

## Abstract

Müller, Klaus:

### Fischer-Tropsch-Synthese am Katalysatorsystem Mangan-Eisen bei mittleren Synthesedrücken

Die Wirtschaftlichkeit einer nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren arbeitenden Kohleveredelungsanlage ist beim Einsatz moderner Kohlevergaser weiter zu verbessern, wenn die Umsetzung der kohlenoxidreichen Synthesegase direkt und beim Betriebsdruck des Vergasers erfolgt. Daher wurden Untersuchungen angestellt, ob das 1975 von Kölbel und Tillmetz entwickelte Katalysatorsystem Mangan-Eisen unter diesen Bedingungen ausreichend gute Syntheseigenschaften aufweist und zur Durchführung einer solchen Synthese eingesetzt werden kann.

Synthesegase mit  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnissen zwischen 1 und 1,7 wurden bei Synthesegesamtdrücken von 0,85 bis 9,4 MPa in einem Festbettreaktor mit innerem Reaktionsgaskreislauf und in einem gerührten Flüssigphasereaktor zur Umsetzung gebracht. Ein Anstieg des Druckes von 0,85 MPa auf 4 bis 5 MPa führt bei konstant gehaltener Verweilzeit des Reaktionsgases in beiden Reaktoren zu einer deutlichen Zunahme der Synthesegas-Verbrauchsgeschwindigkeit. Oberhalb von 4 bis 5 MPa bleibt die Aktivität des untersuchten Katalysators bei weiterer Erhöhung des Druckes nahezu gleich. Daraus folgt, daß der Mangan-Eisen-Katalysator für die Mitteldrucksynthese einsetzbar ist.

Die im gradientenlosen Festbettreaktor erhaltenen Geschwindigkeitsdaten werden am besten durch solche kinetische Ansätze beschrieben, bei deren Herleitung die Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid berücksichtigt wird.

## 1 Einleitung

Betrachtet man die geschichtliche Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese, so treten zwei Zeiträume hervor, in denen sich die wichtigsten und zahlreichsten Aktivitäten zur wissenschaftlichen Erforschung und technischen Realisierung dieses indirekten Kohleveredelungsverfahrens konzentrieren. Als Franz Fischer und Hans Tropsch im Jahre 1925 ihr Patent über die Herstellung flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe nahmen, hatte sich das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniak-Synthese bereits zu einer wichtigen Grundlage der anorganischen Industrie entwickelt und die Methanol-Synthese war auf dem besten Wege, die gleiche Geltung für die organische Grundstoffchemie zu erlangen. In Deutschland nährte die rasch zunehmende Motorisierung den Wunsch, die reichlich vorhandenen Kohlevorräte zur Deckung des Bedarfes an Treibstoffen heranzuziehen. Großen Auftrieb erhielt die technische Anwendung des Fischer-Tropsch-Verfahrens durch die 1933 im Zuge der Arbeitsbeschaffung beschlossenen Maßnahmen zur Selbstversorgung des Deutschen Reiches mit Mineralöl- und Treibstoffprodukten, wobei bereits die Bedeutung der Fischer-Tropsch-Produkte für die Rohstoffversorgung der Petrochemie erkannt wurde. Bis 1945 wurden im damaligen Reichsgebiet neun Fischer-Tropsch-Anlagen mit einer Gesamtkapazität an Primärprodukten von etwa 600 000 t/a in Betrieb genommen <1,2>.

Obwohl es nach dem Kriege in mehreren Ländern zunächst beträchtliche Anstrengungen zur industriellen Anwendung der Fischer-Tropsch-Synthese gegeben hatte, fand in den fünfziger Jahren sowohl auf den Energie- als auch den Rohstoffmärkten eine Substitution der Kohle durch billiges Erdöl und Erdgas statt. In den folgenden Jahren wurden auf

Grund schlechter wirtschaftlicher Aussichten der Kohlechemie nur noch in wenigen Hochschul-Instituten oder Industrielaboratorien wissenschaftliche Untersuchungen über die Fischer-Tropsch-Synthese durchgeführt. Die starke Expansion der westlichen Chemie- und Petroindustrie in den fünfziger und sechziger Jahren stützte sich dagegen fast ausschließlich auf Erdöl als Rohstoff, wodurch besonders die Staaten West-Europas und die USA in große Abhängigkeit vom Export-Verhalten der damaligen Öl-Monopolländer des mittleren Ostens gerieten.

Eine Ausnahme bildete die Entwicklung in der Republik Südafrika, wo die politischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen den Bau einer Fischer-Tropsch-Anlage und die Nutzung der vorhandenen großen Kohlevorräte nahelegten (Kapazität Sasol 1 ca. 260 000 t/a Fischer-Tropsch-Produkte <3>).

Die vermeintliche Ruhe auf den Energie- und Rohstoffmärkten währte bis in den Herbst 1973, als mehrere Hauptförderländer ihre Ölausfuhren drosselten und es zu einem drastischen Preisanstieg des Erdöls kam. In Ländern mit hohen Ölimporten, wie der Bundesrepublik Deutschland, führte diese künstlich hervorgerufene Ölkrise zu einer Rückbesinnung auf die Kohle als Chemierohstoff und Energielieferant und zu einem Aufleben der Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der Kohleveredelung. Erste Ergebnisse dieser Bemühungen werden heute sowohl bei der direkten als auch bei der indirekten Kohleveredelung sichtbar. Für die Fischer-Tropsch-Synthese scheint besonders die Entwicklung einer neuen Generation von Kohlevergasern bedeutungsvoll zu sein, da etwa 70 % der gesamten Produktionskosten für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle in der Vergasungsstufe entstehen <4>.

