eher auf eine höhere Oberflächenbelegung des 1-Hexens gegenüber 1-Decen zurückzuführen ist als auf eine von der C-Zahl abhängige Reaktionsgeschwindigkeit der adsorbierten 1-Alkene. Es ist bekannt, daß Alkene an Eisenkatalysatoren stark adsorbiert werden. So wird z. B. die Dehydrierung von Äthylbenzol an alkalisierten Eisenkatalysatoren durch Adsorption des gebildeten Styrols stark gehemmt [18].

Bei konkurrierender Adsorption der 1-Alkene ist zu erwarten, daß durch Erhöhung der Oberflächenbelegung eines 1-Alkens die Oberflächenbelegungen der anderen 1-Alkene herabgesetzt werden. Die erwartete Verringerung der Umsetzung und entsprechende Erhöhung der Selektivität der verdrängten 1-Alkene wird im Experiment gefunden. Die Daten der Tabellen 4.3. zeigen den Effekt deutlich. Der Effekt scheint umso ausgeprägter zu sein, je höher die C-Zahl des verdrängten 1-Alkens ist.

Es ist auch zu erwarten, daß die Erhöhung der Oberflächenbelegung an 1-Alken zu einer Verdrängung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff führt und dadurch die Geschwindigkeit der Synthesereaktion verringert wird. Durch Erhöhung der 1-Decen-Konzentration auf das Zehnfache sinkt die Geschwindigkeit der Synthesereaktion um 20 %. Die Hemmung der Synthesereaktion durch Adsorption von Alkenen könnte die Erklärung für die von Caesar [19] gefundene starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese durch Zumischung von Zeolithpulver (ZSM5) zum Eisenkatalysator sein. Am Zeolithkatalysator werden die am Eisen gebildeten Alkene mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit zu Aromaten umgesetzt. Dadurch sinkt die stationäre Alkenkonzentration in den Katalysatorporen stark ab. Die Reaktionshemmung nimmt ab.

Eisen-Katalysator (2 Gew. % $K_2CO_3$ )					
Konzentration $10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$		1-Alken-Selektivität			
1-Hexen	1-Decen	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{11}$
0,45	0,1	0,71	0,70	0,66	0,60
0,7	0,2	0,72	0,72	0,70	0,68
3,2	1,6	0,69	0,71	0,69	0,65
6,6	3,4	0,72	0,72	0,71	0,71
10,7	5,3	0,73	0,73	0,72	0,71
Eisenkatalysator (0,2 Gew. % $K_2CO_3$ )					
	0,6	0,42	0,36	0,29	0,17
	3,6	0,40	0,34	0,25	0,14
	5,9	0,41	0,34	0,31	0,20
	7,0	0,44	0,38	0,25	0,17
	19,0	0,43	0,39	0,27	0,17
	27,5	0,48	0,41	0,30	0,24
	63,5	0,47	0,44	0,35	0,24

Tabelle 4.3. Effekt der Verdrängung von 1-Alkenen

#### 4.4.3. Abhängigkeit der Alken-Hydrierung von der Wasserstoffkonzentration

Im Versuchslauf 4 wurde bei konstantem Kohlenmonoxid- und Gesamt-Druck der Wasserstoff-Druck im Bereich  $1,8-10,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  variiert. Bei diesem Versuchslauf wurde hoch alkalischer Eisenkatalysator (2 Gew. %  $K_2CO_3$ ) eingesetzt. Die Isomerisierungsreaktionen konnten vernachlässigt werden.

Entsprechend der Bilanzgleichung für n-Alkan

$$\frac{\dot{n}_4}{m_K} = r_0 A + k_1' \frac{B_1}{C_{H_2}} C_1^{\alpha_1}$$

ergab sich für die Kohlenwasserstoffe  $C_5$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  und  $C_{11}$

$$A = 0,81 \quad \text{und} \quad \beta_1 = 0,81$$

Die Abhängigkeit von der 1-Alkenkonzentration, die durch einen Langmuir-Ansatz beschrieben wurde, kann für kleine 1-Alken-Konzentrationen durch einen Ansatz erster Ordnung ( $\alpha_1 = 1$ ) ausgedrückt werden.

Im Bild 4.7. ist die n-Alkan-Selektivität in Abhängigkeit von der Konzentration der 1-Alkene variabler C-Zahl für verschiedene Wasserstoff-Konzentrationen aufgetragen. Die Extrapolation auf die Konzentration null läßt für A keine Abhängigkeit von der Wasserstoff-Konzentration erkennen. Dieses Ergebnis ist verständlich, da offenbar alle Hydrierungen nahezu die gleiche Reaktionsordnung für Wasserstoff haben, die Synthesereaktion  $\beta_0 = 0,7-0,8$  und die Folge-Hydrierung  $\beta_1 = 0,81$ .

Nach der Gleichung

$$\frac{\dot{n}_4}{\dot{n}_0} = \frac{\dot{n}_4}{m_K r_0} = A + \frac{k_1'}{k_0'} C_{H_2}^{\beta_1 - \beta_0} C_1 \quad \text{mit} \quad \beta_1 - \beta_0 \sim 0$$

hängt die n-Alkan-Selektivität nur indirekt von der Wasserstoff-Konzentration ab. Durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration steigt  $r_0$ . Bei gleichem Gasdurchsatz nehmen  $C_1$  und als Folge die n-Alkan-Selektivität zu.

#### 4.4.4. Abhängigkeit der Folgereaktionen vom Gesamtdruck

Im Versuchslauf 2 mit Eisenkatalysator (0,2 Gew. %  $K_2CO_3$ ) wurde der Gesamtdruck im Bereich  $5-17,5 \cdot 10^5$  Pa variiert. Das Verhältnis der Partialdrücke  $P_{H_2}/P_{CO}$  wurde konstant gehalten.

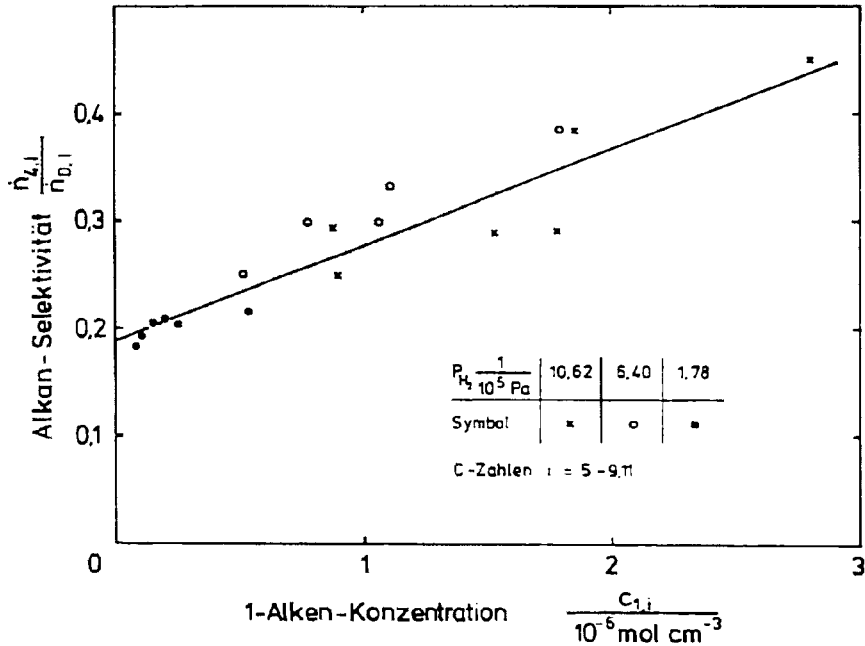


Bild 4.7. Abhängigkeit der n-Alkan-Selektivität von der Konzentration der 1-Alkene für C-Zahlen 5-9, 11 für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen (Versuchslauf 4)

In der Bilanzgleichung für n-Alkan

$$\frac{\dot{n}_4}{\dot{n}_K} = A r_0 + k_1 \left( 1 + \frac{k_4}{k_1} \frac{C_2}{C_1} \right) C_{H_2}^{B_1} C_{CO}^{\gamma_1} C_1$$

wurde  $C_{H_2}^{B_1} C_{CO}^{\gamma_1} = \left( \frac{C_{CO}}{C_{H_2}} \right)^{\gamma_1} C_{H_2}^{B_1 + \gamma_1}$  gesetzt.

Vorausgesetzt, daß A unabhängig von der CO-Konzentration ist, ergibt sich

$$B_1 + \gamma_1 \sim 0$$

Mit  $B_1 \sim 0,8$  folgt  $\gamma_1 \sim -0,8$ .

Die Folge-Hydrierung wird somit sehr stark durch Kohlenmonoxid gehemmt. Mit den Annahmen  $B_4 = B_1$  und  $\gamma_4 = \gamma_1$  sowie der im Abschnitt 4.4.2. erwähnten Substitution folgt für 2-Alkene

$$\frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_K} = B r_0 + (k_2 \left( \frac{C_{CO}}{C_{H_2}} \right)^{\gamma_2} C_{H_2}^{B_2 + \gamma_2} - k_1 \frac{k_4}{k_1} \frac{C_2}{C_1} C_{H_2}^{B_1} C_{CO}^{\gamma_1}) C_1$$

Mit der Annahme, daß B unabhängig von  $C_{H_2}$  und  $C_{CO}$  ist, ergeben sich für  $C_5-C_{10}$

$$B = 0,06 \text{ und } \beta_2 + \gamma_2 \sim -1$$

#### 4.5. Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 4.4. sind für die untersuchten Teilreaktionen die Reaktionsordnungen von 1-Alken, Wasserstoff und Kohlenmonoxid zusammengestellt. Sie können mit einem Fehler bis zu  $\pm 0,15$  behaftet sein.

Reaktion	Reaktionsordnung		
	1-Alken	Wasserstoff	Kohlenmonoxid
Synthese von KW $CO+2H_2 \rightarrow -CH_2-+H_2O$		+ 0,8	0
direkte Synthese von n-Alkanen		(+ 0,8)	0
Folge-Hydrierung	+ 1	+ 0,8	- 0,8
Folge-Isomerisierung	+ 1	$\beta_2 + \gamma_2 = \beta_3 + \gamma_3 = -1$	

Tabelle 4.4. Zusammenstellung der Reaktionsordnungen

Die Übersicht zeigt, daß

1. alle Hydrierungen eine Wasserstoff-Ordnung nahe 1 haben,
2. die Synthese und die direkte Synthese von Alkanen eine Kohlenmonoxid-Ordnung nahe 0 haben,
3. alle Folgereaktionen eine 1-Alken-Ordnung nahe 1 haben,
4. die Folge-Hydrierung eine Kohlenmonoxid-Ordnung nahe -1 hat.  
Nimmt man für die Wasserstoff-Ordnung der Folge-Isomerisierung den Wert 0 an, so ergibt sich die Kohlenmonoxid-Ordnung ebenfalls zu -1.

Die Resultate können durch konkurrierende Adsorption gedeutet werden. Zur Erläuterung sei hypothetisch der einfache Langmuir-Ansatz für die Mischadsorption von Kohlenmonoxid und 1-Alken mit der Annahme starker CO-Adsorption angesetzt.

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO}^{ad} C_{CO}}{1 + k_1^{ad} C_1 + k_{CO}^{ad} C_{CO}} \sim 1$$

$$\theta_1 = \frac{k_1^{ad} C_1}{1 + k_1^{ad} C_1 + k_{CO}^{ad} C_{CO}} \sim \frac{k_1^{ad} C_1}{k_{CO}^{ad} C_{CO}}$$

Nach dieser einfachen Modellvorstellung werden die Reaktionsordnungen der Folgereaktionen, +1 für 1-Alkene und -1 für Kohlenmonoxid, verständlich, wenn deren Reaktionsgeschwindigkeiten proportional der 1-Alken-Belegung gesetzt werden.

##### 5. Modell des Blasensäulenreaktors

Für den Blasensäulenreaktor, der als ideal durchmischter Rührkessel angesehen werden kann, gelten für den stationären Betriebszustand die Bilanzgleichungen

$$\frac{\dot{n}_1}{m_K} = (1-A-B)r_O - k_1'' C_1 - k_2'' C_1 - k_3'' C_1 \quad \text{für 1-Alken}$$

$$\frac{\dot{n}_2}{m_K} = B r_O + k_2'' C_1 - k_4'' C_2 \quad \text{für 2-Alken}$$

$$\frac{\dot{n}_3}{m_K} = k_3'' C_2 \quad \text{für 3-Alken}$$

$$\frac{\dot{n}_4}{\dot{m}_K} = A r_0 + k_1'' C_1 + k_4'' C_2 \quad \text{für n-Alkan}$$

$$\frac{\dot{n}_0}{\dot{m}_K} = r_0 \quad \text{für alle unverzw. Kohlenwasserstoffe.}$$

Alle  $\dot{n}_j$ ,  $C_j$ ,  $r_0$  sind mit  $i$  indiziert. Das den Reaktor verlassende Gas steht mit der vollständig durchmischten flüssigen Phase im Phasengleichgewicht. Mit

$$C_1 = \frac{P}{P^0} \frac{y_1}{\bar{v}} \quad ; \quad C_2 = \frac{P}{P^0} \frac{y_2}{\bar{v}} \quad \text{und}$$

$$\dot{n}_1 = y_1 \dot{n}_G \quad ; \quad \dot{n}_2 = y_2 \dot{n}_G$$

erhält man die Gleichungen zur Berechnung der Selektivität

$$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{0i}} = \frac{1 - A - B}{1 + \frac{\dot{m}_K}{\dot{n}_G} \frac{P}{P_i^0} \frac{1}{\bar{v}} (k_1'' + k_2'' + k_3'')}$$

$$\frac{\dot{n}_{2i}}{\dot{n}_{0i}} = \frac{B + \frac{\dot{m}_K}{\dot{n}_G} \frac{P}{P_i^0} \frac{1}{\bar{v}} k_2'' \frac{\dot{n}_{j1}}{\dot{n}_{0i}}}{1 + \frac{\dot{m}_K}{\dot{n}_G} \frac{P}{P_i^0} \frac{1}{\bar{v}} k_4''}$$

$$\frac{\dot{n}_{3i}}{\dot{n}_{0i}} = \frac{\dot{m}_K}{\dot{n}_G} \frac{P}{P_i^0} \frac{1}{\bar{v}} k_3'' \frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{0i}}$$

$$\frac{\dot{n}_{4i}}{\dot{n}_{oi}} = A + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^O} \frac{1}{\bar{v}} \left( k_1'' \frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}} + k_4'' \frac{\dot{n}_{2i}}{\dot{n}_{oi}} \right)$$

Die Gleichungen drücken die Abhängigkeit der Selektivität von der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentration, vom Gesamtdruck, von der Abgasmenge und von der C-Zahl (über den Partialdruck  $P_i^O$ ) aus.