Die sogenannten Kohlevergaser der zweiten Generation zeichnen sich vor den herkömmlichen Verfahren durch höhere energetische Effizienz und gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeuten aus <5>. Da die Synthesegase bereits unter Druck erzeugt werden, kann in den nachfolgenden Reinigungs- und Syntheseverfahren auf eine zusätzliche Kompression verzichtet werden, wodurch im Vergleich zu Anlagen, die mit Normaldruckvergasern ausgerüstet sind, Investitions- und Betriebskosten eingespart werden.

Eine zusätzliche Kostensenkung könnte erreicht werden, wenn es gelingt, durch eine Anhebung des Synthesedruckes die spezifische Leistung des Fischer-Tropsch-Reaktors zu verbessern und die Investitionskosten zu reduzieren. Auf der Kostenseite müßte dabei lediglich der relativ kleine Aufwand für die Kompression des zur Vergasung erforderlichen Sauerstoffes berücksichtigt werden.

Bei der Erstellung eines Verfahrenskonzeptes ist allerdings zu beachten, daß die an alten und neuen Kohlevergasern erhaltenen Synthesegase starke Unterschiede bezüglich ihrer Zusammensetzung aufweisen. Die mit der neuen Vergasungstechnologie erzeugten Synthesegase sind durch ein hohes  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis ( $\text{CO}/\text{H}_2 > 1$ ) gekennzeichnet und rufen daher bei der direkten Umsetzung an klassischen Eisenkatalysatoren (Abb. 1a) eine rasche Desaktivierung durch Kohlenstoffabscheidungen hervor. Insbesondere bei der Festbettsynthese muß der Wasserstoffanteil des Synthesegases daher in einer Konvertierungsstufe, die dem Fischer-Tropsch-Reaktor vorgeschaltet ist (Abb. 1b), stark angehoben werden. Diese Erweiterung des Prozesses verursacht allerdings zusätzliche Kosten und kann sich ungünstig auf das Produktspektrum auswirken.

Die direkte Syntheseführung läßt sich nur realisieren, wenn ein Fischer-Tropsch-Katalysator gefunden wird, dessen

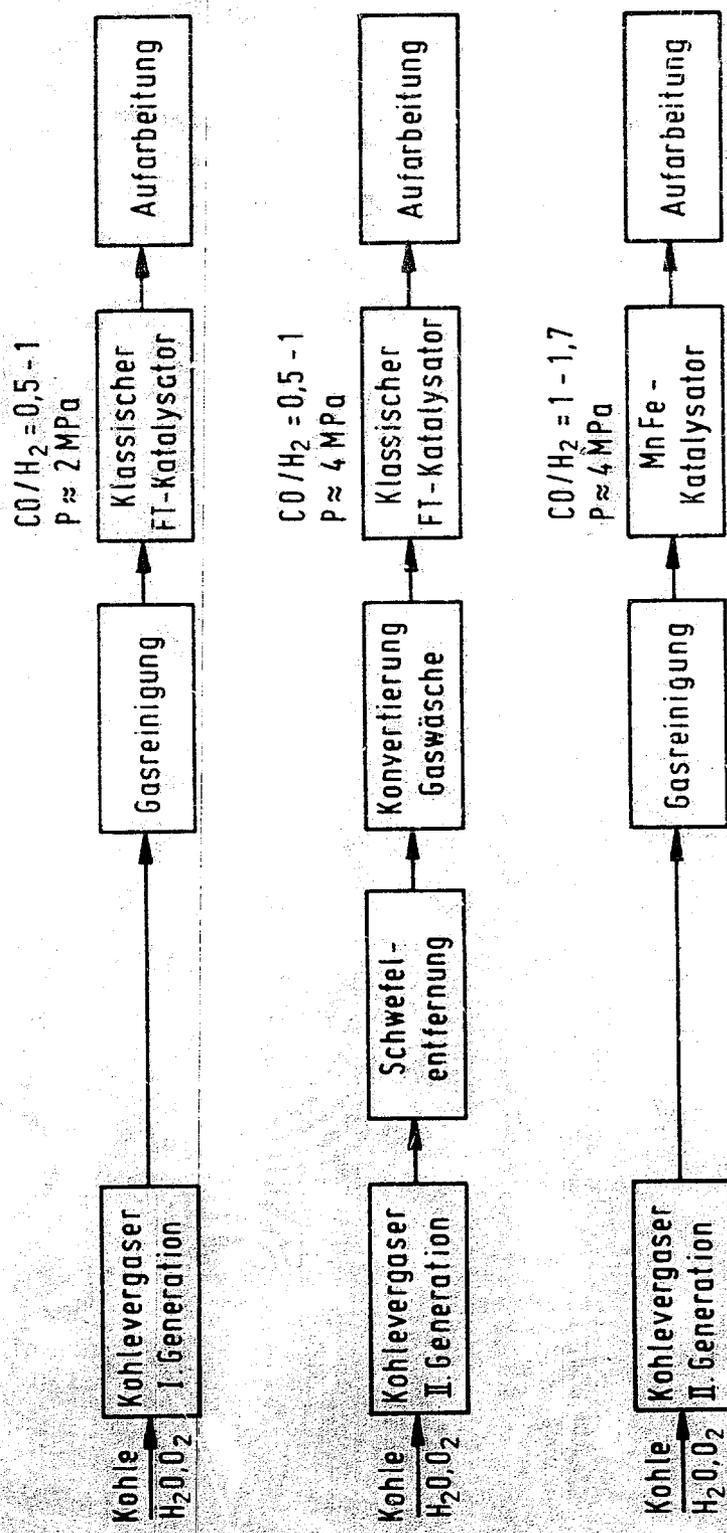


Abb. 1a-c. Verfahrenskonzepte für die Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese.

Syntheseverhalten bei der Umsetzung kohlenoxidreicher Synthesegase im Mitteldruckbereich ausreichend stabil ist. Diese Anforderung könnte ein 1975 von Kölbel und Tillmetz entwickeltes Katalysatorsystem erfüllen, daß im wesentlichen auf den Metallen Mangan und Eisen beruht und an dem bei höheren Synthesetemperaturen überwiegend kurzkettige Olefine erhalten werden. Nach den bisher zumeist im Niederdruckbereich bis 2 MPa gesammelten Erfahrungen ist die Verkokungstendenz dieses Kontaktes auch bei der Umsetzung kohlenmonoxidreicher Synthesegase sehr gering. Bleibt diese Eigenschaft auch bei höheren Synthesedrücken bestehen, dann läßt sich das Synthesegas eines modernen Kohlevergasers nach Abtrennung von Verunreinigungen und Katalysatorgiften direkt zur Umsetzung bringen (Abb. 1c), ohne daß eine zusätzliche Konvertierungsstufe die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens herabsetzt <6>.

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird ein Teil der primär entstehenden Alkene in sekundären Hydrierreaktionen zu Alkanen umgesetzt. Bei Verringerung der Wasserstoffkonzentration des Synthesegases ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion abläuft, sinkt und der Produktanteil der wirtschaftlich besonders interessanten Alkene zunimmt.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, grundlegende Ausgangsdaten für die technisch-wirtschaftliche Optimierung eines Fischer-Tropsch-Reaktors zu erarbeiten, der mit kohlenoxidreichen und hochkomprimierten Synthesegasen moderner Kohlevergaser gespeist wird, und so die Wirtschaftlichkeit der Synthese zu verbessern. Es hat zwar heute den Anschein, daß man wiederum spontan alle Projekte zum Einsatz der Kohle als Chemierohstoff aufgegeben hat, weil sich erneut die Rohstoff- und Energiemärkte zugunsten des Erdöls gewandelt haben. Nicht nur mit Blick auf die Versorgungs-

sicherheit in der Zukunft wäre es jedoch falsch, den schon einmal gemachten Fehler zu wiederholen und sich völlig von der Kohle abzuwenden. Die Hoffnung, daß fortgesetzte Forschung auf dem Gebiete der Kohleveredelung auch in anderen Zweigen der technischen Chemie innovative Entwicklungen ermöglicht, sollte zur Fortführung der bestehenden Aktivitäten anregen.

## 2 Literaturübersicht

Die Zahl der Veröffentlichungen, die sich auf vielfältige Weise mit Fragen der technischen Durchführung oder mit den physikalisch-chemischen Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese beschäftigen, ist außerordentlich groß. Der Umfang der folgenden Literaturübersicht wird deshalb eingegrenzt auf Themen, die einen direkten Bezug zur Problemstellung dieser Arbeit aufweisen. In den einzelnen Kapiteln werden Literaturstellen mit erweiterter Darstellung der behandelten Themen angegeben. Mehrere Artikel und Monographien gehen auf die historische Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese ein und enthalten allgemeine Literaturzusammenstellungen <1-3,7-10>.

### 2.1 Stöchiometrie

Bei der Umsetzung von Synthesegas an Fischer-Tropsch-Katalysatoren entstehen als Hauptprodukte Olefine und Paraffine mit überwiegend geradkettigem Molekülaufbau. Verzweigte und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe werden unter normalen Synthesebedingungen nur mit kleinen Ausbeuten erhalten <10>. Die Bildung der organischen Produkte vollzieht sich in einem komplexen System von Folge- und Parallelreaktionen, auf das im einzelnen weiter unten eingegangen wird. Die Bruttogleichung dieser Reaktionen lautet:



Das mittlere H/C-Verhältnis  $n$  in den Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese liegt zwischen 2 (Alkene mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) und 4 (Methan).

Bei Verwendung von Eisen als Katalysator kann das gebildete Wasser zum Teil oder vollständig nach der Wassergasreaktion gespalten werden <3>.



Die Disproportionierung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und elementarem Kohlenstoff nach dem Boudouard-Gleichgewicht führt zur Desaktivierung der Katalysatoren.