Für  $P_i^O$  wird der Sättigungsdampfdruck des n-Alkans der C-Zahl i eingesetzt. Die Partialdrücke der Alkene unterscheiden sich von diesem nur wenig.

#### 5.1. Abhängigkeit der Selektivität von der Wasserstoffkonzentration

Die Untersuchungen (Versuchslauf 4) wurden für den Eisen-Katalysator mit 2,0 Gew. %  $K_2CO_3$  durchgeführt. Die Isomerisierung kann in diesem Fall vernachlässigt werden. Die Ausdrücke für die 1-Alken und die Alkan-Selektivität lauten dann

$$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}} = \frac{1 - A}{1 + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^O} \frac{1}{\bar{v}} k_1' C_{H_2}^{B_1}}$$

$$\frac{\dot{n}_{4i}}{\dot{n}_{oi}} = A + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^O} \frac{1}{\bar{v}} k_1' C_{H_2}^{B_1}$$



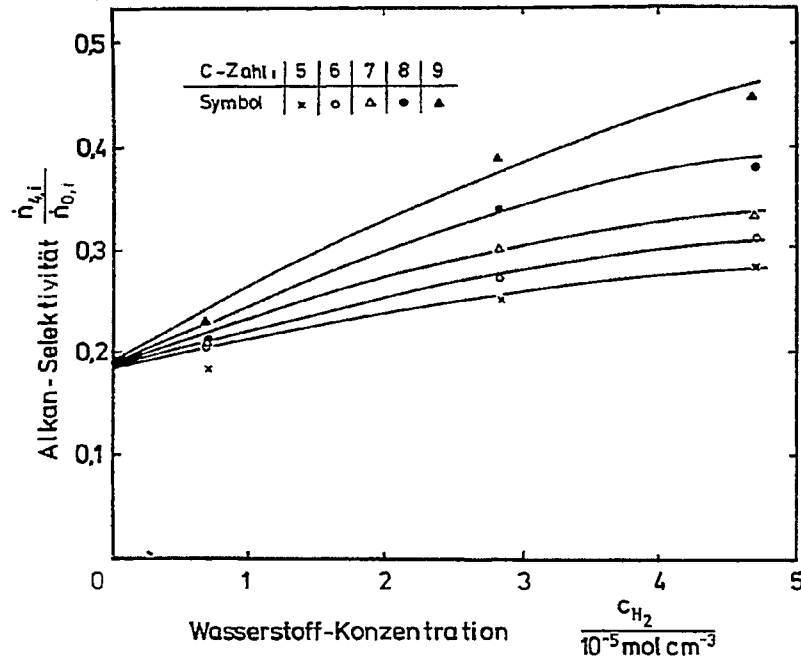


Bild 5.1. Abhängigkeit der Alkan-Selektivität von der Wasserstoff-Konzentration im Blasensäulen-Reaktor (Versuchslauf 4)

Im Bild 5.1. ist die berechnete und experimentell ermittelte Abhängigkeit der Alkan-Selektivität von der Wasserstoff-Konzentration für die C-Zahlen 5-9 aufgetragen.

### 5.2. Abhängigkeit der Selektivität vom Gesamtdruck

Die Untersuchungen (Versuchslauf 2) wurden für den Eisen-Katalysator mit 0,2 Gew. %  $K_2CO_3$  durchgeführt. Das Verhältnis  $P_{H_2}/P_{CO}$  wurde konstant gehalten. Die Ausdrücke für die Selektivität lauten:

$$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}} = \frac{1 - A - B}{1 + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^O \bar{v}} (k_{1i}^* P^{B_1 + \gamma_1} + k_{2i}^* P^{B_2 + \gamma_2})}$$

$$\frac{\dot{n}_{2i}}{\dot{n}_{oi}} = \frac{B + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^0 \bar{V}} k_{2i}^* P^{B_2 + \gamma_2} \frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}}}{1 + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^0 \bar{V}} k_{4i}^* P^{B_4 + \gamma_4}}$$

$$\frac{\dot{n}_{4i}}{\dot{n}_{oi}} = A + \frac{m_K}{n_G} \frac{P}{P_i^0 \bar{V}} (k_{1i}^* P^{B_1 + \gamma_1} \frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}} + k_{4i}^* P^{B_1 + \gamma_1} \frac{\dot{n}_{2i}}{\dot{n}_{oi}})$$

mit  $k_h^* = k_h (b_{H_2} \frac{P_{H_2}}{P})^{B_h} (b_{CO} \frac{P_{CO}}{P})^{\gamma_h}$

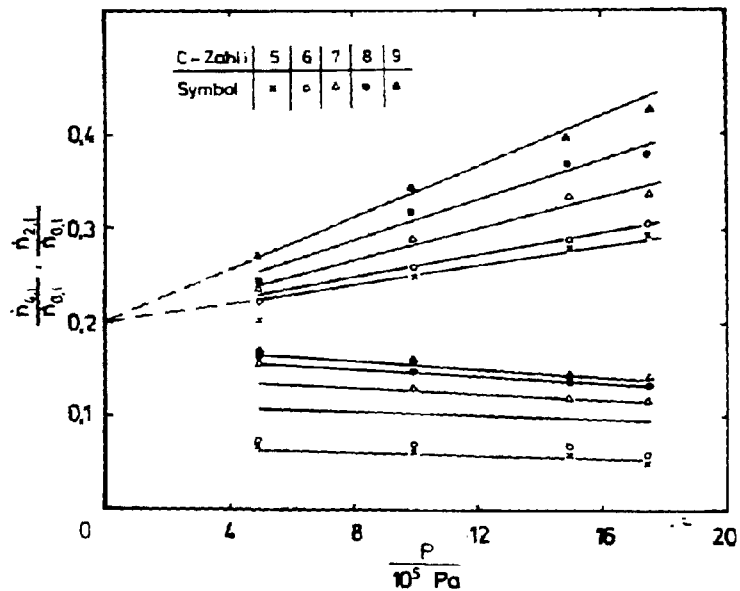


Bild 5.2. Abhängigkeit der 2-Alken und Alkan-Selektivität vom Gesamtdruck im Blasen Säulen-Reaktor (Versuchslauf 2)

Im Bild 5.2. ist die berechnete und experimentell ermittelte Abhängigkeit der 2-Alken- und Alkan-Selektivität vom Gesamtdruck für Komponenten der C-Zahlen 5-9 aufgetragen.

Die Gleichungen für die Alkan-Selektivität zeigt mit  $\beta_1 + \gamma_1 = 0$  annähernd eine Druckabhängigkeit der Form

$$\frac{\dot{n}_{4i}}{\dot{n}_{0i}} = a + b \frac{P}{P_i^0} k_{1i} \frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{0i}}$$

Die Abhängigkeit der 1-Alken-Selektivität vom Gesamtdruck hat annähernd die Form

$$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{0i}} = \frac{a}{1 + b \frac{P}{P_i^0} k_{1i}}$$

Diese Abhängigkeit ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt, da  $b P/P_i^0 k_{1i} < 1$  ist. Somit folgt für  $\dot{n}_{4i}/\dot{n}_{0i}$  eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Die Abhängigkeit von der C-Zahl ergibt sich über den Faktor  $k_{1i}/P_i^0$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{1i}$  ist von der C-Zahl abhängig. Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten ergab für  $k_{1i}/k_{1,9} = 3,25 - 0,25$  für  $5 < i < 9$ . Dies stimmt mit den Resultaten der Versuche mit Dosierung von 1-Alken (Abschnitt 4.4.2.) ausgezeichnet überein.

Die Selektivität des 2-Alkens ist mit  $\beta_2 + \gamma_2 = -1$  vom Gesamtdruck nahezu unabhängig. Der leichte Abfall der 2-Alken-Selektivität mit steigendem Druck folgt aus der Druckabhängigkeit der 1-Alken-Selektivität. Es wird die gleiche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{2i}$  von der C-Zahl gefunden. Dieses Ergebnis stützt die Annahme (Abschnitt 4.4.2.), daß die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf unterschiedliche Adsorptionsstärke der 1-Alkene zurückzuführen sind.

### 5.3. Abhängigkeit der Selektivität vom Gasdurchsatz

In den Versuchen 3, 4 und 5 mit Fe(Cu, 0,2) wurde bei konstanter Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentration und konstantem Gesamtdruck der Gasdurchsatz von 0,03 bis 0,1 mol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (Fe) variiert.

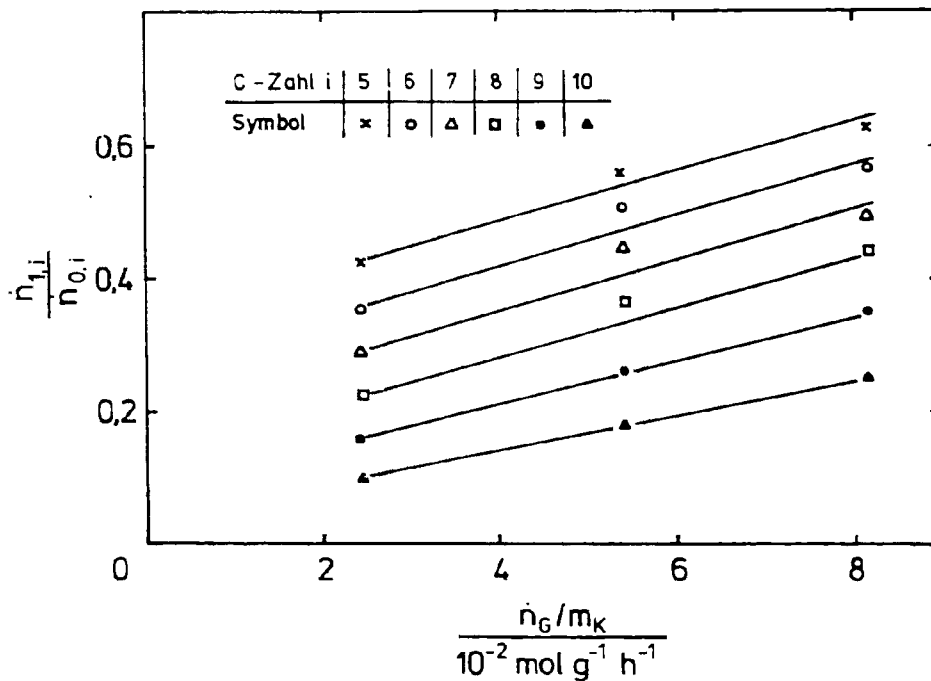


Bild 5.3. Abhängigkeit der 1-Alken-Selektivität vom Gasdurchsatz (Versuche 3, 4, 5)

Im Bild 5.3. ist die 1-Alken-Selektivität in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz  $\dot{n}_G$  für C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> aufgetragen. Wie erwartet, nimmt mit steigendem Gasdurchsatz und abnehmender C-Zahl die 1-Alken-Selektivität zu.

Das im Abschnitt 5 entwickelte Modell beschreibt die Abhängigkeit der Selektivität von 1-, 2- und 3-Alken sowie Alkan in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Versuche 3, 4 und 5. Zur Vereinfachung wurde angenommen, daß die Reaktions-

geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der C-Zahl sind. Die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit hätte eine Verbesserung der Anpassung bewirkt. In den Tabellen 5.1., 5.2. und 5.3. sind die mit dem Modell berechneten Werte der Selektivität den experimentell erhaltenen Daten für drei verschiedene Gasdurchsätze gegenübergestellt.

C-Zahl i	Selektivität								
	1-Alken		2-Alken		3-Alken		Alkan		$\tau$ h <sup>-1</sup>
	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	
5	0,43	0,48	0,24	0,16	-	0,02	0,33	0,34	0,46
6	0,36	0,39	0,25	0,19	0,01	0,03	0,39	0,39	0,80
7	0,29	0,29	0,22	0,22	0,04	0,04	0,45	0,44	1,37
8	0,23	0,21	0,25	0,24	0,04	0,05	0,48	0,50	2,26
9	0,16	0,15	0,26	0,24	0,06	0,05	0,52	0,55	3,64
10	0,10	0,10	0,24	0,23	0,06	0,06	0,60	0,61	5,81
11	0,06	0,07	0,21	0,21	0,07	0,06	0,66	0,66	9,13

Tabelle 5.1. Abhängigkeit der Selektivität von der C-Zahl  
 Versuch 3: T = 513 K, P = 10<sup>6</sup> Pa  
 $\dot{n}_G = 0,025 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

C-Zahl i	Selektivität								
	1-Alken		2-Alken		3-Alken		Alkan		$\tau$ h <sup>-1</sup>
	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	
5	0,56	0,58	0,15	0,12	0,02	0,01	0,27	0,29	0,21
6	0,51	0,51	0,15	0,15	0,01	0,02	0,33	0,32	0,36
7	0,44	0,43	0,16	0,18	0,02	0,03	0,38	0,37	0,61
8	0,37	0,34	0,19	0,21	0,05	0,04	0,40	0,41	1,01
9	0,27	0,26	0,21	0,23	0,05	0,04	0,48	0,46	1,63
10	0,19	0,19	0,23	0,24	0,04	0,05	0,55	0,51	2,60
11	0,14	0,14	0,25	0,24	0,04	0,05	0,57	0,57	4,09

Tabelle 5.2. Abhängigkeit der Selektivität von der C-Zahl  
 Versuch 4: T = 513 K; P = 10<sup>6</sup> Pa  
 $\dot{n}_G = 0,054 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

C-Zahl i	Selektivität								
	1-Alken		2-Alken		3-Alken		Alkan		h <sup>-1</sup>
	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	
5	0,63	0,61	0,11	0,10	0,01	0,01	0,25	0,27	0,14
6	0,57	0,56	0,12	0,13	0,00	0,01	0,31	0,30	0,24
7	0,48	0,50	0,11	0,15	0,03	0,02	0,38	0,33	0,41
8	0,44	0,42	0,15	0,18	0,02	0,03	0,37	0,37	0,67
9	0,35	0,33	0,19	0,21	0,03	0,04	0,42	0,43	1,08
10	0,25	0,25	0,20	0,23	0,03	0,04	0,51	0,48	1,72

Tabelle 5.3. Abhängigkeit der Selektivität von der C-Zahl  
 Versuch 5: T = 513 K; P = 10<sup>6</sup> Pa;  
 $\dot{n}_G = 0,082 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ (Fe)}$

Eine vereinfachte Darstellung ergibt sich, wenn die Selektivität in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe im Blasensäulenreaktor aufgetragen ist. Die mittlere Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl i ergibt sich nach

$$\tau_i = \frac{\dot{n}_{ji}^L}{\dot{n}_{ji}} = \frac{V_R x_{ji} / \bar{v}}{\dot{n}_G P_{ji}^O x_{ji} / P} = \frac{V_R P}{\dot{n}_G \bar{v} P_i^O}$$

wenn für alle Komponenten gleicher C-Zahl der Sättigungsdampfdruck des n-Alkans  $P_i^O$  eingesetzt wird.