Insbesondere bei der Umsetzung kohlenoxidreicher Synthesegase und bei hohen Synthesetemperaturen bilden sich nach dieser Reaktion schnell Kohlenstoffabscheidungen im Reaktionsraum <1>.

Mit Hilfe der stöchiometrischen Bruttoformeln können die theoretisch erzielbaren Ausbeuten der einzelnen Syntheseprodukte berechnet werden. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen beträgt  $0,2085 \text{ kg/m}^3$  Synthesegas, wenn die Reaktanden Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, wie sie in der Synthese verbraucht werden. Jede Abweichung des Angebotsverhältnisses vom Verbrauchsverhältnis führt zu einer Minderung der Ausbeute <3>.

## 2.2 Technische Syntheseverfahren

### 2.2.1 Gasphasensynthese mit fest angeordnetem oder bewegtem Katalysator

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese werden etwa 25 % der Verbrennungswärme des eingesetzten Synthesegases als Reaktionswärme frei. Wird diese Reaktionswärme nicht in kontrollierter Weise abgeführt, bilden sich im Reaktionssystem beträchtliche Übertemperaturen aus. Die Folge ist bei höheren Synthesetemperaturen eine beschleunigte Desaktivierung des Katalysators durch Abscheidung von Kohlenstoff und eine verstärkte Bildungsgeschwindigkeit des unerwünschten Methans <2,11,12>.

Die ersten Reaktoren, die im großtechnischen Maßstab für die Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt wurden, waren wassergekühlte Lamellenöfen. Die Umsetzung fand bei Normaldruck an Kobalt-Katalysatoren statt <2,9>. Da die Normaldruck-Synthese sowohl in technischer als auch wirtschaftlicher Hinsicht nicht befriedigte, ging man zu höheren Synthesedrücken und anderen Reaktor-Bauformen über <3>.

Während des zweiten Weltkrieges errichtete Lurgi im Ferngaswerk Böhlen eine großtechnische Versuchsanlage für die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren <2>. Hauptaufgabe dieser Anlage war es, die Konzentration des giftigen Kohlenmonoxides im Ferngas (36 000 m<sup>3</sup> pro Tag) zu verringern. Die zu diesem Zweck eingesetzten Reaktoren bestanden aus einem liegenden Druckbehälter mit einem ausfahrbaren Röhrensystem, das mit Wärmeleitblechen versehen war. Das Ferngas stand unter einem Druck von 1,7 MPa.

Um eine Weiterentwicklung der damals installierten Reaktoren handelt es sich bei den 1956 in Sasolburg, Republik Südafrika, erfolgreich in Betrieb genommenen Hochlast-Syntheseeöfen der Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi (ARGE). Die ebenfalls mit einem Eisen-Fällungskatalysator gefüllten und heute noch arbeitenden Rohrbündelreaktoren werden bei einer relativ niedrigen Synthesetemperatur von 508 K und einem Synthesedruck von etwa 2,5 MPa in erster Linie zu Erzeugung längerkettiger Paraffine und Wachse eingesetzt <13>. Wie aus den Selektivitätsangaben in Tab. 1 hervorgeht, hängt das Produktspektrum von der Laufzeit des Katalysators ab. Mit zunehmender Laufzeit nimmt der Anteil der langkettigen Kohlenwasserstoffe zugunsten der leichten Kohlenwasserstoffe ab <1>.

Tab. 1. Abhängigkeit der am ARGE-Festbettreaktor erhaltenen Produktzusammensetzung von der Katalysator-Laufzeit <1>, Angaben in Vol.-%.

	durchschnittl. Laufzeit (Tage)	
	120	50
Festparaffine	18	40
Heißkondensat	16	15
Kalkkondensat	35	27
leichte KW	31	18
zusammen	100	100

Mit dem Ziel, die Reaktorleistung anzuheben, wurden nach dem zweiten Weltkriege in den USA Syntheseverfahren mit bewegtem Katalysator entwickelt und auch im großtechnischen Maßstab eingesetzt <14,15>. Bleibende Bedeutung hat lediglich das Synthol-Flugstaubverfahren erlangt, bei dem ein staubförmiger Eisen-Schmelzkatalysator bei Temperaturen zwischen 573 und 623 K und Drücken zwischen 1 und 3 MPa zusammen mit dem Synthesegas durch einen Reaktor großer Bauhöhe geführt wird <16>. Bedingt durch die hohen Synthesetemperaturen entstehen bevorzugt gasförmige und leichtsiedende Kohlenwasserstoffe.

Industrielle Anwendung findet die Fischer-Tropsch-Synthese heute nur in der Republik Südafrika. Im Werk Sasol 1 werden ARGE-Festbettreaktoren und Synthol-Flugstaubreaktoren angewendet. Nur nach dem Flugstaubverfahren arbeiten die Reaktoren in den Werken Sasol 2 und Sasol 3 <13,16,17>.