In den Ausdrücken für die Selektivität, Abschnitt 5, wird

$$\frac{m_K}{\dot{n}_G} \frac{P}{P_i^O \bar{v}} = \frac{m_K}{V_R} \tau_i \quad \text{gesetzt.}$$

Über  $\tau_i$  wird sowohl die Abhängigkeit vom Gasdurchsatz  $\dot{n}_G$  als auch von der C-Zahl ausgedrückt. Die Anpassung des Modells, das die Gleichungen für die Selektivität von 1-Alken, 2-Alken

3-Alken und n-Alkan umfaßt, an die experimentellen Daten ergab für die Konstanten die Werte

$$\begin{array}{llll}
 A = 0,23 & k_1'' = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} (\text{Fe}) \text{ s}^{-1} & k_5'' = 0 \\
 B = 0,07 & k_2'' = 2.9 \cdot 10^{-3} & & k_6'' = 0 \\
 & k_3'' = 6.5 \cdot 10^{-4} & & \\
 & k_4'' = 4.4 \cdot 10^{-4} & & 
 \end{array}$$

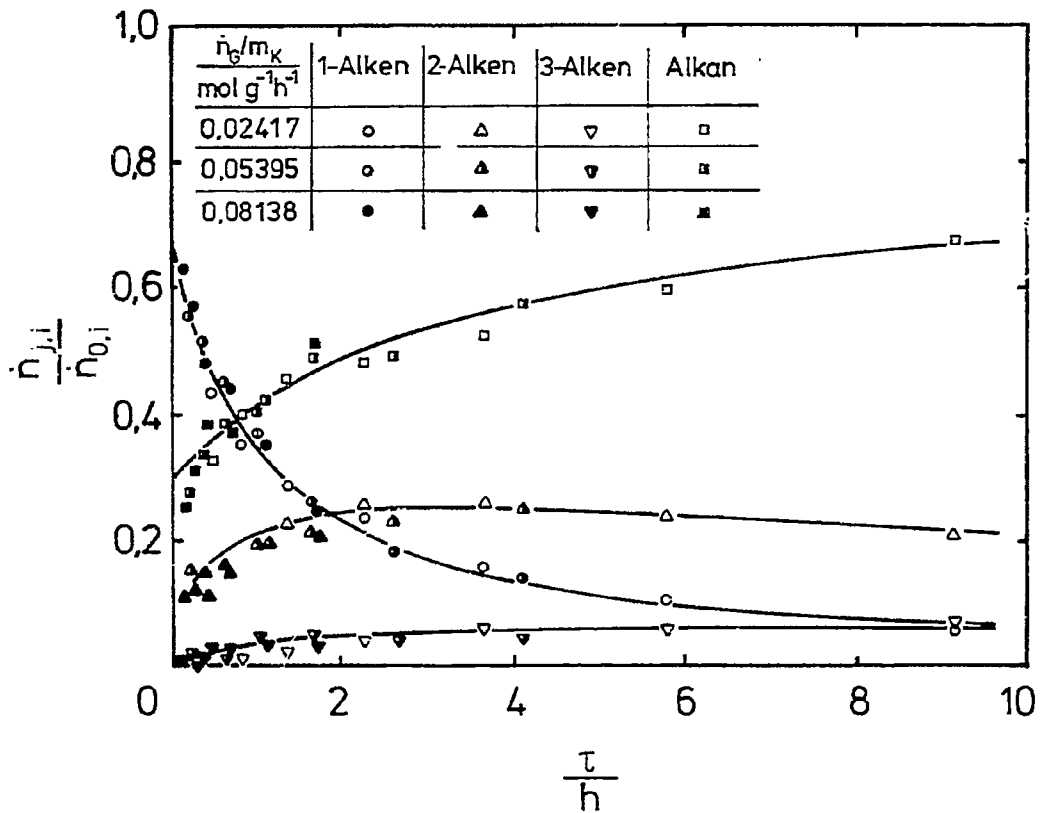


Bild 5.4. Abhängigkeit der Selektivität von der Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe im Blasensäulen-Reaktor (Versuche 3, 4, 5)

Im Bild 5.4. sind die Selektivitätswerte in Abhängigkeit von der Verweilzeit aufgetragen. Es ergibt sich das übliche Bild für Folgereaktionen. Die Daten für 3-Alken gestatten keine eindeutige Aussage darüber, ob 3-Alken aus 2-Alken oder aus 1-Alken oder über beide Wege gebildet wird. Eine etwas bessere Anpassung an die experimentellen Daten ergibt sich, wenn angenommen wird, daß 3-Alken nur ausgehend von 1-Alken gebildet wird.

Das Modell des Blasensäulenreaktors beschreibt die Selektivität der 1-, 2-, 3-Alken und n-Alkan-Bildung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Das angenommene Schema der Folge- und Parallelreaktionen wird bestätigt.



## 6. Modell des Festbettreaktors

### 6.1. Reaktion, Stofftransport und Phasengleichgewicht

Das Reaktionsrohr des Festbettreaktors ist mit Katalysatorpellets des Durchmessers 2 mm gefüllt. Das Synthesegas wird dem Reaktor von oben zugeführt. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe verlassen den Reaktor überwiegend gasförmig. Berechnungen des Phasengleichgewichtes ergeben, daß bei Temperaturen unter 550 K die Poren des Katalysators mit flüssigen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Die sehr hochsiedenden Produktanteile fließen in einem dünnen Film von den Pellets ab und verlassen den Reaktor in flüssiger Form. Innerhalb der Gasphase zwischen den Katalysatorpellets erfolgt der Stofftransport durch Konvektion und Diffusion. Da der Austausch durch Diffusion rasch erfolgt, ist sowohl für Wasserstoff und Kohlenmonoxid als auch für die gebildeten Kohlenwasserstoffe im Zwischenkornbereich ein fast vollständiger Konzentrationsausgleich in radialer Richtung zu erwarten. Im Flüssigkeitsfilm an der äußeren Oberfläche des Katalysatorpellets stellt sich das Phasengleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit ein. Wasserstoff und Kohlenmonoxid diffundieren durch die Porenflüssigkeit in das Innere der Poren. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid und Wasser diffundieren in entgegengesetzter Richtung. Der Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase ist verglichen mit dem im Gas um etwa 2-3 Zehnerpotenzen kleiner. Er beträgt für Wasserstoff im hochsiedenden Fischer-Tropsch-Wachs unter Reaktionsbedingungen  $D_{H_2} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  [20].

Nach dem Kriterium von Weisz [21] ist eine schwache Hemmung der Umsetzung durch den Diffusionswiderstand in den mit Flüssigkeit gefüllten Poren zu erwarten.

Der Nutzungsgrad des Katalysatorpellets ist durch das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeit im Festbett- und im Blasensäulenreaktor bei Einsatz des gleichen Katalysators unter gleichen Reaktionsbedingungen gegeben, wenn die Umsetzungsgeschwindigkeit

im Blasensäulenreaktor allein durch die chemische Reaktion bestimmt ist. Dies trifft nach den im Abschnitt 4.1. angestellten Überlegungen zu. Die durch Vermahlung des Katalysators erzeugte Oberfläche ist bei einer mittleren Partikelgröße von ca. 15  $\mu\text{m}$  klein im Verhältnis zur gesamten inneren Oberfläche.

In der Tabelle 6.1. sind für verschiedene Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des kinetischen Ansatzes der Fischer-Tropsch-Synthese

$$r_o = k_o \exp \left( - \frac{E_A}{RT} \right) C_{H_2}$$

$$r_o = \frac{1}{m_K} ( \dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO_2} )$$

für beide Reaktoren zusammengestellt (Versuche 1, 2, 3; 7, 8, 9). Für den Festbettreaktor wird der Mittelwert der Wasserstoffkonzentrationen am Reaktor-Eingang und -Ausgang eingesetzt.

$$\frac{r_o / C_{H_2}}{g^{-1} h^{-1} cm^3}$$

Temperatur	Blasensäulenreaktor	Festbettreaktor	Katalysatorwirkungsgrad
493 K	216	161	0,75
513 K	463	332	0,72
528 K	875	723	0,83

Tabelle 6.1. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Blasensäulen- und Festbettreaktor

Es ergibt sich ein mittlerer Katalysatorwirkungsgrad von 0,77. Dies steht im Einklang mit der Abschätzung nach Weisz. Für einen Vergleich der Bruttoaktivierungsenergien für die verschiedenen

Reaktoren reicht die Zahl und die Genauigkeit der Daten nicht aus. Die Diffusionskoeffizienten der gebildeten Kohlenwasserstoffe sind etwa um den Faktor 10 kleiner als der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs. Wenn die Diffusion des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids schon eine Hemmung der Umsetzung bewirken, so ist zu erwarten, daß in radialer Richtung des Pellets beachtliche Konzentrationsgradienten der Kohlenwasserstoffe auftreten, und deshalb die Folgereaktionen der 1-Alkene erheblich durch die Diffusion in den Poren beeinflusst werden.

#### 6.2. Diffusionskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe und Labyrinthfaktor des Katalysators

Für verdünnte Lösungen, die hier vorliegen, kann für binäre Diffusionskoeffizienten der Tracer-Diffusionskoeffizient der Komponente für das gegebene Lösungsmittel gesetzt werden. Für Kohlenwasserstoffmischungen ist das Produkt von Tracer-Diffusionskoeffizient und molarem Volumen annähernd konstant [22].

$$D_i^* v_i = \text{const.}$$

Wenn angenommen wird, daß die Poren des Pellets mit einem Alkangemisch der mittleren C-Zahl 20 gefüllt sind, ist

$$D_{i20} = D_i^* = \frac{D_{20}^0 v_{20}}{v_i}$$

$D_{20}^0$  ist der Selbstdiffusionskoeffizient des die Mischung repräsentierenden  $C_{20}$ -Alkans. Mit dem Ausdruck für das Molvolumen der Kohlenwasserstoffe

$$v_i = \left(13,1 + \frac{0,01T}{K}\right) \left(i + \frac{T}{150K}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

ergibt sich

$$D_{i20} = D_i^* = D_{20}^0 \frac{20+T/150K}{i+T/150K}$$

$$D_{20}^O = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ für } 513 \text{ K}$$

Für das Modell des Festbettreaktors wird der effektive Diffusionskoeffizient benötigt.

$$D_{\text{eff}} = D \psi \chi$$

Die Porosität des Katalysators beträgt  $\psi = 0,66$ . Der Labyrinthfaktor konnte nach der Methode von Riekert [23] bestimmt werden, indem der Diffusionsaustausch von n-Hexan und n-Octan zeitlich verfolgt wurde. Der reduzierte Katalysator wurde mit n-Hexan getränkt und schnell in n-Octan gegeben. Der zeitliche Verlauf des Austausches ist im dimensionslosen Diagramm nach [24] in Bild 6.1. dargestellt.  $D\chi$  ergab sich zu  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für 293 K. Mit dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{6,8} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  folgt  $\chi = 0,23$ , ein für ähnliche Katalysatoren üblicher Wert.

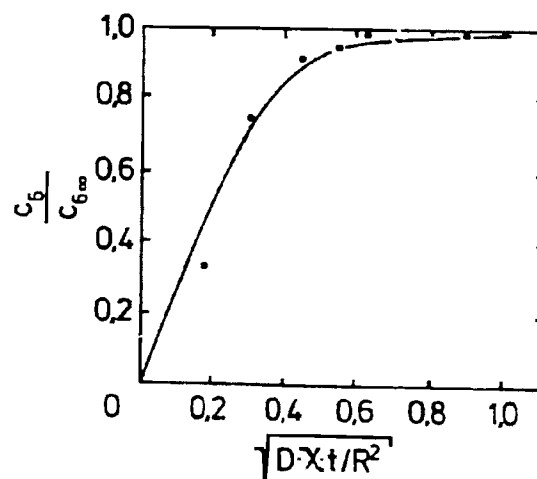


Bild 6.1. Konzentrationsaustausch von n-Hexan im Katalysatorpellet

D Diffusionskoeffizient  
Labyrinthfaktor  
R Pellet-Radius

### 6.3. Modell des Katalysatorpellets

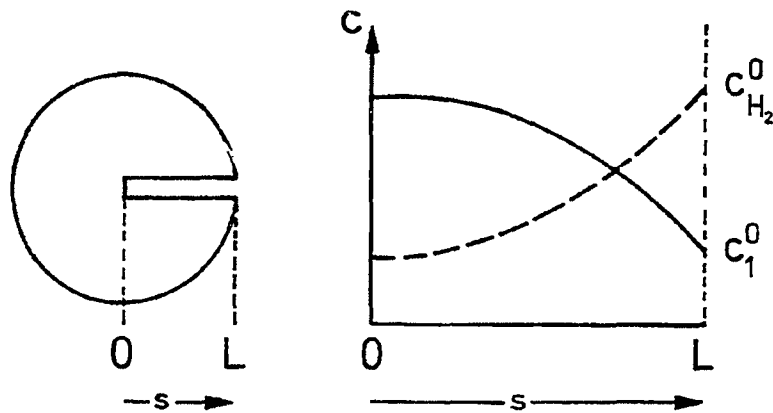


Bild 6.2.

Im Bild 6.2. ist schematisch für Wasserstoff und 1-Alken der Konzentrationsverlauf im Pellet in radialer Richtung dargestellt. Die Randkonzentrationen  $C^0$  an der Porenoberfläche sind durch das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeitsoberfläche und vorbeiströmendem Gas festgelegt. Ein Modell für den Ablauf der Umsetzung im Pellet müßte die sphärische Geometrie des Pellets, die Bildungsreaktion der 1-Alkene, deren Umsetzung durch Folgereaktionen und deren Diffusion berücksichtigen.

Mit der folgenden Modellrechnung wird nicht beabsichtigt, Umsatz und Selektivität von Festbett-Reaktoren zu berechnen, sondern den Zusammenhang von Diffusion und Selektivität verständlich zu machen. Um den Umfang des Modells in angemessenen Grenzen zu halten, wurden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Es wurde das lineare Modell der beidseitig begrenzten Platte verwendet. Eine Umrechnung auf sphärische Geometrie ist näherungsweise möglich.
2. Es wurde angenommen, daß die Konzentration des Wasserstoffs im Katalysatorpellet ausgeglichen ist, und somit die 1-Alkene gleichmäßig längs der Pore gebildet werden.