#### 2.2.2 Flüssigphaseverfahren

Bereits bei der Entwicklung der Normaldrucksynthese führte Franz Fischer Messungen an in Öl aufgeschlämmten Kobaltkatalysatoren durch <18,19>. Eine erfolgreiche Übertragung des Flüssigphaseverfahrens in den technischen Maßstab gelang aber erst im Jahre 1953 in einer Demonstrationsanlage, die durch die Heinrich Koppers GmbH errichtet und gemeinsam mit der Rheinpreussen AG betrieben wurde <20>. Kölbel und Ackermann setzten in der Anlage einen Blasensäulenreaktor mit suspendiertem Katalysator ein, der von unten über ein Düsensystem begast und mit Hilfe eingehängter Wärmeübertragungsrohre aufgeheizt und gekühlt werden konnte. Die flüssige Phase bestand aus den bei der Synthese gebildeten langkettigen und schwerflüchtigen Wachsen. Für die Herstellung niedermolekularer Produkte

wurde eine mittlere Reaktionstemperatur von 549 K und ein Druck von 1,2 MPa eingestellt.

Im Vergleich zu Reaktoren, bei denen der Wärmetransport über die Gasphase erfolgt, ist die Einstellung der Synthesetemperatur am Blasensäulenreaktor infolge der hohen Wärmekapazität und guten Wärmeleitfähigkeit der Flüssigphase wesentlich erleichtert. Die Vermischung des Reaktorinhaltes erfolgt in ausreichender Weise durch das Synthesegas, so daß keine zusätzlichen Rührorgane notwendig sind, um den isothermen Betriebszustand des Reaktors aufrechtzuerhalten. Infolge des guten Temperaturausgleiches spielt die Bildung von elementarem Kohlenstoff nach der Boudouard-Reaktion nur eine untergeordnete Rolle. Entstehender Kohlenstoff wird zum größten Teil in der Flüssigphase suspendiert, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Katalysatoraktivität kommt <3>. Der Blasensäulenreaktor ist einfach aufgebaut und verursacht im Vergleich zu anderen Reaktortypen nur geringe Investitionskosten <20>.

Mit der Renaissance der Fischer-Tropsch-Synthese wurde auch das Interesse am Flüssigphaseverfahren wiedererweckt. Insbesondere dessen Eignung zur direkten Umsetzung von Synthesegasen mit hohem Kohlenmonoxidgehalt <21-23> hat durch die Entwicklung einer neuen Kohlevergaser- generation <24-28> an Bedeutung gewonnen.

Eine Reihe von aktuellen Untersuchungen beschäftigen sich mit der Eignung des Blasensäulenreaktors zur Durchführung modifizierter Fischer-Tropsch-Synthesen. Beispiele sind die Synthese von Super-Benzin oder aromatischen Chemierohstoffen in einstufiger <29-32> oder zweistufiger <33> Reaktionsführung sowie die Umsetzung von stark kohlenmonoxidreichen Synthesegasen und Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen <4,34>.

### 2.3 Mechanismus der Kohlenwasserstoffbildung

Grundinformationen über den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion werden durch folgende experimentelle und theoretisch-analytische Methoden erhalten:

- a) Analyse des Produktspektrums
  - im stationären Zustand
  - im nichtstationären Zustand
- b) Analyse des Produktspektrums bei Einsatz von Isotopen
- c) Untersuchungen zur Reaktionskinetik
- d) Oberflächenspektroskopische Methoden
- e) Betrachtung chemischer Analogien, z.B. bei der Bildung von Metallorganyle

Durch den Einsatz moderner physikalischer Meßverfahren, wie ESCA, SIMS u.a., ist es in den letzten Jahren gelungen, an der Oberfläche von Fischer-Tropsch-Katalysatoren sorbierte Moleküle zu charakterisieren. Trotz dieser Erfolge gibt es bis heute keinen einheitlich akzeptierten Mechanismus für den Aufbau der Kohlenwasserstoffe. Das katalytisch wirkende System an der Katalysatoroberfläche bildet sich erst in Gegenwart des Synthesegases aus und befindet sich in einem "dynamisch-stationären" Zustand, der in erheblichem Maße von den Partialdrücken der Edukte und Reaktanden, von der Synthesetemperatur und dem Gesamtdruck abhängt <1>. Da die Arbeitsbedingungen, denen die Katalysatoren bei den unterschiedlichen Meßmethoden unterworfen werden, zumeist

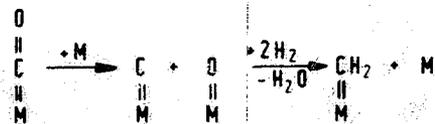
weit außerhalb der Grenzen technischer Synthesebedingungen liegen, haben die so gewonnenen Resultate nur begrenzte Aussagekraft.

Rofer-Depoorter führt in einem Artikel etwa 50 Elementarreaktionen auf, für deren Beteiligung an der Kohlenwasserstoffbildung es mehr oder weniger fundierte Hinweise gibt (35). Die am häufigsten in der Literatur diskutierte Vorschläge für den Reaktionsablauf bei der Fischer-Tropsch-Synthese werden im folgenden dargestellt.

### 2.3.1 Carbid-Mechanismus

Fischer und Tropsch waren die ersten, die annahmen, daß die Kohlenwasserstoffsynthese über reaktive Metallcarbide verläuft <36>. Diese Überlegung, der man längere Zeit eher ablehnend gegenüberstand <37,38>, zieht heute gewisse Aufmerksamkeit auf sich <39>. So soll an der Katalysatoroberfläche durch Dissoziation von Kohlenmonoxid eine reaktive Verbindung oder Anlagerung von Kohlenstoff gebildet werden. In nachfolgenden Hydrierschritten entstehen dann Methylgruppen, die entweder zu Methan reagieren oder unter Bildung von Kohlenwasserstoffketten polymerisieren.