Mit diesen Annahmen kann ein expliziter Ausdruck für den Verlauf der 1-Alken-Konzentration längs der Pore erhalten werden.

Die Bilanzgleichung der porösen Katalysatorschicht ergibt sich für den stationären Zustand zu

$$0 = \frac{D_{i \text{ eff}}}{L^2} \frac{d^2 (C_{1i}/C_{1i}^0)}{d(s/L)^2} + \frac{(1-A-B)r_i^0 \rho_K}{C_{1i}^0} - \frac{k C_{1i} \rho_K}{C_{1i}^0}$$

$C_{1i}^0$  bezeichnet die durch das Phasengleichgewicht vorgegebenen Konzentrationen an der Oberfläche der Katalysatorschicht,  $z$  ist die Ortskoordinate der Katalysatorschicht.  $k$  ist die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Folgereaktionen.

Für die Summe der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl  $i$  gilt die Bilanzgleichung

$$0 = \frac{D_i \text{ eff}}{L^2} \frac{d^2 (C_i/C_i^0)}{d(s/L)^2} + \frac{r_i^0 \rho_K}{C_i^0}$$

$C_i^0$  ist die durch das Phasengleichgewicht vorgegebene Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl  $i$  an der Oberfläche der Katalysatorschicht (Porenrand). Mit dem Thielemodul

$$\varphi_{1i} = \frac{k L^2 \rho_K}{D_i \text{ eff}}$$

und dem Ausdruck

$$\varphi_i = \frac{r_i^0 L^2 \rho_K}{D_i \text{ eff}}$$

erhält man für den Konzentrationsverlauf  $C_{1i}$  und  $C_i$  in der Katalysatorschicht

$$\frac{C_{1i}}{C_{1i}^0} = \frac{(1-A-B)r_i^0}{k C_{1i}^0} + \left(1 - \frac{A r_i^0}{k C_{1i}^0}\right) \left(\cosh \varphi_{1i} \frac{s}{L} - \tanh \varphi_{1i} \sinh \varphi_{1i} \frac{s}{L}\right)$$

$$\frac{C_i}{C_i^0} = 1 - \frac{\varphi_i^2}{2 C_i^0} \left( \left( \frac{s}{L} \right)^2 - 2 \left( \frac{s}{L} \right) \right)$$

Die aus der porösen Katalysatorschicht austretenden Stoffströme sind dann

$$\dot{q}_{1i} = - D_{i \text{ eff}} \left( \frac{d C_{1i}}{d(s/L)} \right) \Big|_{\frac{s}{L} = 1}$$

$$\dot{q}_i = - D_{i \text{ eff}} \left( \frac{d C_i}{d(s/L)} \right) \Big|_{\frac{s}{L} = 1}$$

Daraus folgt

$$\frac{\dot{q}_{1i}}{\dot{q}_i} = \left( \frac{(1-A-B)r_i^0}{k} - C_{1i}^0 \right) \frac{1}{C_i^0} \tanh \varphi_{1i}$$

Mit steigender Randkonzentration  $C_{1i}^0$  nimmt der 1-Alkenanteil der produzierten Kohlenwasserstoffe ab.

#### 6.4. Berechnung des Phasengleichgewichts

Zwischen dem vorbeiströmenden Gas und dem Flüssigkeitsfilm an der äußeren Katalysatoroberfläche stellt sich Phasengleichgewicht ein. Die Aufteilung des Reaktionsproduktes in Flüssigkeit und Gas und die Zusammensetzung der beiden Phasen können durch das folgende Gleichungssystem berechnet werden

$$y_k = \frac{z_k}{\frac{n_G}{n} + \left(1 - \frac{n_G}{n}\right) \frac{P}{P_i^0}} \quad \sum_{k=1}^k y_k = 1$$

In dieser Gleichung wurde das Phasengleichgewicht durch das Raoult'sche Gesetz ausgedrückt.  $\dot{n}$  ist der Gesamtstrom und  $Z_k$  der Molenbruch dieses Gesamtstromes

$$Z_k = \frac{\dot{n}_G}{\dot{n}} Y_k + \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}} x_k$$

Der Index k bezieht sich auf die Komponenten  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  sowie alle Kohlenwasserstoffe.

#### 6.5. Berechnung der Stoffmengenströme im Festbettreaktor

Das Bild 6.3. zeigt schematisch den Ablauf des Rechenverfahrens. Die Katalysatorschüttung wurde in m gleiche Abschnitte unterteilt. Da der Frischgasstrom keine Kohlenwasserstoffe enthält, wurde für die Schicht  $m = 1$ ,  $C_i^O = 0$  und  $C_{1i}^O = 0$  gesetzt. Der Stoffmengenstrom  $\dot{q}_i$  ergibt sich für alle Schichten nach  $\dot{q}_i = r_i^O m_K/m$ . Der Stoffmengenstrom  $\dot{q}_{1i}$  ergibt sich nach

$$\dot{q}_{1i} = \frac{\dot{q}_{1i}}{\dot{q}_i} r_i^O m_K/m.$$

Aus der Schicht  $m = 1$  fließen die Ströme  $\dot{n}_i = \dot{q}_i$  und darin enthalten  $\dot{n}_{1i} = \dot{q}_{1i}$  der Schicht  $m = 2$  zu. Für die Schicht 2 werden die Randkonzentrationen  $C_i^O$  und  $C_{1i}^O$  mit dem Rechenprogramm für das Phasengleichgewicht berechnet. Dann können für die Schicht  $m = 2$  die Ströme  $\dot{q}_i$  und  $\dot{q}_{1i}$  berechnet werden. Durch Summation nach

$$(\dot{n}_i)_{m=2} = (\dot{n}_i)_{m=1} + (\dot{q}_i)_{m=2}$$

$$(\dot{n}_{1i})_{m=2} = (\dot{n}_{1i})_{m=1} + (\dot{q}_{1i})_{m=2}$$

ergeben sich die in die Schicht  $m = 3$  eintretenden Ströme.



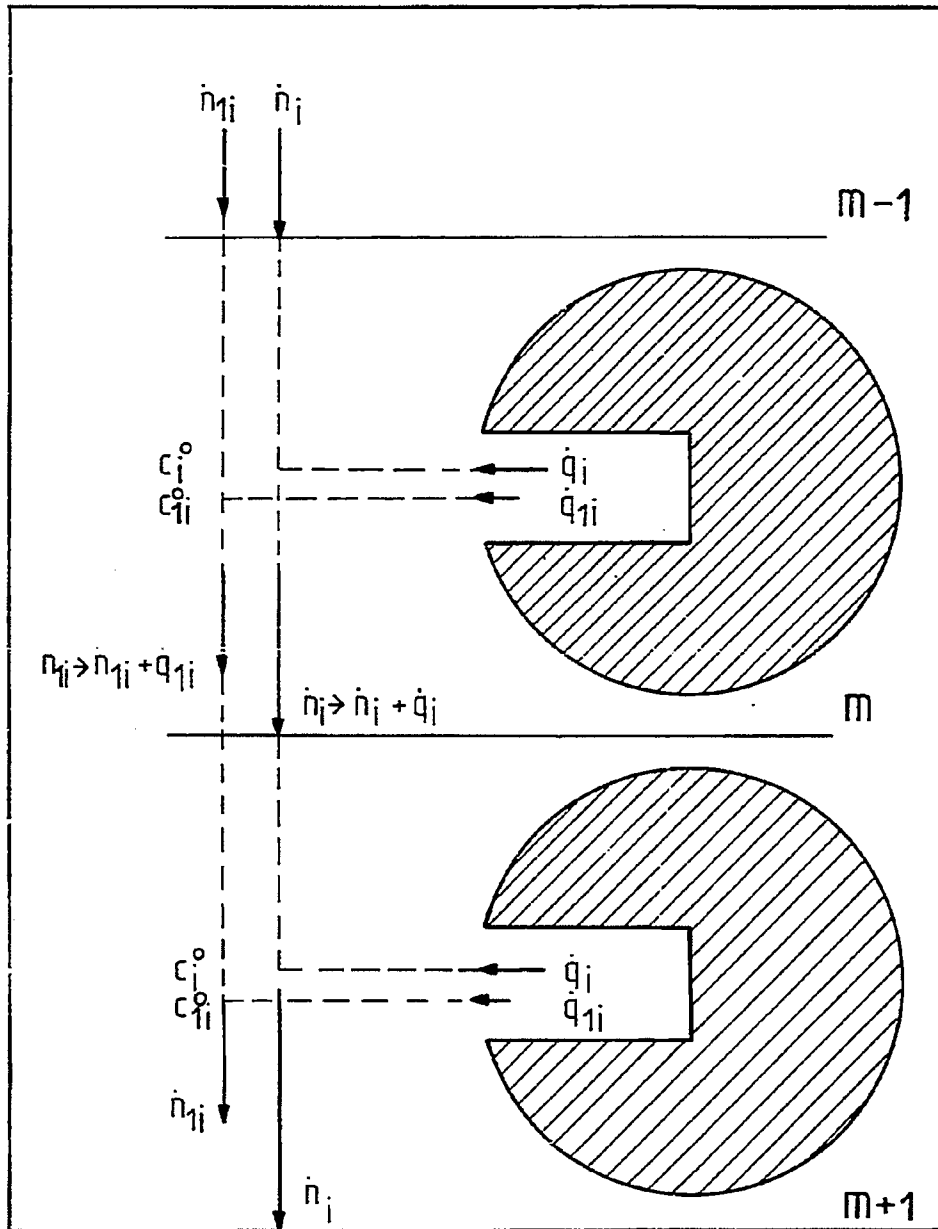


Bild 6.3. Ablauf der Berechnung der 1-Alken-Selektivität für den Festbett-Reaktor

$\frac{n_G}{m_K} \frac{h}{mol}$	0,0193		0,0367		0,0550	
C-Zahl	1-Alken-Selektivität					
i	exp	ber	exp	ber	exp	ber
5	0,339	0,384	0,388	0,418	0,397	0,430
6	0,303	0,320	0,338	0,366	0,348	0,381
7	0,270	0,254	0,303	0,311	0,316	0,331
8	0,197	0,192	0,277	0,257	0,277	0,281
9	0,142	0,137	0,210	0,204	0,221	0,232
10	0,100	0,095	0,162	0,155	0,180	0,184
11	0,067	0,066	0,112	0,112	0,122	0,141
12	0,045	0,045	0,081	0,079	0,101	0,104
13	0,031	0,031	0,063	0,054	0,072	0,074
14	0,013	0,022	0,034	0,038	0,035	0,055

Tabelle 6.2. Vergleich experimenteller und berechneter 1-Alken-  
anteile der Festbettsynthese  
 $T = 513 \text{ K}$ ,  $P = 10^6 \text{ Pa}$ , Katalysator Fe (Cu, 0,2)  
Versuche 9, 10, 11.

C-Zahl	0,0223		0,0651	
	exp	ber	exp	ber
5	0,592	0,584	0,594	0,586
6	0,586	0,579	0,589	0,583
7	0,563	0,573	0,580	0,580
8	0,530	0,564	0,572	0,573
9	0,516	0,550	0,566	0,566
10	0,502	0,531	0,540	0,555
11	0,498	0,504	0,525	0,539
12	0,473	0,465	0,514	0,514

Tabelle 6.3. Vergleich experimenteller und berechneter  
 1-Alkenanteile der Festbettsynthese  
 $T = 513 \text{ K}$ ,  $P = 10^6 \text{ Pa}$ , Katalysator Fe (Cu, 2,0)  
 Versuche 12, 13

$\dot{n}_{1i}/\dot{n}_i$  am Rektorausgang ist dann der 1-Alkenanteil der Komponenten mit der C-Zahl  $i$  im Reaktionsprodukt.

Das Modell des Festbettreaktors enthält nur die Modellparameter  $(1-A-B)$  und  $k$ . Sie wurden durch sukzessive Variation ermittelt. Die Tabelle 6.2. zeigt berechnete und experimentell ermittelte 1-Alkenanteile der Syntheseprodukte des Katalysators Fe (Cu, 0,2) für verschiedene Gasdurchsätze. Die Anpassung der Konstanten ergab  $(1-A-B) = 0,73$  und  $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Die Tabelle 6.3. zeigt berechnete und experimentell ermittelte Werte für Produkte des Katalysators Fe (Cu, 2,0). Die Anpassung ergab  $(1-A-B) = 0,6$  und  $k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die gute Übereinstimmung der Modellrechnungen mit experimentellen Daten zeigt, daß auch für den Festbettreaktor die Zusammenhänge von Selektivität und Stofftransport durch das Modell richtig wiedergegeben werden.

#### 6.6. Vergleich von Festbett- und Blasensäulenreaktor

Beim Festbettreaktor stellt sich das Phasengleichgewicht zwischen dem Gas im Zwischenkornvolumen und dem Flüssigkeitsfilm, der das Katalysatorpellet umgibt, ein. Im Blasensäulenreaktor stellt sich das Phasengleichgewicht zwischen der durchmischten Flüssigkeit und dem abströmenden Gas ein. Die gute Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den experimentellen Daten stützt die Annahme des eingestellten Phasengleichgewichtes.

Die Rückvermischung ist im Festbettreaktor gering, so daß dieser als nahezu idealer Strömungsrohrreaktor angesehen werden kann. Der Blasensäulenreaktor kann als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Bei der hier vorliegenden Kinetik der Folgereaktionen wäre zu erwarten, daß die Selektivität des Zwischenproduktes 1-Alken beim Festbettreaktor höher als bei Einsatz des Blasensäulenreaktors ist. Durch die langsame Diffusion in den Katalysatorporen wird aber ein Konzentrationsprofil aufgebaut, so daß die mittlere 1-Alken-Konzentration in den Katalysatorpellets angehoben wird und die Reaktionsgeschwindigkeit der Folgereaktionen steigt.

Um die Auswirkungen der Rückvermischung im Blasensäulenreaktor und der langsamen Diffusion in den Poren der Pellets des Festbettreaktors auf die Selektivität aufzuzeigen, wurde die 1-Alken-Selektivität für einen Festbettreaktor berechnet, in dessen Katalysatorpellets eine völlig ausgeglichene 1-Alken-Konzentration herrscht. Die Bilanzgleichungen für 1-Alken und die Summe der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl  $i$  lauten

$$0 = \frac{(1-A-B)r_i^0 m_K}{L} - \frac{k m_K C_{1i}}{L} - \dot{n}_G \frac{dy_{1i}}{dz}$$

$$0 = \frac{r_i^0 m_K}{L} - \dot{n}_G \frac{dy_i}{dz}$$

$Z$  ist die Längenvariable und  $H$  die Länge der Katalysatorschüttung. Man erhält für die 1-Alken-Selektivität am Rektorausgang

$$\frac{y_{1i}}{y_i} (Z = H) = \frac{1-A-B}{\frac{m_K}{V_R} k \tau} \left( 1 - \exp\left(-\frac{m_K}{V_R} k \tau\right) \right)$$

Im Bild 6.4. ist die 1-Alken-Selektivität  $\frac{\dot{n}_{1i}}{n_i}$  gegen  $k \frac{m_K}{V_R} \tau$  für den ideal durchmischten Rührkessel (RK) und den als ideales Strömungsrohr ohne Stofftransporthemmung in den Poren betrachteten Festbettreaktor (SR) aufgetragen. Wie zu erwarten ist die 1-Alken-Selektivität für das Strömungsrohr höher als für den ideal durchmischten Rührkessel. Die Werte der im Festbettreaktor experimentell erhaltenen 1-Alken-Selektivität liegen aber noch unter der Kurve für den Rührkessel. Wie Bild 6.4. zeigt, ist für niedrige C-Zahlen der Effekt der Stofftransporthemmung in den Poren größer als der Effekt der Rückvermischung.

Der Effekt der Diffusion nimmt mit zunehmender C-Zahl ab, weil sich die mittlere 1-Alken-Konzentration zunehmend der Randkonzentration nähert.

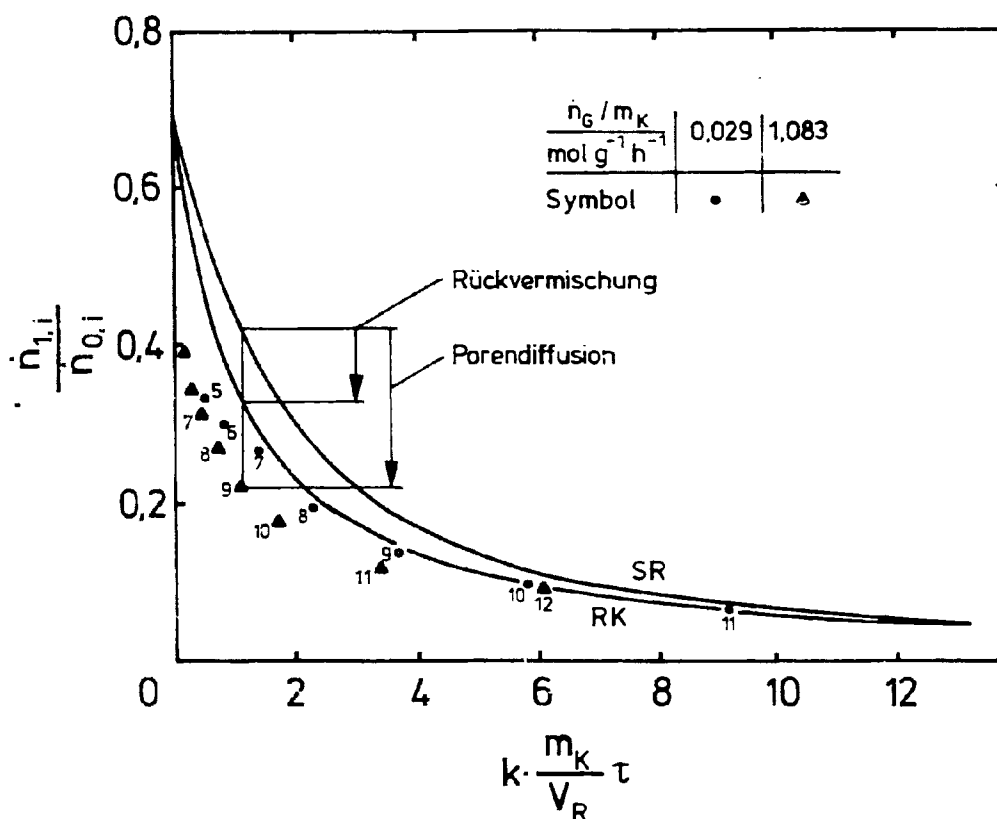


Bild 6.4. 1-Alken-Selektivität in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Vergleich von Blasensäulen- und Festbett-Reaktor.

RK idealer Rührkessel

SR Strömungsrohr (ohne Diffusionshemmung)

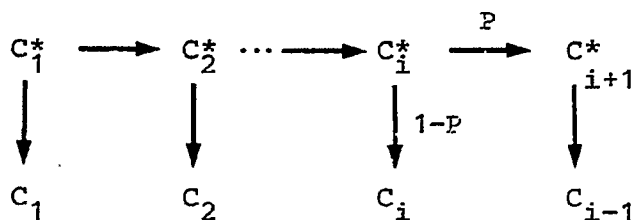
Experimentelle Daten der Versuche 9, 10, 11.

Nach Kölbel [5] werden im Blasensäulenreaktor im Vergleich zum Festbettreaktor Produkte mit besonders hoher Alken-Selektivität erhalten. Ein Grund hierfür ist, daß die Synthese bei verhältnismäßig hohen CO-Partialdrücken ausgeführt wurde, wodurch die Folgereaktionen Hydrierung und Isomerisierung stark zurückgedrängt werden. Ein weiterer Grund ist, daß die Stofftransporthemmung, die im Festbettreaktor zu einer Absenkung der 1-Alken-Selektivität führt, im Blasensäulenreaktor entfällt.

## 7. C-Zahlverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese

### 7.1. Schulz-Flory-Verteilung

Für alle zur Zeit diskutierten Reaktionsmechanismen der Fischer-Tropsch-Synthese, Insertionsmechanismus nach Pichler-Schulz [2], Kondensationsmechanismus nach Anderson und Storch [25] und Oligomerisierung von chemisorbierten  $\text{CH}_x$  [26] [27] erfolgt die Kohlenwasserstoffbildung nach folgendem Schema:



$\text{C}_i^*$  charakterisiert das chemisorbierte Molekül, das weiter aufgebaut oder als Kohlenwasserstoff  $\text{C}_i$  vom Katalysator abgelöst werden kann. Die Wachstumswahrscheinlichkeit  $P$  ist definiert durch

$$P = \frac{r_p}{r_p + r_t}$$

$r_p$  Reaktionsgeschwindigkeit der C-C-Verknüpfung

$r_t$  Reaktionsgeschwindigkeit der Ablösung der Kohlenwasserstoffe.

Wenn  $P$  unabhängig von der C-Zahl ist, dann wird die resultierende C-Zahl-Verteilung durch die Schulz-Flory-Verteilung beschrieben [6] [28]

$$s_{\text{C}_i} = (1-P)^2 \cdot i \cdot P^{(i-1)} \quad \sum_{i=1}^{\infty} s_{\text{C}_i} = 1$$

$s_{\text{C}_i}$  ist der Massenanteil des Kohlenstoffs in den gebildeten Kohlenwasserstoffen der C-Zahl  $i$ .

Die C-Zahlverteilungen für Eisenkatalysatoren zeigen für  $\text{CH}_4$  und die  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe starke Abweichungen von der Schulz-Flory-Verteilung. Dies ist verständlich, da Methan durch verschie-

dene Hydrierungsreaktionen, z. B. durch Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff [29], gebildet werden kann. Äthylen kann nach Chemisorption am Katalysator weiter aufgebaut werden [3]. Es ist deshalb zweckmäßig, die Verteilung mit gleicher Wachstumswahrscheinlichkeit auf die Produkte mit C-Zahlen > 2 zu beschränken und die Schulz-Flory-Verteilung entsprechend auf die Kohlenwasserstoffe C<sub>3+</sub> zu normieren.

$$S'_{C_i} = \frac{(1-P)^2 i P^{(i-1)}}{1 - (1-P)^2 - 2(1-P)^2 P}$$

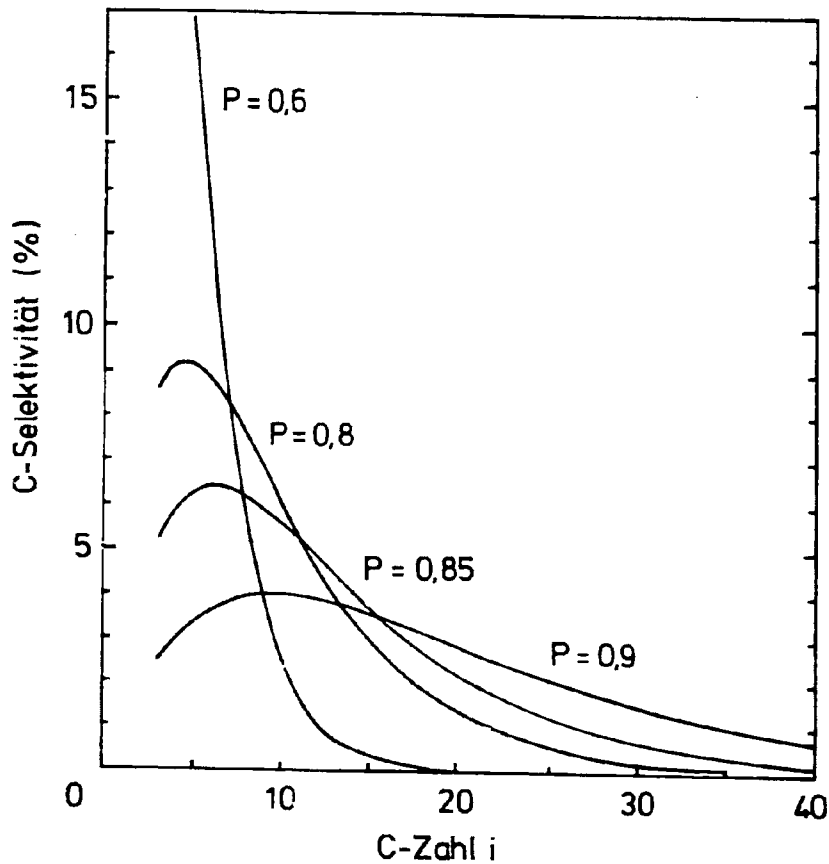


Bild 7.1. C-Selektivität in Abhängigkeit von der C-Zahl. P Wachstumswahrscheinlichkeit normiert auf Kohlenwasserstoffe C<sub>3+</sub>.



Das Bild 7.1. zeigt die C-Selektivität in Abhängigkeit von der C-Zahl für einige Wachstumswahrscheinlichkeiten. Für ausgewählte Fraktionen ist in Bild 7.2. die C-Selektivität der Fraktionen in Abhängigkeit von der Wachstumswahrscheinlichkeit P dargestellt. Mit der C-Selektivität des Methans und der der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe ergibt sich die auf alle Kohlenwasserstoffe bezogene C-Selektivität zu

$$S_{C_i} = S'_{C_i} (1 - S_{C_1} - S_{C_2}) \quad \text{für } i > 2$$

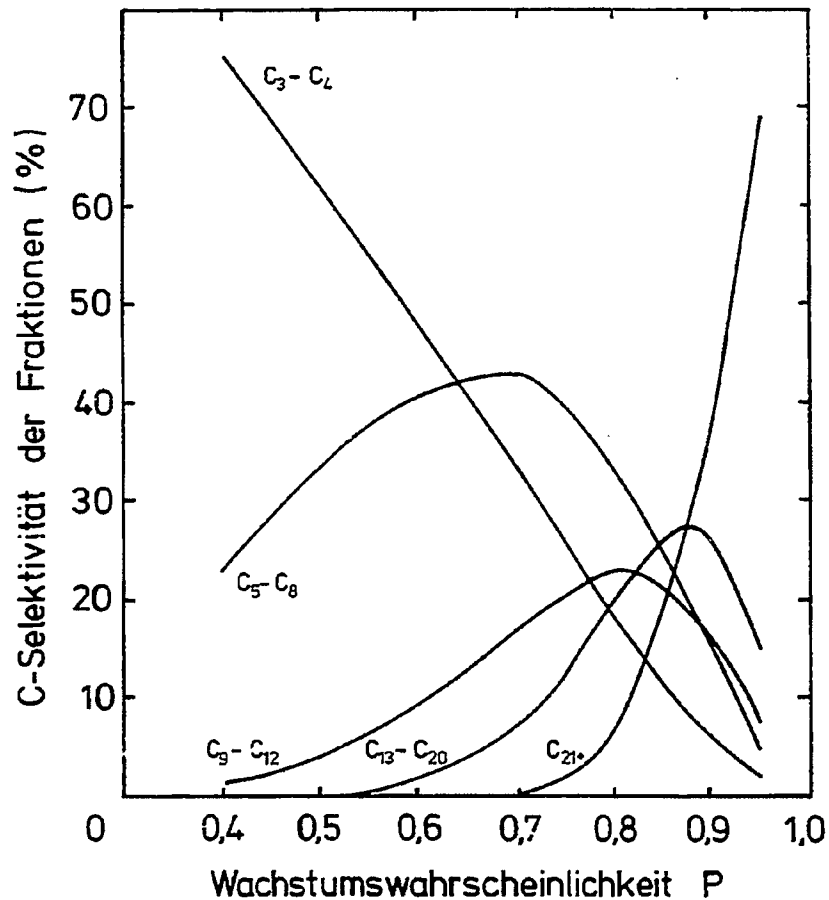


Bild 7.2. C-Selektivität einiger Fraktionen in Abhängigkeit von der Wachstumswahrscheinlichkeit. Normiert auf Kohlenwasserstoffe C<sub>3+</sub>.

7.2. Untersuchung der C-Zahlverteilung von Eisenkatalysatoren  
unterschiedlichen  $K_2CO_3$ -Zusatzes

Die C-Zahlverteilung des Eisenfällungskatalysators ohne Kaliumkarbonatzusatz (Versuch 14) läßt sich sehr gut durch die auf  $C_{3+}$  normierte Schulz-Flory-Verteilung mit  $P = 0,65$  darstellen, Bild 7.3.