Kettenstart:



Kettenwachstum:

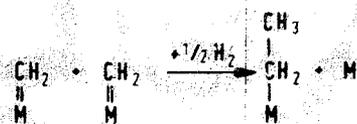


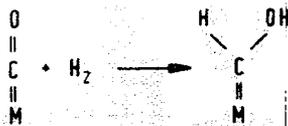
Abb. 2. Carbid-Mechanismus.

Das Wachstum der Alkylgruppen kann entweder durch  $\beta$ -H-Abspaltung oder H-Addition abgebrochen werden. Während bei der Addition eines Wasserstoffatoms ein gesättigter Kohlenwasserstoff entsteht, wird bei der  $\beta$ -H-Abspaltung ein Alken mit endständiger Doppelbindung desorbiert.

### 2.3.2 Enol-Komplex-Mechanismus

Anderson diskutiert die Argumente, die für oder gegen die Richtigkeit des Carbid-Mechanismus sprechen <10>. Als Primärkomplex schlug er ein Molekül mit der Struktur eines Carbens vor <7,8>. Die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome erfolgt durch Wasserabspaltung in einer Kondensationsreaktion. Ein Kettenwachstumsschritt endet mit der Hydrierung der an zwei benachbarte Metallatome gebundenen Zwischenverbindung unter Ausbildung eines Moleküls mit Hydroxycarben-Struktur. Das Kettenwachstum bricht ab, wenn dieser Komplex als Aldehyd desorbiert oder unter Bildung von 1-Alkenen gespalten wird. Alkohole und Paraffine entstehen durch Hydrierung der Primär-Produkte in Folge-reaktionen.

Kettenstart:



Kettenwachstum:

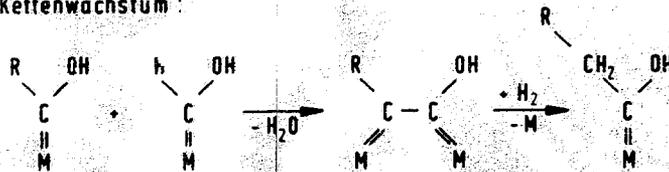
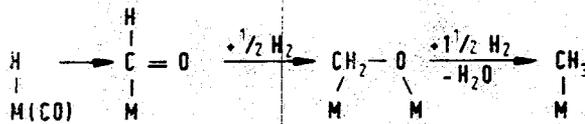


Abb. 3. Enol-Komplex-Mechanismus.

### 2.3.3 Insertionsmechanismus

Der Insertionsmechanismus wurde von Pichler und Schulz auf der Grundlage von Beobachtungen im Bereich der metallorganischen Chemie hergeleitet <40,41>. Im hypothetischen Primärkomplex ist ein Wasserstoffatom an ein Metallzentrum gebunden, das mit mehreren Kohlenmonoxidmolekülen eine carbonylähnliche Struktur aufgebaut hat. Nach Einschub einer der Kohlenmonoxidgruppen in die Bindung zwischen dem Metall- und dem Wasserstoffatom entsteht durch Umlagerungsreaktionen ein Komplex, der über das Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom an zwei benachbarte Katalysatorzentren gebunden ist. In den folgenden Hydrierreaktionen bilden sich die Vorläufer von Alkoholen, Olefinen und Paraffinen. Das Kettenwachstum wird durch Einschub einer Kohlenmonoxid-Gruppe in die Bindung zwischen einem Methylrest und einem Metallatom eingeleitet.

Kettenstart:



Kettenwachstum:

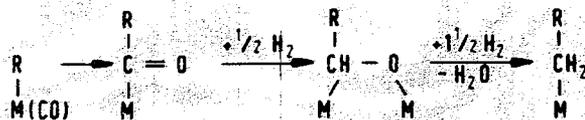


Abb. 4. Insertionsmechanismus.

#### 2.3.4 Produktbildung über simultan ablaufende Mechanismen

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen läuft bei der Fischer-Tropsch-Synthese nur an einem Bruchteil der freien Katalysatoroberfläche ab (sog. Taylor-Fraktion). So konnte gezeigt werden <42>, daß lediglich 0,6 und 1,1 % der Oberflächen von Kobalt- und Nickel-Katalysatoren im stationären Zustand mit Vorläufern von  $C_{3+}$ -Kohlenwasserstoffen bedeckt sind. Da die Oberfläche eines technischen Katalysators in Bezug auf deren Wechselwirkungen mit sorbierten Molekülen somit nicht homogen ist, sind Zweifel an der Annahme angebracht, daß die Kohlenwasserstoffbildung nach einem einzigen Mechanismus verläuft. Es werden wahrscheinlich mehrere Reaktionswege gleichzeitig beschritten, wobei die Bedeutung der einzelnen Reaktionsmöglichkeiten für die Zusammensetzung der Syntheseprodukte von den Reaktionsbedingungen und den Eigenschaften des verwendeten Katalysators abhängt.