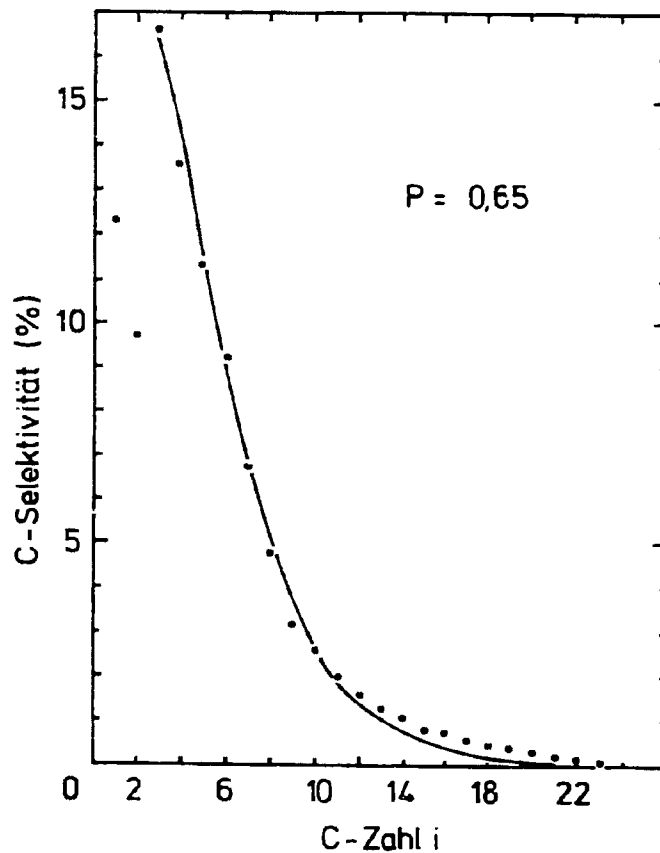


Bild 7.3. C-Zahlverteilung der Produkte eines Eisenfällungskatalysators ohne  $K_2CO_3$ -Zusatz. Normiert auf Kohlenwasserstoffe  $C_{3+}$ . Versuch 14

Durch Zusatz von  $K_2CO_3$  zu Eisenkatalysatoren werden die mittlere C-Zahl der Produkte und die 1-Alken-Selektivität erhöht. Eisenkatalysatoren mit  $K_2CO_3$ -Zusatz sind deshalb für eine 1-Alken-Synthese von besonderem Interesse. Die C-Zahl-Verteilung von Eisenkatalysatoren mit  $K_2CO_3$  läßt sich im Gegensatz zum reinen Eisenkatalysator nicht durch eine Schulz-Flory-Verteilung einheitlicher Wachstumswahrscheinlichkeit darstellen. Sie kann aber durch Überlagerung mehrerer Schulz-Flory-Verteilungen abgestufter Wachstumswahrscheinlichkeit beschrieben werden. Es wurde eine aus 25 Schulz-Flory-Verteilungen zusammengesetzte Gesamtverteilung formuliert und deren Anteile durch Anpassung an die experimentelle C-Zahl-Verteilung durch Optimierung ermittelt.

$$S'_{C_i} = \frac{\sum_{k=1}^{25} f_k (1-p_k)^2 i p_k^{(i-1)}}{\sum_{k=1}^{25} \sum_{i=3}^{40} f_k (1-p_k)^2 i p_k^{(i-1)}}$$

$$p_k = 0,02 + 0,04 (k-1)$$

Die Optimierungsrechnung wurde mit gleichen Anteilen aller Verteilungen gestartet,  $f_k^0 = 0,04$ . Die in Bild 7.4. für den Katalysator Fe (2,0) (Versuch 16) gezeigte Auftragung der Anteile gegen die Wachstumswahrscheinlichkeit P weist zwei ausgeprägte Maxima auf. Die C-Zahl-Verteilung der alkalisierten Eisenkatalysatoren kann somit in guter Näherung durch Überlagerung zweier Schulz-Flory-Verteilungen beschrieben werden. Dies ist in Bild 7.5. für den gleichen Katalysator dargestellt. Die Anteile und Wachstumswahrscheinlichkeiten der beiden Schulz-Flory-Verteilungen sind:

$$\begin{array}{ll} f_1 = 0,61 & p_1 = 0,57 \\ f_2 = 0,39 & p_2 = 0,87 \end{array}$$

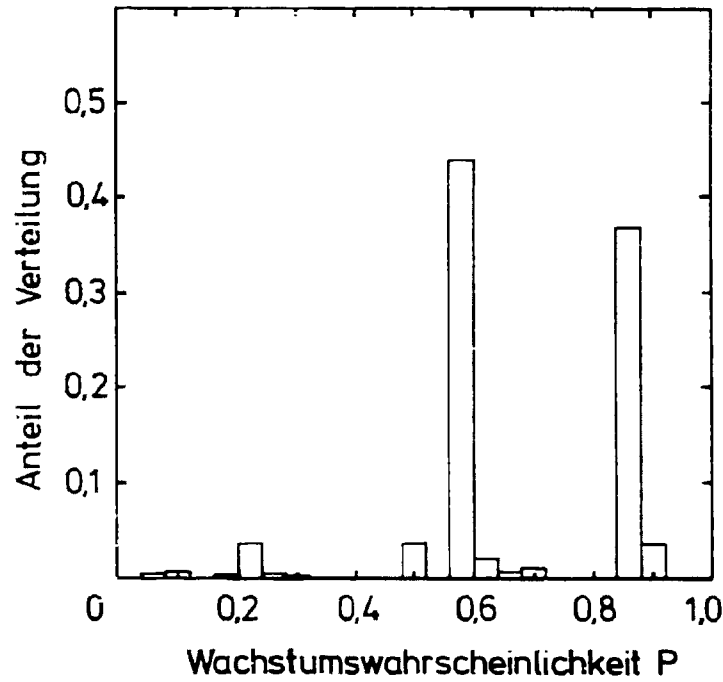


Bild 7.4. Anteile der Verteilungen in Abhängigkeit von der Wachstumswahrscheinlichkeit. Katalysator Fe(2,0), Verteilungen jeweils normiert auf C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, Versuch 16

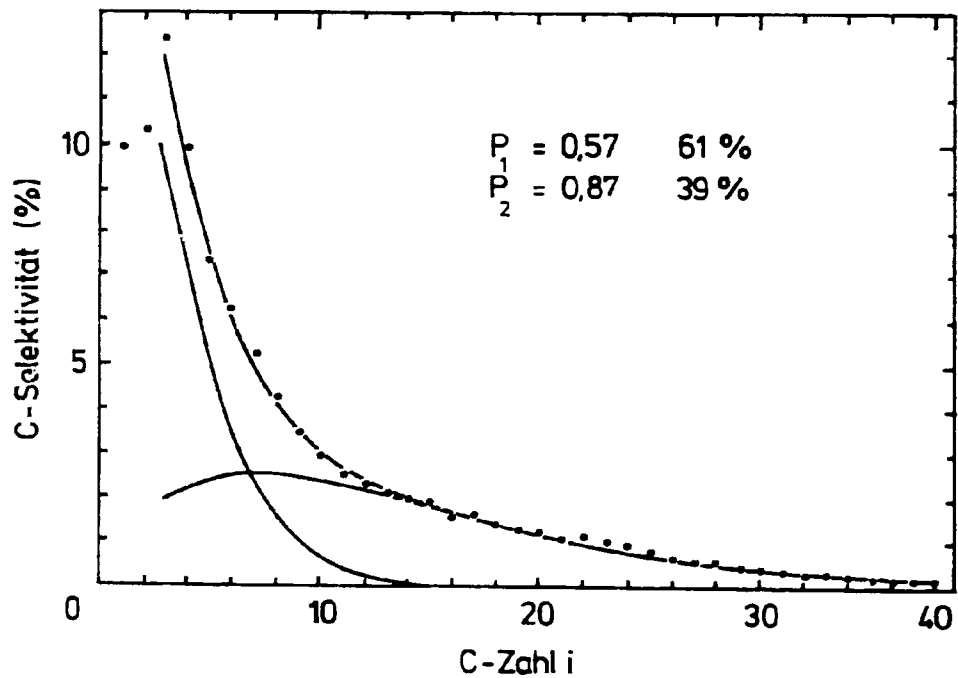


Bild 7.5. C-Zahlverteilung der Produkte des Katalysators Fe(2,0). Darstellung durch Überlagerung zweier Schulz-Flory-Verteilungen. Versuch 16

Nimmt man an, daß

1. die Synthese nach dem der Schulz-Flory-Verteilung zugrunde liegenden Aufbau-Ablösungs-Schema verläuft,
2. die Wachstumswahrscheinlichkeit nicht von der C-Zahl abhängt,
3. wiederadsorbierte 1-Alkene nicht zu Verbindungen höherer C-Zahl aufgebaut werden,

so folgt, daß die Katalysatoroberfläche Bereiche unterschiedlicher Wachstumswahrscheinlichkeit aufweist.

Diese Annahmen lassen sich wie folgt begründen:

1. Die C-Zahl-Verteilung der Synthese am Eisenkatalysator ohne  $K_2CO_3$ -Zusatz entspricht einer Schulz-Flory-Verteilung mit konstanter Wachstumswahrscheinlichkeit.
2. Es ist unwahrscheinlich, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit durch  $K_2CO_3$ -Zusatz von der C-Zahl abhängig wird.
3. Die Versuche, bei denen durch Zudosierung von 1-Hexen und 1-Decen deren Konzentration im Vergleich zur Konzentration bei üblichen Reaktionsbedingungen bis auf das 100fache erhöht wurde, ergaben, daß bei Temperaturen  $< 513$  K der weitere Aufbau readsorbierter 1-Alkene sehr gering ist. Somit kann ausgeschlossen werden, daß die von der Schulz-Flory-Verteilung abweichende C-Zahl-Verteilung durch weiteren Aufbau readsorbierter 1-Alkene verursacht wird. Nach Angaben von Pichler und Schulz [3] werden bei der Synthese an Eisenkatalysatoren ebenfalls nur geringe Mengen an zudosiertem Propen weiter aufgebaut. Wäre der weitere Aufbau von 1-Alkenen proportional der 1-Alkenkonzentration, so müßte die C-Zahl-Verteilung ein deutliches Maximum bei C-Zahlen zwischen 20 und 30 aufweisen. Dies wird nicht beobachtet. Bild 7.6. zeigt die diesen Überlegungen zugrunde liegende Abhängigkeit der 1-Alken-Konzentration von der C-Zahl.

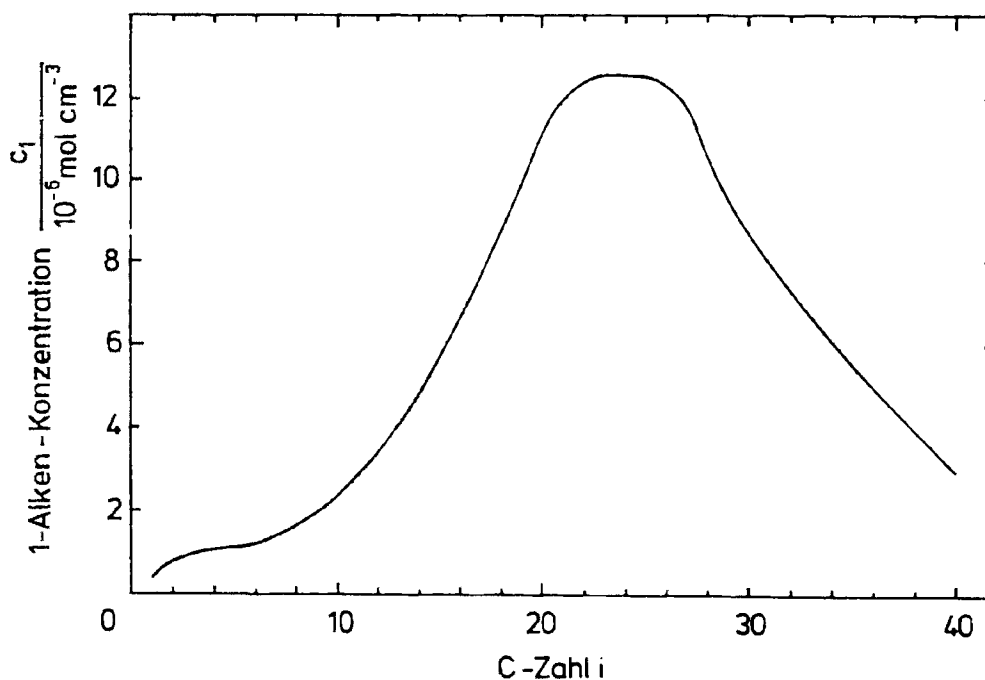


Bild 7.6. Mittlere 1-Alken-Konzentration im Katalysatorpellet am Ende der Schüttung in Abhängigkeit von der C-Zahl für Versuch 16

Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Katalysatoroberfläche aus Bereichen starker und schwacher oder fehlender Belegung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  besteht. Kölbel und Rähse [30] zeigten, daß  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Eisenkatalysator ungleichmäßig verteilt ist. Es ist anzunehmen, daß es bei der Trocknung des Gels durch Kapillareffekte zu Anreicherungen des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in bestimmten Bereichen kommt. Um Kapillareffekte auszuschließen, wurde das alkalisierte Gel gefriergetrocknet. Bild 7.7. zeigt die C-Zahl-Verteilung eines in üblicher Weise getrockneten und eines gefriergetrockneten Katalysators mit jeweils 2 Gew. %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Beschreibt man die C-Zahl-Verteilung näherungsweise durch zwei überlagerte Schulz-Flory-Verteilungen, so erhält man folgende Anteile und Wachstumswahrscheinlichkeiten.

Fe (2,0 % $K_2CO_3$ )	$f_1 = 0,61$	$P_1 = 0,57$
Trocknung bei 383 K	$f_2 = 0,39$	$P_2 = 0,87$
Fe (2,0 % $K_2CO_3$ )	$f_1 = 0,52$	$P_1 = 0,59$
Gefriertrocknung bei 253 K	$f_2 = 0,48$	$P_2 = 0,86$

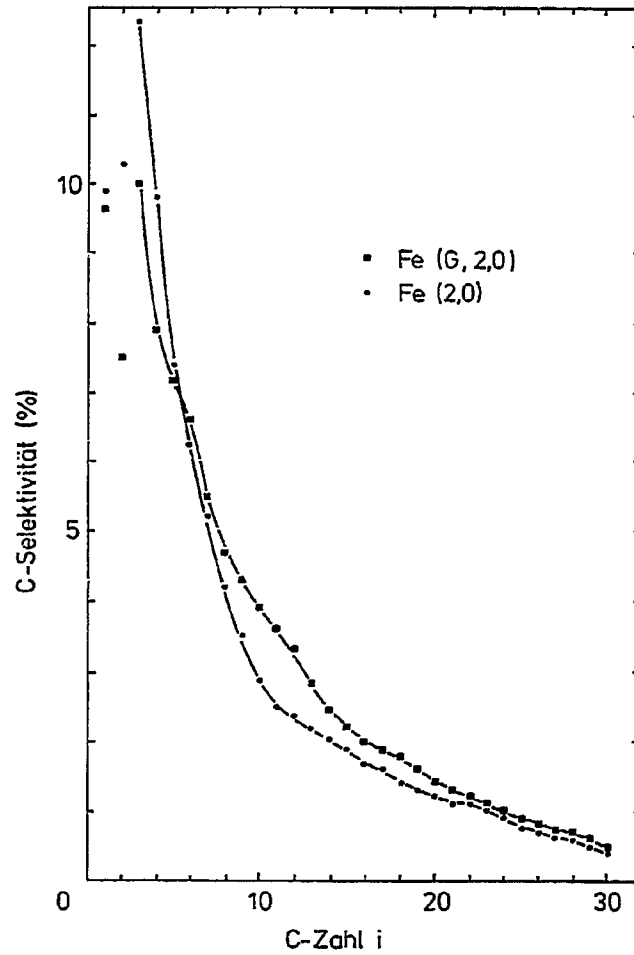


Bild 7.7. Vergleich der C-Zahlverteilung der Katalysatoren Fe(G, 2,0), Versuch 19 und Fe(2,0), Versuch 16

Der gefriergetrocknete Katalysator zeigt einen höheren Anteil der Verteilung mit der höheren Wachstumswahrscheinlichkeit. Durch dieses Ergebnis wird die Hypothese gestützt, daß die Bereiche unterschiedlicher Wachstumswahrscheinlichkeit durch ungleichmäßige Verteilung des Kaliumkarbonats entstehen.

In Tabelle 7.1. sind für Eisenkatalysatoren mit unterschiedlichem  $K_2CO_3$ -Zusatz, die in üblicher Weise getrocknet und gefriergetrocknet wurden, die Anteile und Wachstumswahrscheinlichkeiten der Verteilungen angegeben.

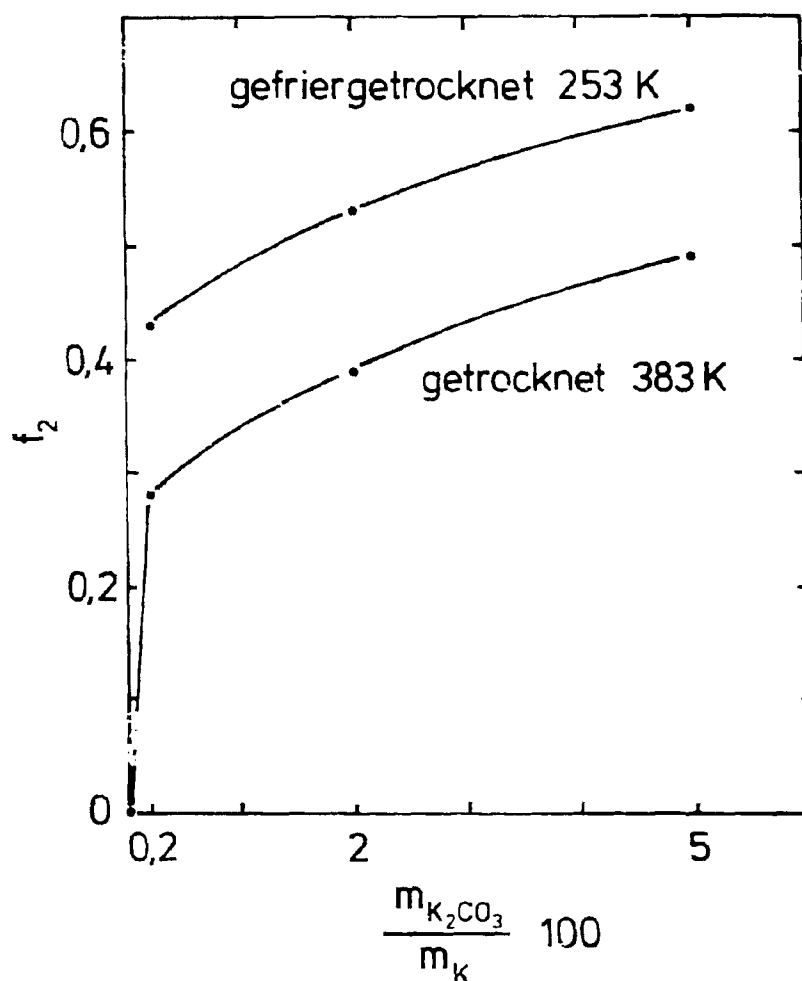


Bild 7.8. Anteile der Verteilung  $f_2$  in Abhängigkeit vom  $K_2CO_3$ -Zusatz



$K_2CO_3$ -Gehalt Gew. %	Versuch Nr.	Anteile	P
0	14	$f_1 = 1$ $f_2 = 0$	$P_1 = 0,65$
0,2	15	$f_1 = 0,72$ $f_2 = 0,28$	$P_1 = 0,61$ $P_2 = 0,85$
2,0	16	$f_1 = 0,61$ $f_2 = 0,39$	$P_1 = 0,57$ $P_2 = 0,87$
5,0	17	$f_1 = 0,51$ $f_2 = 0,49$	$P_1 = 0,52$ $P_2 = 0,87$
0,2	18 Gefriertrocknung	$f_1 = 0,57$ $f_2 = 0,43$	$P_1 = 0,56$ $P_2 = 0,83$
2,0	19 Gefriertrocknung	$f_1 = 0,47$ $f_2 = 0,53$	$P_1 = 0,59$ $P_2 = 0,86$
5,0	20 Gefriertrocknung	$f_1 = 0,38$ $f_2 = 0,62$	$P_1 = 0,58$ $P_2 = 0,90$

Tabelle 7.1. Abhängigkeit der C-Zahl-Verteilung vom  $K_2CO_3$ -Gehalt für verschiedene Trocknungsverfahren

Im Bild 7.8. sind die Anteile der Verteilung mit der höheren Wachstumswahrscheinlichkeit gegen den  $K_2CO_3$ -Gehalt des Eisenkatalysators aufgetragen. Ein Zusatz von 0,2 Gew. %  $K_2CO_3$  bewirkt bereits einen erheblichen Effekt. Weiterer Zusatz von  $K_2CO_3$  erhöht den Effekt nur mäßig.

## 8. Folgerungen für eine technische 1-Alken-Synthese

### 8.1. Katalysatoren

Die wichtigste Aufgabe ist die Auswahl und Entwicklung geeigneter Katalysatoren. Die primär gebildeten Produkte sollen einen sehr hohen Anteil an 1-Alkenen haben, die 1-Alkene sollen möglichst wenig weiter isomerisiert und hydriert werden. Der Eisenfällungskatalysator mit 2 Gew. %  $K_2CO_3$  erfüllt diese Anforderungen schon zum Teil. Der Primäranteil der 1-Alkene liegt über 75 %, die Doppelbindungsisomerisierung ist weitgehend unterdrückt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Folgehydrierung gering. Ein Nachteil dieses Katalysators ist die gegenüber der Schulz-Flory-Verteilung breitere C-Zahl-Verteilung. Im Anschluß-Forschungsvorhaben steht die weitere Suche und Entwicklung geeigneter Katalysatoren im Vordergrund.

### 8.2. Reaktionstechnische Maßnahmen

Um zu vermeiden, daß die 1-Alkene isomerisiert und hydriert werden, müssen sie von der Katalysatoroberfläche verdrängt und möglichst schnell aus dem Reaktionsraum herausgenommen werden. Dies ist möglich, wenn ein Blasensäulen-Reaktor (Flüssigphase-Synthese) eingesetzt wird.

Nach Betriebsuntersuchungen von Kölbel [5] kann in diesem Reaktor ein verhältnismäßig hohes Druckverhältnis  $P_{CO}/P_{H_2}$  eingestellt werden. Durch Erhöhung des Kohlenmonoxid-Druckes wird die Reaktionsgeschwindigkeit der unerwünschten Folgereaktionen verringert. Nach den Überlegungen des Abschnitts 4.5. beruht dieser Effekt wahrscheinlich auf der Verdrängung der 1-Alkene von der Katalysatoroberfläche durch Kohlenmonoxid.

Bei Einsatz des Blasensäulen-Reaktors können über einen Flüssigkeitskreislauf die gebildeten Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktor herausgenommen werden. Dies könnte durch Extraktion

mit überkritischen Kohlenwasserstoffen bewirkt werden. Eine einfache Rechnung zeigt, daß bereits die Abtrennung der Produkte aus einem mäßigen Flüssigkeitskreislauf eine beachtliche Erhöhung der Selektivität bewirkt.

Bei Berücksichtigung eines Flüssigkeitskreislaufes  $\dot{n}_{Fl}$  mit vollständiger Abtrennung der Reaktionsprodukte ergibt sich die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl  $i$  im Reaktor zu

$$\tau_i = \frac{V_R}{\bar{v}} \frac{1}{\dot{n}_G \frac{P_i^O}{P} + \dot{n}_{Fl}}$$

$\dot{n}_{Fl}/\text{mol h}^{-1}$	0		1,36	
	$\tau_i/h$	$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}}$ 1)	$\tau_i/h$	$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{oi}}$
5	0,93	0,74	0,75	0,74
6	1,67	0,73	1,17	0,74
7	2,93	0,71	1,68	0,73
8	4,98	0,70	2,19	0,72
9	8,29	0,66	2,66	0,72
10	13,63	0,65	3,04	0,72
11	22,09	0,60	3,32	0,71

Tabelle 8.1. Erhöhung der 1-Alken-Selektivität durch Abtrennung der 1-Alkene aus einem Flüssigkeitskreislauf

1) Daten des Versuchs 6

Die 1-Selektivität ist gegeben durch

$$\frac{\dot{n}_{1i}}{\dot{n}_{0i}} = \frac{1-A-B}{1 + k \frac{m_K}{V_R} \tau_i}$$

Für den Versuch 6 mit Katalysator Fe (2,0) wurden die Werte der 1-Alken-Selektivität berechnet, die man bei einem Flüssigkeitskreislauf  $\dot{n}_{F1} = 1,36 \text{ mol h}^{-1}$  mit Abtrennung der 1-Alkene erhalten würde. In der Tabelle 8.1. sind die Verweilzeiten und die 1-Alken-Anteile der Fälle mit und ohne Produktauskreisung gegenübergestellt. Die reduzierte Verweilzeit führt besonders für die 1-Alkene höherer C-Zahl zu einer beachtlichen Steigerung der Selektivität.

Für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung, da von dieser die einzusetzende Menge Katalysator sowie das Volumen und die Zahl der erforderlichen Reaktoren abhängen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese kann durch Erhöhung des Wasserstoff-Druckes gesteigert werden. Wenn die Reaktionsprodukte nur über die Gasphase ausgetragen werden, ist mit der Anhebung des Wasserstoff- und des Gesamtdruckes eine Erhöhung der 1-Alken-Konzentration und damit eine Absenkung der 1-Alken-Selektivität verbunden. Werden jedoch die 1-Alkene zusätzlich über einen Flüssigkeitskreislauf abgezogen, so ist die 1-Alken-Konzentration und damit die 1-Alken-Selektivität nicht mehr vom Wasserstoff- und vom Gesamt-Druck abhängig.

Somit ermöglicht das vorgeschlagene Verfahren, durch Erhöhung des Wasserstoff-Druckes eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, ohne eine Verringerung der 1-Alken-Selektivität hinnehmen zu müssen. Das Druckverhältnis  $P_{H_2}/P_{CO}$  sollte so niedrig wie möglich gehalten werden, um durch hohen Kohlenmonoxid-Druck die 1-Alken-Selektivität noch weiter zu verbessern.

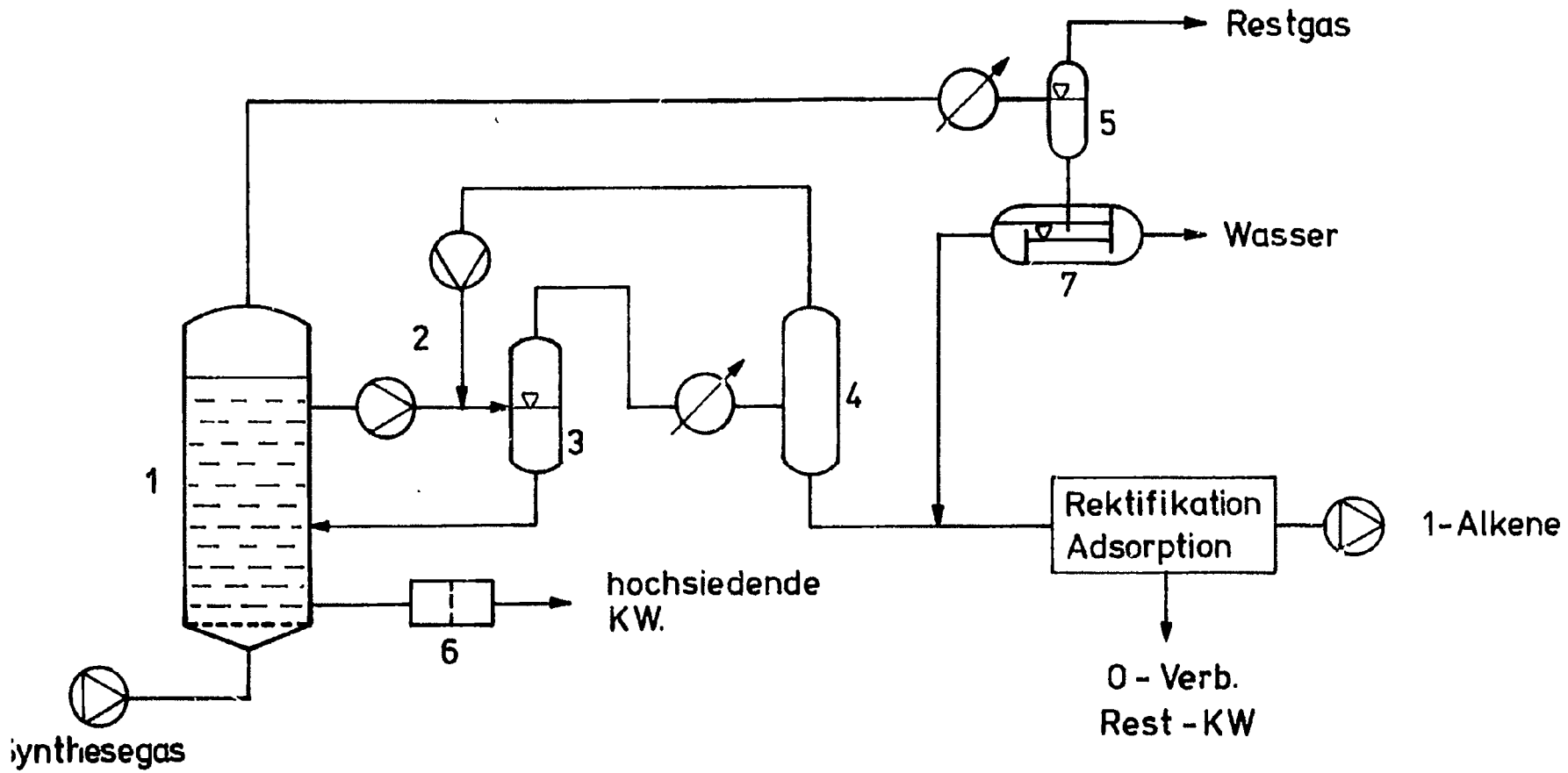


Bild 8.1. Verfahrensentwurf

1 Blasensäulen-Reaktor, 2 Flüssigkeitspumpe, 3 Abscheider, 4 Rektifikation,  
5 Kondensation, 6 Filter, 7 Wasserabscheidung.