#### 2.4 Reaktionskinetik

Die Geschwindigkeit, mit der bei der Fischer-Tropsch-Synthese Stoffe gebildet und umgesetzt werden, läßt sich mit Hilfe einer Geschwindigkeitsgleichung aus den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer berechnen.

$$r=f(\text{Konstante } k, \text{ Konstanten } K_i \text{ und Konzentrationen } c_j) \quad (4)$$

In dieser Beziehung ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes der Gesamtreaktion. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten läßt sich zumeist mit ausreichender Genauigkeit durch das

Arrhenius-Gesetz beschreiben.  $K_i$  steht für die Gleichgewichtskonstante eines schnell ablaufenden Teilschrittes (Reaktion, Sorption oder Desorption), die dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt vor- oder nachgelagert ist. Bei Gasreaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  als Funktion der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer  $P_j$  angegeben werden. Hougen und Watson geben einen Formalismus zur Ableitung derartiger Geschwindigkeitsgleichungen an <43,44>.

Das Hauptproblem bei der Fischer-Tropsch-Synthese ist, daß weder der tatsächliche Reaktionsverlauf noch die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sicher bestimmt sind. Leider ist es auch nicht möglich, durch Auswertung kinetischer Meßdaten eindeutig auf einen Mechanismus zu schließen, da mehrere Reaktionswege bei der Ableitung mit Langmuir-Adsorptionsisothermen identische Zeitgesetze ergeben <39>.

Bei Betrachtung der aus kinetischen Messungen abgeleiteten Zeitgesetze fällt auf, daß deren Form im Unterschied zu einfacheren Reaktionen offensichtlich in erheblichem Umfang von den Synthesebedingungen und dem verwendeten Katalysator abhängt. Die im folgenden angegebenen kinetischen Ansätze sind für Katalysatoren aufgestellt worden, die Eisen als katalytisch aktive Komponente enthalten. Bei Berücksichtigung weiterer Katalysatormetalle wie Kobalt und Nickel würde sich die Zahl der voneinander abweichenden Zeitgesetze noch beträchtlich erweitern.

Der Stofftransport innerhalb des Katalysators erfolgt bei der Fischer-Tropsch-Synthese durch Poren, die mit flüssigen und vermutlich siedenden Produkten gefüllt sind. Es wird angenommen, daß sich innerhalb des Katalysators

Konzentrationsprofile der beteiligten Stoffe und unterschiedlich aktive Zonen ausbilden können, wenn die Geschwindigkeit des Stofftransportes langsamer als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist <45>. Gantz untersuchte die Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese an gesinterten Mangan-Eisen-Katalysatoren und fand eine scheinbare Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportprozesse <46>.

Die genannten Phänomene sind im Falle einer komplizierten Reaktion wie der Fischer-Tropsch-Synthese nur schwer analytisch zu beschreiben und erschweren insbesondere bei der Reaktionsführung in Schüttschichten die Übertragung der in Labor- oder Technikumsreaktoren gemessenen reaktionstechnischen Parameter auf einen Reaktor von industrieller Größe. Um diese Probleme zu umgehen, ist es sinnvoll, den Katalysator in allen Stufen der Maßstabsvergrößerung mit der selben Geometrie und Größe einzusetzen <47>.

#### 2.4.1. Kinetik der Umsetzungsreaktion

Der Einfluß der Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktanden Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurde von Brötz und Rottig <48> sowie von Tram <49> untersucht. Die bei Zugabe von Wasserdampf und Kohlendioxid zum Synthesegas gemessenen Kohlenmonoxid-Umsetzungsgeschwindigkeiten konnten durch eine halbempirische Formel wiedergegeben werden.

$$r_{CO} = k \frac{P_{H_2}^m}{P_{CO}} \frac{1}{1 + K \left( \frac{P_{CO_2} + P_{H_2O}}{P_{CO} + P_{H_2}} \right)^n} \quad (5)$$

Der Exponent  $m$  hängt vom Katalysator ab und liegt zwischen 1 und 2. Die Größe  $n$  kann Werte zwischen 4 und 7 annehmen, je nachdem ob bei der Reaktion hauptsächlich Wasser oder Kohlendioxid gebildet wird.

Für den Kondensationsmechanismus leiteten Anderson, Karn und Schultz im Jahre 1964 einen halbempirischen Geschwindigkeitsausdruck ab <45>. Sie nahmen dabei an, daß die Reaktion der an der Katalysatoroberfläche chemisorbierten Edukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend ist.

$$r_{\text{CO}+\text{H}_2} = k_1 \cdot P_{\text{H}_2}^{0,6} \cdot P_{\text{CO}}^{0,4} - k_2 \cdot r_{\text{CO}+\text{H}_2}^{0,5} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Bildungsreaktion enolischer Oberflächenmoleküle aus chemisorbierten Kohlenmonoxidmolekülen und freien Wasserstoffmolekülen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist, gilt folgende Beziehung für die Synthesegas-Verbrauchsgeschwindigkeit <8,50>:

$$r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + K \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

Deckwer und Mitarbeiter leiteten für die Enoltheorie einen Geschwindigkeitsausdruck ab und berücksichtigten dabei neben den Adsorptionsgleichgewichten für Wasser und Kohlenmonoxid auch die Adsorption von Kohlendioxid <51>.

Mit der Beziehung

$$r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k \cdot C_{\text{H}_2}}{1 + K_1 \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}}} + K_2 \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}}}} \quad (8)$$

konnten die in einem Suspensionsreaktor an unterschiedlichen Eisenkatalysatoren <51> und an einem Mangan-Eisen-Katalysator <52> bei Gesamtdrücken bis 5 MPa gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten gut wiedergegeben werden.

Für den Insertionsmechanismus <40,41> und den Carbidmechanismus werden Zeitgesetze erhalten, die in ihrer Grundstruktur

$$r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + K \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (9)$$

übereinstimmen <51,53>. Huff und Satterfield empfehlen die Anwendung dieser Korrelation für die Dimensionierung von Suspensionsreaktoren, in denen die Synthese bei technischen Umsätzen betrieben wird <53>.

Die mit der Fischer-Tropsch-Synthese verwandte Kölbel-Engelhardt-Synthese wurde von Kölbel und Hammer untersucht <54,55>. Für die Kohlenmonoxid-Verbrauchsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserdampf geben sie folgendes Zeitgesetz an:

$$r_{\text{CO}} = k_1 \cdot P_{\text{H}_2}^{1,5} \cdot P_{\text{CO}}^{0,2} + k_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \cdot P_{\text{CO}}^{0,5} \quad (10)$$

Von mehreren Autoren wird bestätigt, daß die Synthesegas-Verbrauchsgeschwindigkeit nur vom Wasserstoff-Partialdruck abhängt <56-59>, wenn die Konzentrationen der Syntheseprodukte Wasser und Kohlendioxid klein sind. Diese Voraussetzung ist bei der Syntheseführung in Festbettreaktoren jedoch nur bei differentieller Fahrweise erfüllt <59>.

$$r_{\text{CO+H}_2} = k \cdot p_{\text{H}_2} \quad (11)$$

In Tabelle 2 sind die Versuchsbedingungen, unter denen die kinetischen Ausgangsdaten zur Herleitung dieser Zeitgesetze gewonnen wurden, näher charakterisiert. Ferner wird eine Übersicht der gemessenen Aktivierungsenergien gegeben.

Tab. 2. Geschwindigkeitsansätze für die Fischer-Tropsch-Synthese an Eisenkatalysatoren.

Katalysatorsystem	Geschwindigkeitsansatz	Aktiv.-Energie $E_a$ [kJ/mol]	Reaktor	Untersuchungsbereich $P$ [MPa] $T$ [K]	Autoren Bemerkungen
Promotierter Fällungskatalysator	$r_{CO} = k \cdot \frac{P_{H_2}^m}{P_{CO}}$ $\frac{1}{1 + K \left[ \frac{P_{CO_2} + P_{H_2O}}{P_{CO} + P_{H_2}} \right]^n}$		Festbett	493-511	<48,49> 15m ≤ 2,4sn ≤ 7
Ammoniak-Synthesekatalysator	$r_{CO+H_2} = k_1 \cdot P_{H_2}^{0,6} \cdot P_{CO}^{0,4}$ $k_2 r_{CO+H_2} = P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{H_2O}^{0,5}$	85 (k <sub>1</sub> ) 77 (k <sub>2</sub> )	Festbett	2,14 498-513	<45> Katalysator wurde nitriert
Promotierter Schmelzkatalysator	$r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + K \cdot P_{H_2O}}$	25 (k)	Flugstaub		<8,50> Ansatz vereinfacht sich bei kleinen Umsätzen zu $r = k \cdot P_{H_2}$
Promotierter Fällungskatalysator		63 (k)	Festbett		

Tab. 2. (Fortsetzung)

Katalysatorsystem	Geschwindigkeitsansatz	Aktiv.- Energie $E_a$ [kJ/mol]	Reaktor	Untersuchungsbereich P [MPa]	Untersuchungsbereich T [K]	Autoren Bemerkungen
Promotierter Schmelzkatalysator	$r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}}{P_{H_2O} \cdot k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}$	83	Suspension	0,45-0,15	505-536	<51,53>
Mangan-Eisen-Sin- terkatalysator	$r_{CO} = \frac{k \cdot P_{H_2}}{(1+K_1 \cdot P_{H_2} + K_2 \cdot P_{CO})^m}$	132 (k)	Festbett (gradienten- tenlos)	1,0-2,0	520-566	<46>
Fällungskatalysa- tor	$r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot C_{H_2}}{1+K_1 \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} + K_2 \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}}$	89 (k)	Suspension	bis 1,5	493-553	<51>
Ammoniak-Synthese- katalysator		81 (k)	Suspension	bis 5,5	483-543	<51>
Mangan-Eisen-Fäl- lungskatalysator		73 (k) -57 (K <sub>1</sub> ) 37 (K <sub>2</sub> )	Suspension	1-5,0	533-583	<52>
Promotierter Fäl- lungskatalysator	$r_{CO} = k_1 \cdot P_{H_2}^{1,5} \cdot P_{CO}^{0,2} + k_2 \cdot P_{H_2O}^{1,5} \cdot P_{CO}^{0,5}$		Festbett	0,7-2,3	513-543	<54,55> Reaktanden H <sub>2</sub> O+CO