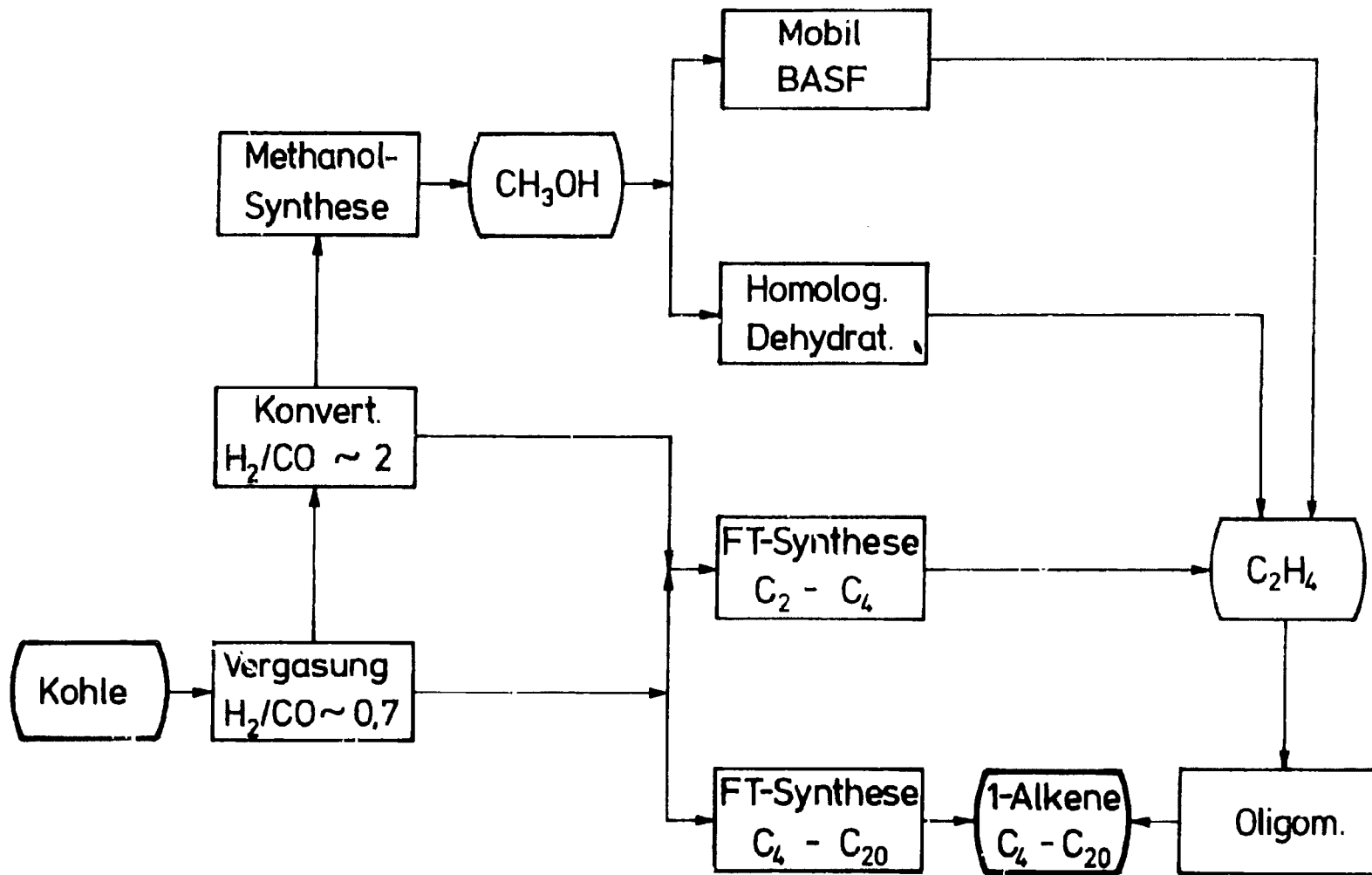


Bild 8.2. Wege vom Synthesegas zu 1-Alkenen

Die günstigste Kombination der Betriebsparameter Gesamtdruck, Druck-Verhältnis  $P_{H_2}/P_{CO}$  und Flüssigkeitskreislauf muß durch eine Optimierungsrechnung ermittelt werden.

Das Bild 8.1. zeigt eine Verfahrensskizze. Die leichter flüchtigen Produkte verlassen den Reaktor mit dem Gasstrom. Die schwerer flüchtigen Produkte werden durch Extraktion mit überkritischen Kohlenwasserstoffen aus dem Flüssigkeitskreislauf abgezogen. Aus dem Reaktionsprodukt muß zunächst durch azeotrope Rektifikation das Wasser entfernt werden. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkohole und Ketone können durch Adsorption an Zeolithen abgetrennt werden. Die Trennung Alken/Alkan, sofern erforderlich, kann nach bekannten Verfahren ebenfalls durch Adsorption an Zeolithen erfolgen.

### 8.3. Vergleich verschiedener vom Synthesegas ausgehender Wege zu 1-Alkenen

Es wird viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit geleistet, um wirtschaftlich interessante Wege vom Synthesegas zum Äthylen zu finden oder bekannte Synthesewege zu verbessern. Es ist deshalb nochmals die Frage zu stellen, ob eine Direkt-Synthese der unverzweigten 1-Alkene nach Fischer-Tropsch der Oligomerisierung von Äthylen, das aus Synthesegas hergestellt wird, wirtschaftlich überlegen sein kann.

Das Bild 8.2. zeigt mögliche Wege vom Synthesegas zum Äthylen. So kann z. B. mit den von Mobil und BASF entwickelten Zeolithkatalysatoren Methanol mit beachtlicher Selektivität in Äthylen umgewandelt werden. Die homogen katalysierte Homologisierung von Methanol zu Äthanol und dessen Dehydratisierung eröffnet ebenfalls einen Weg zum Äthylen. Schließlich sind auch Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit erhöhter Äthylen-Selektivität entwickelt worden.

Bei beiden Wegen über Methanol bereitet die Regeneration der Katalysatoren noch erhebliche technische Schwierigkeiten. Bei der Äthylen-Synthese nach Fischer-Tropsch ist die Selektivität noch unbefriedigend. Aus diesen Gründen ist eine wirtschaftliche Bewertung dieser Wege noch nicht möglich.

Eine Direkt-Synthese der 1-Alkene aus Synthesegas hat verglichen mit den Wegen über Methanol sicher den Vorteil, daß nur eine Stufe durchlaufen werden muß. Beim Weg über die Umsetzung an Zeolithkatalysatoren (Mobil, BASF) sind es 4 Stufen, die Konvertierung, die Methanol-Synthese, die Umsetzung an Zeolith und die Oligomerisierung. Beim Weg über Äthanol wären es gar 5 Stufen.



Verwendete Symbole

A	-	Anteil direkt gebildeter Alkane
B	-	" " " 2-Alkene
b	$\text{mol cm}^{-3} \text{Pa}^{-1}$	Löslichkeitskoeffizient
C	$\text{mol cm}^{-3}$	Konzentration
$C_i$	-	Symbol für KW der C-Zahl i
$C_i^*$	-	" " chemisorbierte Verbindungen der C-Zahl i
D	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$E_A$	$\text{kJ mol}^{-1}$	Bruttoaktivierungsenergie
F	-	rel. Peakfläche im Gaschromatogramm
f	-	Faktoren
i	-	C-Zahl
k, k', k"	unterschiedl. Dimension	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
$k_{ad}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Adsorptionskonstante
$k_i a$	$\text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeff (Flüssigkeit) x spez. Austauschfläche
L	cm	Länge
m	g	Masse
$m_K$	g	Masse Eisen des Katalysators
$\dot{m}$	$\text{g s}^{-1}$	Massenstrom
M	$\text{g mol}^{-1}$	Molmasse
n	mol	Stoffmenge
$\dot{n}$	$\text{mol s}^{-1}$	Stoffmengenstrom
P	Pa	Druck
$P^0$	Pa	Sättigungsdampfdruck
P	-	Wachstumswahrscheinlichkeit

$\dot{q}$	$\text{mol s}^{-1}$	Stoffmengenstrom
$r$	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
RG	$\text{m}_N^3 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Raumgeschwindigkeit
$S_{C_i}$	-	C-Selektivität
$s$	cm	Ortskoordinate Katalysatorpore
$T$	K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$U$	-	Umsatzgrad
$u$	$\text{cm s}^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit
$V_R$	$\text{cm}^3$	Reaktorvolumen
$v$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Molvolumen
$x$	-	Molenbruch in der Flüssigkeit
$y$	-	" im Gas
$z$	cm	Längenkoordinate
$\alpha$	-	Reaktionsordnung 1-Alken
$\beta$	-	" $\text{H}_2$
$\gamma$	-	" CO
$\psi$	-	Porosität
$\chi$	-	Labyrinthfaktor
$\tau$	s	Verweilzeit
$\theta$	-	Bedeckungsgrad
$\rho_K$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichte des Katalysatorpellets

Indices

ax	axial
eff	effektiv
G	Reaktionsgas, Gas
h	Reaktions Nr.
i	C-Zahl
j	Verbindung: j = 0    Summe der n-KW j = 1    n-1-Alken, j = 2    n-2-Alken, j = 3    n-3-Alken, j = 4    n-Alkan, j = 5    Summe der verzw. Kohlenwasserstoffe
L	Flüssigkeit
R	Abgas nach Kondensation
St.	Standard
stat.	stationär
T	total
<sup>o</sup> hochgestellt	Reaktoreingang

Literaturverzeichnis

- 1 Falbe, J.:  
Chemierohstoffe aus Kohle, S. 219 ff  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- 2 Weitkamp, A. W.; Frye, C. G.:  
Ind. Eng. Chem. 45, 363 (1953)
- 3 Pichler, H.; Schulz, H.:  
Chem. Ing. Tech. 42, 1162 (1970)
- 4 Schulz, H.:  
BMFT-Forschungsbericht T 80-124
- 5 Kölbel, H.; Ackermann, P.:  
3rd World Petroleum Congress (Proceedings)  
IV (1951) Den Haag, Leiden  
Chem. Ing. Tech. 28, 381 (1956)
- 6 Herington, E. F. G.:  
Chem. and Ind. 65, 246 (1946)
- 7 Dean, D. R.:  
J. Chromatogra. 1, 18 (1968)
- 8 Schulz, H.; Reitemeyer, H. O.:  
Chromatographia 1, 315, 364 (1968)
- 9 Rähse, W.:  
Dissertation TU Berlin 1976
- 10 Deckwer, W.-D.; Serpemen, Y.; Ralek, M.; Schmidt, B.:  
Chem. Engng. Sci. 36, 765 (1981)  
  
Deckwer, W.-D.; Alper, E.:  
Chem.-Ing. Tech. 52, 219 (1980)  
  
Deckwer, W.-D.; Louisi, Y.; Zaidi, A.; Ralek, M.:  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 699 (1980)
- 11 Schmidt, B.; Ralek, M.; Deckwer, W.-D.:  
in Vorbereitung
- 12 Sudheimer, G.:  
Dissertation TH Darmstadt (1982)
- 13 Peter, S.; Weinert, M.:  
Z. Phys. Chem. N. F. 5, 114 (1955)
- 14 Pichler, H.; Schulz, H.; Rao, B. R.:  
Liebig's Ann. Chem. 719, 61 (1968)

- 15 Pichler, H.; Schulz, H.; Elstner, M.:  
Brennstoff Chem. 48, 32 (1967)
- 16 Dry, M. E.; Shingles, T.; Boshoff, J.:  
J. Catal. 25, 99, 104 (1972)
- 17 Vannice, M. A.:  
J. Catal. 37, 449 (1975)
- 18 Carra, S.; Forni, L.:  
Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 4, 281 (1965)
- 19 Caesar, P. D.; Brennan, J. A.; Garwood, W. E.; Ciric, J.:  
J. Catal. 56, 274 (1979)
- 20 Peter, S.; Weinert, M.:  
Z. Phys. Chem. N. F. 9, 4 (1956)
- 21 Weisz, P. B.:  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 798 (1975)
- 22 Geet, A. L. van; Adamson, A. W.:  
J. Phys. Chem. 68, 238 (1964)
- 23 Kotter, M.; Lovera, P.; Riekert, L.:  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 61 (1976)
- 24 Crank, J.:  
The Mathematics of Diffusion, Second Edition  
Oxford University Press, London 1975
- 25 Storck, H. H.; Golumbic, N.; Anderson, R. B.:  
The Fischer-Tropsch and Related Synthesis  
John Wiley and Sons Inc., New York, N. Y. 1951
- 26 Sachtler, J. W. A.; Kool, J. M.; Ponec, V.:  
J. Catal. 56, 284 (1979)
- 27 Bonzel, H. P.; Krebs, H. J.:  
Surf. Sci. 88, 269 (1979) und  
Surf. Sci. 91, 499 (1980)
- 28 Henrici-Olivé, G.; Olivé, S.:  
Angew. Chem. 88, 144 (1976)
- 29 Ritschel, M.:  
BMFT-Forschungsbericht T 80-034
- 30 Rähse, W.:  
Dissertation TU Berlin (1976)

An der Durchführung des Forschungsvorhabens waren Herr Dipl.-Ing. Eliezer Winkler und Herr Ing. (grad.) Walter David beteiligt.

Für die Förderung dieses Forschungsprojektes sei dem Bundesminister für Forschung und Technologie gedankt.

Den Mitarbeitern der Projektleitung Energieforschung der Kernforschungsanlage Jülich und Frau Heesen vom Institut für Chemische Technologie der THD sei für die organisatorische Betreuung Dank ausgesprochen.

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 26,50+ MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

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

ISSN 0340-7608

## **SATISFACTION GUARANTEED**

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

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

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

# **Reproduced by NTIS**

National Technical Information Service  
Springfield, VA 22161

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

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

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

## **About NTIS**

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

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

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

# **NTIS**

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





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

---

---